

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 186**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07812293 .4**

96 Fecha de presentación: **25.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2032643**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Composiciones y procedimientos para compuestos poliméricos**

30 Prioridad:
26.06.2006 US 805821 P
20.06.2007 US 945150 P
21.06.2007 US 766355

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2012

73 Titular/es:
SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.
PLASTICSLAAN 1
4612 PX BERGEN OP ZOOM, NL

72 Inventor/es:
CHAN, Kwok Pong;
ODLE, Roy Ray;
MULLEN, Tara J.;
WHITE, James Mitchell y
HAGBERG, Erik

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 388 186 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

Composiciones y procedimientos para compuestos poliméricos.

Antecedentes

5 La presente invención se refiere a composiciones de sales orgánicas útiles en la preparación de composiciones de arcilla orgánica, de composiciones de compuestos poliméricos de arcilla orgánica y a los procedimientos para la preparación de nanocompuestos poliméricos.

10 Las arcillas orgánicas sirven como aditivos útiles en la preparación de composiciones de polímeros que poseen propiedades físicas mejoradas con respecto a los materiales poliméricos sin relleno y con respecto a las composiciones de compuestos poliméricos que se componen de arcillas inorgánicas. Las arcillas orgánicas se suelen preparar sustituyendo los cationes inorgánicos presentes en las galerías entre las capas de silicato de una arcilla inorgánica típica con cationes orgánicos. Una ventaja principal de las composiciones de arcilla orgánica es que cuando se combinan en una composición polimérica se observa que la arcilla orgánica se exfolia e interactúa con la matriz del polímero en un grado mayor que en el caso de una composición correspondiente con una arcilla puramente inorgánica. La presencia de grupos funcionales orgánicos entre las capas de inorgánicas de silicato presentes en la arcilla orgánica esponja la arcilla orgánica, es decir, aumenta el espaciado d en la arcilla orgánica en relación con el espaciado d en la arcilla inorgánica correspondiente, y aumenta la tendencia de la arcilla orgánica a exfoliarse cuando se somete a fuerzas de cizallamiento dentro de una matriz polimérica. En algunos casos la exfoliación tiene lugar de forma tan completa que produce una composición polimérica que comprende capas de silicatos muy dispersas, y la composición polimérica que contiene arcilla orgánica se denomina nanocompuesto.

20 A pesar de los impresionantes avances en este campo durante la última década, las composiciones de arcilla orgánica mejoradas se siguen buscando activamente y son muy apreciadas cuando se descubren. Una carencia en muchas arcillas orgánicas es la inestabilidad térmica del catión o cationes orgánicos presentes, que la(s) hace(n) inadecuada(s) en aplicaciones en las que la composición polímero-arcilla orgánica debe procesarse a alta temperatura, como es el caso en las composiciones poliméricas que contienen arcilla orgánica compuestas por polímeros de "alto poder calorífico" como polieterimida. Otra carencia de muchas composiciones conocidas de arcilla orgánica es que las composiciones de arcilla orgánica pueden interactuar desfavorablemente con la matriz polimérica cuando la composición de arcilla orgánica se dispersa en una matriz polimérica y puede producir un rendimiento insignificante de la composición polimérica que contiene arcilla orgánica. Por ejemplo, cuando el catión orgánico es un catión de amonio primario y la matriz polimérica es sensible a los grupos amino, la degradación de la matriz polimérica puede producirse durante el mezclado por fusión, por ejemplo, de la matriz polimérica con la composición de arcilla orgánica.

Por lo tanto, existe gran interés en el desarrollo de composiciones de arcilla orgánica ambas que sean tanto térmicamente estables como que interactúen favorablemente con la matriz polimérica orgánica en composiciones poliméricas que contienen arcilla. La presente invención estudia estos y otros desafíos técnicos.

35 Breve descripción

En varias formas de realización, la presente invención proporciona nuevas sales de organofosfonio cuaternario que son útiles en la preparación de composiciones de arcilla orgánica. Por lo tanto, en la presente memoria se dan a conocer nuevas composiciones de arcilla orgánica preparadas utilizando nuevas sales orgánicas y nuevas composiciones de compuesto de polímero de arcilla orgánica que comprenden las composiciones de arcilla orgánica. También se da a conocer una nueva metodología para la preparación de composiciones de compuestas polímero y arcilla orgánica. Estos y otros aspectos de la invención se dan a conocer con detalle en la presente memoria.

Breve descripción de la figura

45 La figura 1 muestra una película resultante de la presente invención que tiene una carga de nanosilicato de 7%, una dirección del CTE de la máquina de 33,0 ppm/°C y una Tg de 255°C.

Descripción detallada

En la siguiente memoria y en las reivindicaciones siguientes, se hará referencia a un número de términos, que se definirán para tener los siguientes significados.

50 Las formas singulares "u", "una" "el" y "la" incluyen los referentes plurales a menos que el contexto claramente diga lo contrario.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el episodio o circunstancia descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los que se produce el episodio y casos en los que no.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "disolvente" puede referirse a un solo disolvente o una mezcla de disolventes.

El lenguaje de aproximación, tal como se utiliza en toda la presente memoria y en las reivindicaciones, puede aplicarse para modificar cualquier representación cuantitativa que posiblemente podría variar sin dar como resultado un cambio en la función básica a la que se refiere. Por consiguiente, un valor modificado por un término o términos, tal como "aproximadamente", no debe limitarse al valor exacto especificado. En algunos casos, el lenguaje de

5

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical aromático" se refiere a un conjunto de átomos que tiene una valencia de al menos la que comprende por lo menos un grupo aromático. El conjunto de átomos que tiene una valencia de por lo menos el que comprende al menos un grupo aromático puede incluir heteroátomos tales como, nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "radical aromático" incluye pero no está limitado a los radicales fenilo, piridilo, furanilo, tienilo, naftilo, fenileno y bifenilo. Como se señaló, el radical aromático contiene al menos un grupo aromático. El grupo aromático es invariablemente una estructura cíclica que tiene $4n + 2$ electrones "deslocalizados" en la que "n" es un número entero igual a 1 o mayor, como se ilustra con los grupos fenilo ($n = 1$), los grupos tienilo ($n = 1$), los grupos furanilo ($n = 1$), los grupos naftilo ($n = 2$), los grupos azuleno ($n = 2$), los grupos de antraceno ($n = 3$) y similares. El radical aromático también puede incluir componentes no aromáticos. Por ejemplo, un grupo bencilo es un radical aromático que comprende un anillo fenilo (el grupo aromático) y un grupo metileno (el componente no aromático). Del mismo modo un radical tetrahidronaftilo es un radical aromático que comprende un grupo aromático (C_6H_5) fusionado a un componente no aromático $-(CH_2)_4-$. Por comodidad, la expresión "radical aromático" se define en este documento para abarcar una amplia gama de grupos funcionales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos haloaromáticos, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehído, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo derivados de ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilfenilo es un radical aromático de C_7 que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Asimismo, es el grupo 2-nitrofenilo un radical aromático de C_6 que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional. Los radicales aromáticos incluyen radicales aromáticos halogenados tales como 4-trifluorometilfenilo, hexafluoroisopropilideno bis(4-fen-1-iloxi) (es decir, $-OPhC(CF_3)_2PhO-$), 4-clorometilfen-1-ilo, 3-trifluorovinil-2-tienilo, 3-triclorometilfen-1-ilo (es decir, $3-CCl_3Ph-$), 4-(3-bromoprop-1-il)fen-1-ilo (es decir, $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$) y similares. Más ejemplos de radicales aromáticos incluyen 4-aliloxifen-1-oxi, 4-aminofen-1-ilo (es decir, $4-H_2NPh-$), 3-aminocarbonilfen-1-ilo (es decir, NH_2COPh-), 4-benzoilfen-1-ilo, dicianometilideno bis(4-fen-1-iloxi) (es decir, $-OPhC(CN)_2PhO-$), 3-metilfen-1-ilo, metileno bis(4-fen-1-iloxi) (es decir, $-OPhCH_2PhO-$), 2-etilfen-1-ilo, feniletlenilo, 3-formil-2-tienilo, 2-hexil-5-furanilo, hexametileno-1,6-bis(4-fen-1-iloxi) (es decir, $-OPh(CH_2)_6PhO-$), 4-hidroximetilfen-1-ilo (es decir, $4-HOCH_2Ph-$), 4-mercaptometilfen-1-ilo (es decir, $4-HSCH_2Ph-$), 4-metilfen-1-ilo (es decir, $4-CH_3SPh-$), 3-metoxifen-1-ilo, 2-metoxicarbonilfen-1-iloxi (p. ej., metil salicilo), 2-nitrometilfen-1-ilo (es decir, $2-NO_2CH_2Ph$), 3-trimetilsililfen-1-ilo, 4-t-butildimetilsililfen-1-ilo, 4-viniloxifen-1-ilo, vinilideno bis(fenil) y similares. La expresión "radical aromático de C_3-C_{10} " incluye los radicales aromáticos que contiene por lo menos tres pero no más de 10 átomos de carbono. El radical aromático 1-imidazolilo ($C_3H_2N_2-$) representa un radical aromático de C_3 . El radical bencilo (C_7H_7-) representa un radical aromático de C_7 .

35

40

45

50

55

60

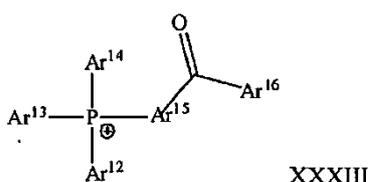
Tal como se utiliza en la presente memoria la expresión "radical cicloalifático" se refiere a un radical que tiene una valencia de por lo menos uno, y que comprende un conjunto de átomos que es cíclico, pero que no es aromático. Tal como se define en la presente memoria un "radical cicloalifático" no contiene un grupo aromático. Un "radical cicloalifático" puede comprender uno o más componentes acíclicos. Por ejemplo, un grupo ciclohexiloximetilo ($C_6H_{11}CH_2-$) es un radical cicloalifático que comprende un anillo de ciclohexilo (el conjunto de átomos que es cíclico, pero que no es aromático) y un grupo metileno (componente acíclico). El radical cicloalifático puede incluir heteroátomos tales como, nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por comodidad, la expresión "radical cicloalifático" en este documento se define para abarcar una amplia gama de grupos funcionales tales como los grupos alquilo, los grupos alqueno, los grupos alquino, los grupos haloalquilo, grupos conjugados de dienilo, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehído, grupos, cetona, grupos de ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo derivados de ácido carboxílico como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilciclohex-1-ilo es un radical cicloalifático de C_6 que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Asimismo, el radical 2-nitrociclohex-1-ilo es un radical cicloalifático de C_6 que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional. Un radical cicloalifático puede constar de uno o más átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Los átomos de halógeno incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo y yodo. Los radicales cicloalifáticos que comprende uno o más átomos de halógeno incluyen 2-trifluorometilciclohex-1-ilo, 4-bromodifluorometilciclohex-1-ilo, 2-clorodifluorometil-ciclohex-1-ilo, hexafluoroisopropilideno-2,2-bis(ciclohex-4-il) (es decir, $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$), 2-clorometilciclohex-1-ilo, 3-difluorometilciclohex-1-ilo, 4-triclorometilciclohex-1-iloxi, 4-bromodifluorometilciclohex-1-iltio, 2-bromoetilciclohex-1-ilo, 2-bromopropiloxi-ciclohex-1-iloxi (p. ej., $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}O-$) y similares. Otros ejemplos de radicales cicloalifáticos incluyen 4-aliloxiciclohex-1-ilo, 4-aminociclohex-1-ilo (es decir, $H_2NC_6H_{10}-$), 4-aminocarbonilciclohex-1-ilo (es decir, $NH_2COC_6H_{10}-$), 4-acetiloxiciclohex-1-ilo, 2,2-dicianoisopropilideno bis(ciclohex-4-iloxi) (es decir, $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$), 3-metilciclohex-1-ilo, metileno bis(ciclohex-4-iloxi) (es decir, $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$), 1-etilciclohex-1-ilo, ciclopropileno, 3-formil-2-tetrahydrofuranilo, 2-hexil-5-tetrahydrofuranilo, hexametileno-1,6-bis(ciclohex-4-iloxi) (es decir, $-OC_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$), 4-hidroximetilciclohex-1-ilo (es decir, $4-HOCH_2C_6H_{10}-$), 4-mercaptometilciclohex-1-ilo (es decir, $4-HSCH_2C_6H_{10}-$), 4-metilciclohex-1-ilo (es decir, $4-CH_3SC_6H_{10}-$), 4-metoxiciclohex-1-ilo, 2-metoxicarbonilciclohex-1-iloxi ($2-CH_3OCOC_6H_{10}O-$), 4-nitrometilciclohex-1-ilo

(es decir, $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}^-$), 3-trimetilsililciclohex-1-ilo, 2-t-butildimetilsilil-ciclopent-1-ilo, 4-trimetoxisililetilciclohex-1-ilo (p. ej., $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}^-$), 4-vinilciclohexen-1-ilo, vinilidenbis(ciclohexilo) y similares. La expresión "un radical $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ cicloalifático" incluye radicales cicloalifáticos que contienen por lo menos tres pero no más de 10 átomos de carbono. El radical cicloalifático 2-tetrahidrofuranilo ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^-$) representa un radical cicloalifático de C_4 . El radical ciclohexilmetilo ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2^-$) representa un radical cicloalifático de C_7 .

Tal como se utiliza en la presente memoria la expresión "radical alifático" se refiere a un radical orgánico que tiene una valencia de al menos uno que está constituido por una configuración lineal o ramificada de átomos que no es cíclica. Los radicales alifáticos están definidos porque comprenden al menos un átomo de carbono. La configuración de átomos que comprende el radical alifático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, silicio, selenio y oxígeno o puede estar compuesta exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por comodidad, la expresión "radical alifático" se define en la presente memoria por abarcar, como parte de la "configuración lineal o ramificada de átomos que no es cíclica" una amplia gama de grupos funcionales tales como los grupos alquilo, los grupos alqueno, los grupos alquino, los grupos de haloalquilo, los grupos dienilo conjugados, los grupos alcohol, los grupos éter, los grupos aldehído, los grupos cetona, los grupos ácido carboxílico, los grupos acilo (por ejemplo derivados del ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), los grupos de amina, los grupos nitro y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilpent-1-ilo es un radical alifático de C_6 que comprende un grupo de metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Asimismo, el grupo de 4-nitrobut-1-ilo es un radical alifático de C_4 , que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional. Un radical alifático puede ser un grupo haloalquilo que comprende uno o más halógenos átomos que pueden ser iguales o diferentes. Los átomos de halógeno incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo y yodo. Los radicales alifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno incluyen los haluros de alquilo trifluorometilo, bromodifluorometilo, clorodifluorometilo, hexafluoroisopropilideno, clorometilo, difluorovinilideno, triclorometilo, bromodifluorometilo, bromoetilo, 2-bromotrimetileno (p. ej., $-\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2-$) y similares. Más ejemplos de radicales alifáticos incluyen alilo, aminocarbonilo (es decir, $-\text{CONH}_2$), carbonilo, 2,2-dicianoisopropilideno (es decir, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CN})_2\text{CH}_2-$), metilo (es decir, $-\text{CH}_3$), metileno (es decir, $-\text{CH}_2-$), etilo, etileno, formilo (es decir, $-\text{CHO}$), hexilo, hexametileno, hidroximetilo (es decir, $-\text{CH}_2\text{OH}$) mercaptometilo (es decir, $-\text{CH}_2\text{SH}$), metiltio (es decir, $-\text{SCH}_3$), metiltiommetilo (es decir, $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$), metoxi, metoxicarbonilo (es decir, $\text{CH}_3\text{OCO}-$), nitrometilo (es decir, $-\text{CH}_2\text{NO}_2$), tiocarbonilo, trimetilsililo (es decir, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$), t-butildimetilsililo, 3-trimetoxisililpropilo (es decir, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), vinilo, vinilideno y similares. A modo de ejemplo adicional, un radical alifático $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ contiene al menos uno pero no más de 10 átomos de carbono. Un grupo metilo (es decir, CH_3^-) es un ejemplo de un radical alifático C_1 . Un grupo decilo (es decir, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9^-$) es un ejemplo de un radical alifático C_{10} .

En la presente memoria se da a conocer una sal de organofosfonio.

Las sales orgánicas que contienen fenona son útiles en la preparación de composiciones de arcilla orgánica y composiciones del compuesto polímero y arcilla orgánica procedentes de dichas composiciones de arcilla orgánica. Por lo tanto, en una forma de realización, la presente invención proporciona acceso a composiciones del compuesto polímero y arcilla orgánica que comprenden sales que contienen fenona que comprenden cationes de fosfonio cuaternario que tienen la estructura XXXIII



en la que Ar^{12} , Ar^{13} , Ar^{14} y Ar^{15} son independientemente radicales aromáticos $\text{C}_2\text{-C}_{50}$; y Ar^{16} es un radical aromático $\text{C}_2\text{-C}_{200}$, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

Las sales que contienen fenona que comprenden un catión fosfonio cuaternario que presenta la estructura XXXIII se ilustran en la tabla IV. Las sales que contienen fenona que comprenden el catión fosfonio cuaternario XXXIII pueden prepararse como se da a conocer en la presente memoria. Las sales que contienen fenona que comprenden el catión fosfonio cuaternario XXXIII puede incorporarse en composiciones de arcilla orgánica y composiciones del compuesto arcilla orgánica-polímero utilizando los procedimientos dados a conocer en la presente memoria.

Tabla IV Sales ilustrativas que contienen fenona que comprenden el catión XXXIII

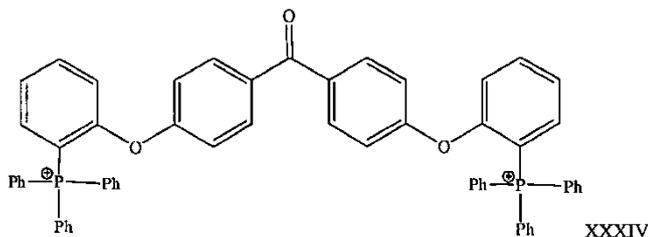
Entrada						
	Ar ¹²	Ar ¹³	Ar ¹⁴	Ar ¹⁵	Ar ¹⁶	Contraión X ⁻
4a	Ph	Ph	Ph	1,4-fenileno	Ph	Cl ⁻
4b	Ph	Ph	Ph	1,3-fenileno	Ph	Cl ⁻
4c	o-tolilo	o-tolilo	o-tolilo	1,4-fenileno	2-naptilo	I ⁻
4d	3,4-xililo	3,4-xililo	3,4-xililo	piridina-2,6-diilo	Ph	CF ₃ SO ₃ ⁻

5 En una forma de realización, la presente invención proporciona acceso a un compuesto que comprende una sal que contiene fenona que comprende el catión fosfonio cuaternario XXXIII en el que Ar¹⁶ es una cadena de polímero de poliétercetona. Dicha sal puede prepararse, por ejemplo haciendo reaccionar una poliétercetona que comprende uno o más grupos clorobenzoilo terminales con una triarilfosfina, por ejemplo trifenilfosfina, en un disolvente y, opcionalmente, en presencia de un catalizador.

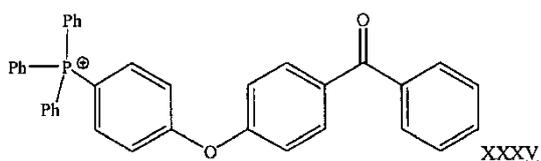
10 En una forma de realización, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIII en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero con un peso molecular promedio en número M_n en un intervalo de alrededor de 1000 a 50.000 gramos por mol. En otra forma de realización, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIII en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero con un peso molecular medio en número M_n en un intervalo de alrededor de 1000 a unos 20.000 gramos por mol. En otra forma de realización todavía, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIII en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero con un peso molecular promedio en número M_n en un intervalo de alrededor de 1000 a 5.000 gramos por mol.

20 En una forma de realización, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIII en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero de polieterimida con un peso molecular medio en número M_n en un intervalo de alrededor de 1000 a 50.000 gramos por mol. En otra forma de realización, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIII en la que Ar¹⁶ una cadena de polímero de polieterimida que tiene un peso molecular medio en número M_n en un intervalo de alrededor de 1000 a 20.000 gramos por mol.

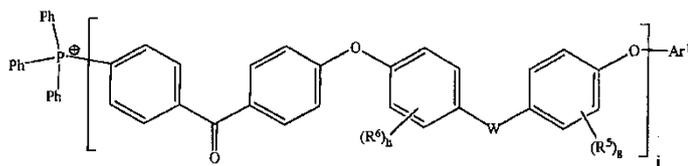
25 En un aspecto concreto, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende catión fosfonio cuaternario XXXIV. Cualquier experto en la materia reconocerá que ese catión está comprendido dentro del género definido por la estructura XXXIII. De este modo, la estructura XXXIV representa el caso en el que Ar¹⁵ de estructura XXXIII es ortofenilenoxi y Ar¹⁶ es 4-(2-trifenilfosfonio fenileneoxi)fenilo.



30 En otra forma de realización específica, la presente invención proporciona acceso a una composición que comprende una sal que contiene fenona que comprende el catión fosfonio cuaternario XXXV.



En una forma de realización, la presente invención proporciona un compuesto que comprende una sal que contiene fenona polimérica que comprende un catión fosfonio cuaternario polimérico que tiene la estructura XXXVII



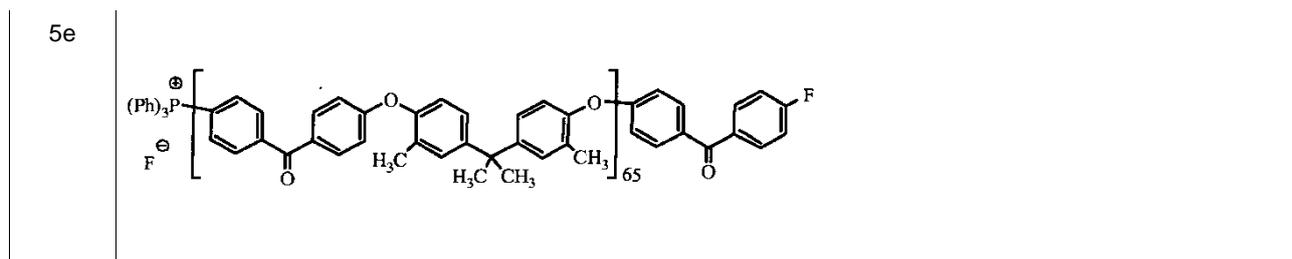
XXXVII

- 5 en la que "g" y "h" son independientemente un número de 0 a 4; W es un enlace, un radical alifático divalente C₁-C₂₀, un radical cicloalifático divalente C₅-C₂₀, un radical aromático divalente C₂-C₂₀, un oxígeno que une el grupo, un azufre que une el grupo, un SO₂ que une el grupo o un Se que une el grupo; R⁵ y R⁶ son independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₅-C₂₀ o un radical aromático C₂-C₂₀; "i" es un número de aproximadamente 10 a 1000; y Ar¹⁷ es un radical aromático C₁₀-C₂₀₀ o una cadena de
- 10 polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

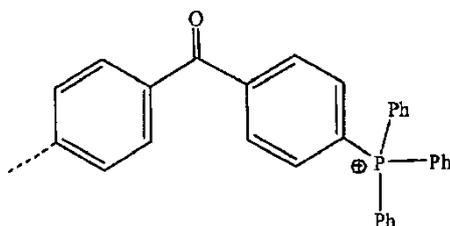
Las sales que contienen fenona polimérica que comprenden un catión fosfonio cuaternario polimérico tienen la estructura XXXVII se ilustran en la tabla V a continuación.

Tabla V

Entrada	Estructura
5a	
5b	
5c	
5d	



Como ponen de manifiesto las entradas 5a y 5b en la tabla V, en una forma de realización Ar¹⁷ es un radical aromático que comprende la estructura XXXVIII.



XXXVIII

- 5 Las sales que contienen fenona polimérica tales como las ilustradas en la tabla V pueden prepararse a partir de las correspondientes polietercetonas sustituidas con halógenos por reacción con una triarilfosfina como se describe en la presente memoria. Las polietercetonas sustituidas con halógenos están disponibles por los procedimientos conocidos por un experto en la materia y pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar la sal disódica de un bisfenol (p. ej., la sal disódica de bisfenol A), con un exceso molar (p. ej. 5% de moles en exceso) de una benzofenona dihalogenada (p. ej. 4,4'-difluorobenzofenona) en un disolvente inerte (por ejemplo, ortodichlorobenceno) a temperatura elevada (p. ej. 130-180°C) en presencia de catalizador de transferencia de fase (p. ej., cloruro de hexaetil guanidinio).

15 Las composiciones de arcilla orgánica comprenden capas de silicatos inorgánicos y capas orgánicas alternas. Las capas de silicato inorgánico pueden proceder de cualquier fuente adecuada, por ejemplo arcilla natural. En una forma de realización, las capas de silicato inorgánico proceden de arcilla sintética. Las arcillas adecuadas incluyen caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, stevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos. En una forma de realización específica, las capas de silicato inorgánico proceden de arcilla montmorillonita.

20 Las composiciones de arcilla orgánica se caracterizan por una distancia entre capas entre las capas de silicato inorgánico de 5 a unos 100 angstroms. Las composiciones de arcilla orgánica pueden caracterizarse por una distancia entre capas entre las capas de silicato inorgánico de 10 aproximadamente 100 angstroms y, en otra forma de realización de aproximadamente 20 a 100 angstroms.

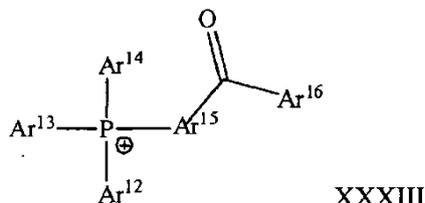
25 Las composiciones de arcilla orgánica se pueden preparar (a) poniendo en contacto en una primera mezcla de reacción una sal orgánica cuaternaria con un silicato estratificado en presencia de un disolvente y (b) aislar la composición del producto de arcilla orgánica.

30 Como se ha señalado, las composiciones de arcilla orgánica pueden prepararse poniendo en contacto una sal orgánica cuaternaria con un silicato estratificado en presencia de un disolvente. En una forma de realización, el silicato estratificado es una arcilla natural. En otra forma de realización, el silicato estratificado es una arcilla sintética. En una forma de realización, el silicato estratificado comprende una arcilla inorgánica seleccionada de entre el grupo que consta de caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, stevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos. En otra forma de realización, las capa silicato comprende arcilla montmorillonita.

35 Como se ha señalado, las composiciones de arcilla orgánica pueden prepararse poniendo en contacto una sal orgánica cuaternaria con un silicato estratificado en presencia de un disolvente. En una forma de realización, el disolvente empleado comprende un disolvente orgánico, por ejemplo acetona. En otra forma de realización, el disolvente empleado comprende agua. En otra forma de realización, el disolvente empleado comprende tanto agua como un disolvente orgánico, por ejemplo metanol acuoso que contiene aproximadamente el 10 por ciento en peso de agua y aproximadamente el 90 por ciento en peso de metanol.

La composición de arcilla orgánica puede aislarse utilizando técnicas convencionales tales como filtración, centrifugación, precipitación antidisolvente, decantación y similares. Varias técnicas adecuadas para el aislamiento de las composiciones de arcilla orgánica proporcionadas por la presente invención se dan a conocer en la parte experimental de esta descripción.

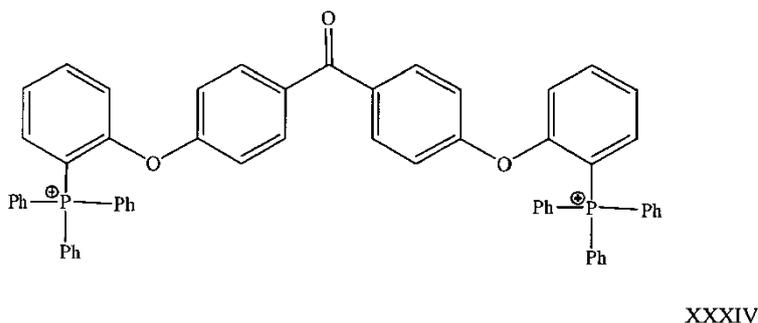
- 5 En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de arcilla orgánica que comprende capas de silicato inorgánico y capas orgánicas alternas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII



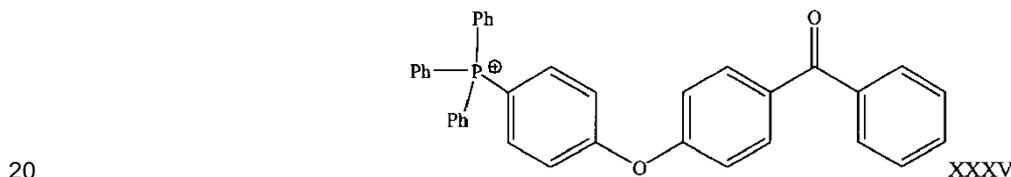
- 10 en la que Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴ y Ar¹⁵ son independientemente radicales aromáticos C₂-C₅₀; y Ar¹⁶ es un radical aromático C₂-C₂₀₀, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

El catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII en la presente memoria se denominan a veces "cationes organofosfonio que contienen fenona». Los cationes de fosfonio cuaternario que tienen la estructura XXXIII están ilustrados por los componentes catiónicos de las sales de organofosfonio dados a conocer en la presente memoria descritos en la tabla IV.

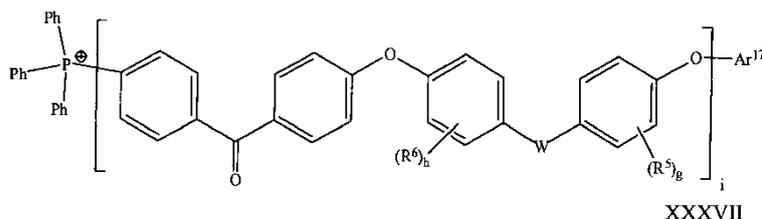
- 15 En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de arcilla orgánica que comprende un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIV.



En otra forma de realización, la presente invención proporciona una composición de arcilla orgánica que comprende un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXV.

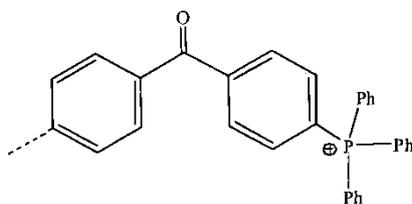


- 20 En otra forma de realización, la presente invención proporciona una composición de arcilla orgánica que comprende un catión fosfonio cuaternario polimérico que tiene la estructura XXXVII



- 25 en la que "g" y "h" son independientemente un número de 0 a 4; W es un enlace, un radical alifático C₁-C₂₀ divalente, un radical cicloalifático C₅-C₂₀ divalente, un radical aromático C₂-C₂₀ divalente, un oxígeno que une el grupo, un azufre que une el grupo, un SO₂ que une el grupo o un Se que une el grupo; R⁵ y R⁶ son independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₅-C₂₀, o un radical aromático C₂-C₂₀; "i" es un número de aproximadamente 10 a unos 1000; y Ar¹⁷ es un radical aromático C₁₀-C₂₀₀, o una cadena

de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático. En una forma de realización, Ar¹⁷ es un radical aromático que tiene la estructura XXXVIII.



XXXVIII

5 Los cationes poliméricos de fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXVII están ilustrados por los componentes catiónicos de las sales de organofosfonio polimérico dadas a conocer en tabla V en la presente memoria.

En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de compuesto polímero de arcilla orgánica que comprende (a) una resina polimérica y (b) una composición de arcilla orgánica que comprende capas inorgánicas de silicato y capas orgánicas alternas, en la que las capas orgánicas comprenden un catión orgánico cuaternario.

10 En una forma de realización, la resina polimérica comprende un polímero termoplástico amorfo. En otra forma de realización, la resina polimérica comprende un polímero termoplástico cristalino. En otra forma de realización, la resina polimérica comprende un polímero termoplástico amorfo y un polímero termoplástico cristalino. Los polímeros termoplásticos amorfos están ilustradas por PPSU (polifenilensulfona), PEI (polieterimida), PES (polietersulfona), PC (policarbonato), PPO (éter de polifenileno), PMMA (polimetacrilato de metilo), ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) y PS (poliestireno). Resinas termoplásticas cristalinas están ilustradas por PFA (perfluoro alcoxialcano), MFA (copolímero de tetrafluoro etileno y éter vinílico perfluorado), FEP (polímeros de etileno y propileno fluorados), SPF (sulfuro polifenileno), PEK (poliéter cetona), PEEK (poliéter-éter cetona), ECTFE (etileno cloro trifluoro etileno), PVDF (fluoruro de polivinilideno), PTFE (politetrafluoretileno), PET (tereftalato de polietileno), POM (poliacetal), PA (poliamida), UHMW-PE (polietileno de ultra alto peso molecular), PP (polipropileno), PE (polietileno), HDPE (polietileno de alta densidad), LDPE (polietileno de baja densidad) y resinas de ingeniería avanzada tales como PBI (polibencimidazol) y PAI (poliamida-imida), polifenilenos, polibenzoxazoles, polibenzotiazoles, así como las mezclas y copolímeros de los mismos.

25 En una forma de realización, la resina polimérica se selecciona de entre el grupo constituido por polieterimididas, poliamidas, poliésteres, sulfuros de poliarileno, éteres de poliarileno, poliéter sulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, polifenilenos, policarbonatos y una combinación que incluye al menos uno de los polímeros anteriores. En una determinada forma de realización, la resina polimérica comprende una resina de polieterimida, por ejemplo ULTEM, disponible en GE Plastics, Inc. En otra forma de realización específica, la resina polimérica comprende una resina de polisulfuro, por ejemplo PRIMOSPIRE, disponible en Solvay, Inc. En otra forma de realización específica, la resina polimérica comprende poliéter sulfona, por ejemplo RADEL A, disponible en Solvay, Inc. En otra forma de realización específica todavía, la resina polimérica comprende una poliéter cetona.

30 La composición de arcilla orgánica presente en la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica está preferentemente muy exfoliada, lo que significa que la distancia entre capas de silicato inorgánico es grande en relación con la distancia entre las capas de silicato correspondientes en la misma composición de arcilla orgánica antes de su incorporación en la matriz de polímero de la composición de compuesto polímero-arcilla orgánica. Las composiciones de arcilla orgánica proporcionadas por la presente invención están diseñadas para favorecer la separación relativamente fácil de las capas de silicatos a medida que la composición de arcilla orgánica se somete a una fuerza de cizallamiento en presencia de una resina polimérica o un disolvente. Por lo tanto, en una forma de realización, la composición del compuesto polímero y arcilla orgánica proporcionada por la presente invención comprende una composición de arcilla orgánica que comprende capas inorgánicas de silicato y capas orgánicas alternas en la que las capas inorgánicas de silicato alternas están muy dispersas con relación a la composición de arcilla orgánica de las cuales proceden las capas de silicatos de la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica.

45 En una forma de realización, la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica proporcionada por la presente invención comprende capas inorgánicas de silicato procedentes de una arcilla inorgánica seleccionada de entre el grupo constituido por caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, stevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos. En una forma de realización, la arcilla inorgánica se convierte en primer lugar en una composición de arcilla orgánica y la composición de arcilla orgánica intermedia se utiliza en la preparación de la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica. En una forma de realización, la composición de arcilla orgánica empleada en la preparación de la composición de compuestos de polímeros-arcilla orgánica se caracteriza por una distancia entre las capas de aproximadamente 5 a 100 angstroms. Aunque una cantidad sustancial de la composición de arcilla orgánica empleada puede estar muy exfoliada en la

composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, al menos una parte de la composición de arcilla orgánica empleada conserva una distancia entre las capas en el intervalo de aproximadamente 5 a 100 angstroms.

- 5 En una forma de realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica proporcionada por la presente invención. En una forma de realización, el artículo es una película. En una forma de realización específica, la película es una película de extrusión. En otra forma de realización específica, el artículo es una película fundida con disolvente. Las películas extruidas pueden prepararse utilizando técnicas descritas en este documento. Las películas fundidas con disolvente que comprenden una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica de la presente invención pueden prepararse por procedimientos reconocidos en la técnica.
- 10 En una forma de realización específica, la presente invención proporciona una película fundida con disolvente que comprende una polieterimida que tiene un componente dianhídrido y un componente de diamina y una temperatura de transición vítrea (Tg) entre sobre 180°C y 450°C, y en la que la película tiene: a) un CTE de menos de 70 ppm /°C; b) un grosor de entre aproximadamente 0,1 µm y 250 µm; y, c) contiene menos de un 5% de disolvente residual en peso.
- 15 En una forma de realización, la presente invención proporciona una composición de compuestos polímero y arcilla orgánica que comprende una resina polimérica que es una polieterimida que tiene un componente de dianhídrido y un componente de diamina. Esto significa que la polieterimida comprende unidades estructurales derivadas de por lo menos un dianhídrido y por lo menos una diamina. Las polieterimidias que tienen un componente dianhídrido y un componente de diamina y una Tg requerida pueden prepararse haciendo reaccionar una o más diaminas con uno o
- 20 más dianhídridos en condiciones de polimerización por condensación (p. ej., calentando a reflujo ortodichlorobenceno en un vaso de reacción equipado para eliminar el agua de la reacción en presencia de un catalizador de fenilfosfinato sódico (SPP)).

Los dianhídridos adecuados incluyen:

- Dianhídrido de 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;
- 25 dianhídrido del éter 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenílico;
- dianhídrido del sulfuro de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;
- 30 dianhídrido del éter 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenílico;
- dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido del éter 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano;
- 35 dianhídrido del éter 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenílico;
- dianhídrido del sulfuro de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;
- dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil sulfona;
- dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;
- 40 dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;
- dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;
- dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;
- dianhídrido ciclobutano tetracarboxílico;
- dianhídrido ciclopentano tetracarboxílico;
- 45 dianhídrido ciclohexano-1,2,5,6-tetracarboxílico;

- dianhídrido 2,3,5-tricarboxiciclopentilacético;
- dianhídrido 5-(2,5-dioxotetrahidrofural)-3-metil-3-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico;
- 1,3,3a,5-dioxo-3-furanil)-nafto[1,2,-c]-furan-1,3-diona;
- dianhídrido 3,5,6-tricarboxinorbornano-2-acético;
- 5 dianhídrido 2,3,4,5-tetrahidrofurano tetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenil tetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico;
- dianhídridos naftálicos tales como (dianhídrido 2,3,6,7-naftálico, etc.);
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifenilsulfonotetracarboxílico;
- 10 dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniletetretetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-dimetildifenilsilano tetracarboxílico;
- dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfuro;
- dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilsulfona;
- dianhídrido 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilpropano;
- 15 dianhídrido 3,3',4,4'-perfluoropiridenodiftálico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido bis(ftálico) fenilsulfínóxido;
- dianhídrido p-fenilen-bis(trifenilftálico);
- dianhídrido m-fenileno-bis(trifenilftálico);
- 20 dianhídrido bis(trifenilftálico)-4,4'-difeniléter;
- dianhídrido bis(trifenilftálico)-4,4'-difenilmetano;
- dianhídrido 2,2'-bis-(3,4-dicarboxifenil)hexafluoro-propano;
- anhídrido 4,4'-oxidiftálico;
- dianhídrido piromelítico;
- 25 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxílico;
- dianhídrido de 4',4'-bisfenol A;
- anhídrido hidroquinona diftálico;
- anhídrido etilenglicol bistrimelítico;
- dianhídrido de 6,6'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-2,2',3,3'-tetrahydro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1 h-indeno];
- 30 dianhídrido de 7,7'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)-3,3',4,4'-tetrahydro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-espirobi[2h-1-benzopiran];
- dianhídrido de 1,1'-bis[1-(3,4-dicarboxifenoxi)-2-metil-4-fenil]ciclohexano;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfona tetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfuro tetracarboxílico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfóxido tetracarboxílico;
- 35 anhídrido 3,4'-oxidiftálico;
- anhídrido 3,3'-oxidiftálico;
- dianhídrido de 3,3'-tetracarboxílico benzofenona;

- anhídrido 4,4'-carbonildiftálico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetano tetracarboxílico;
- dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)propano);
- dianhídrido de 2,2-bis(4-(3,3-dicarboxifenil)hexafluoropropano);
- 5 dianhídrido de (3,3',4,4'-bifenil)fenilfosfina tetracarboxílico;
- dianhídrido de (3,3',4,4'-bifenil)fenilfosfinaóxido tetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-dicloro-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-dimetil-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-diciano-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- 10 dianhídrido 2,2'-dibromo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-diyodo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-ditrifurometilo-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-bis(1-metil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-bis(1-triflurometil-2-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- 15 dianhídrido 2,2'-bis(1-triflurometil-3-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-bis(1-triflurometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-bis(1-fenil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico;
- dianhídrido de 4,4'-bisfenol A;
- 5,5'-[1,4-fenilenbis(oxi)]bis[1,3-isobenzofurandiona];
- 20 dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfóxido tetracarboxílico;
- anhídrido 4,4'-carbonildiftálico;
- dianhídrido 3,3',4,4'-difenilmetano tetracarboxílico;
- dianhídrido 2,2'-bis(1,3-triflurometil-4-fenil)-3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico; isómeros y combinaciones de los mismos.
- 25 Las diaminas adecuadas incluyen: etilendiamina; propilendiamina; trimetilendiamina; dietilentriammina; trietilentetramina; hexametilendiamina; heptametilendiamina; octametilendiamina; nonametilendiamina; decametilendiamina; 1,12-dodecanodiamina; 1,18-octadecanodiamina; 3-metilheptametilendiamina; 4,4'-dimetilheptametilendiamina; 4-metilnonametilendiamina; 5-metilnonametilendiamina; 2,5-dimetilhexametilendiamina; 2,5-dimetilheptametilendiamina; 2,2-dimetilpropilendiamina; N-metil-bis(3-aminopropil)amina; 3-metoxihexametilendiamina; 1,2-bis(3-aminopropoxi)etano; sulfuro de bis(3-aminopropil); 1,4-ciclohexanodiamina;
- 30 bis-(4-aminociclohexil)metano; m-fenilendiamina; p-fenilendiamina; 2,4-diaminotolueno; 2,6-diaminotolueno; m-xililendiamina; p-xililendiamina; 2-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina; 5-metil-4,6-dietil-1,3-fenilen-diamina; bencidina; 3,3'-dimetilbencidina; 3,3'-dimetoxibencidina; 1,5-diaminonaftaleno; bis(4-aminofenil)metano; bis(2-cloro-4-amino-3,5-dietilfenil)metano; bis(4-aminofenil)propano; 2,4-bis(b-amino-t-butil)tolueno; bis(p-b-amino-t-butilfenil)éter; bis(p-b-metil-o-aminofenil)benceno, bis(p-b-metil-aminopentil)benceno, 1,3-diamino-4-isopropilbenceno, sulfuro de bis(4-aminofenil), bis(4-aminofenil)sulfona, bis(4-aminofenil)éter y 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano; 4,4'-diaminodifenilpropano; 4,4'-diaminodifenilmetano (4,4'-metilendianilina); sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo; 4,4'-diaminodifenil sulfona; 3,3'-diaminodifenil sulfona; sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo; sulfuro de 3,3'-diaminodifenilo; 4,4'-diaminodifenil éter (4,4'-oxidianilina); 1,5-diaminonaftaleno; 3,3'-dimetilbencidina; 3-metilhaptametilendiamina; 4,4'-dimetilheptametilendiamina; 2,11-dodecanodiamina; octametilendiamina; bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxano;
- 35 bis(4-aminobutil)tetrametildisiloxano; éter bis(p-amino-t-butilfenil); bis(p-metil-o-aminofenil)benceno; bis(p-metil-o-aminopentil)benceno; 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1h-indeno]-6,6'-diamina; 3,3',4,4'-tetrahidro-4,4,4',4'-tetrametil-2,2'-spirobi[2H-1-benzopiran]-7,7'-diamina; 1,1'-bis[1-amino-2-metil-4-fenil]ciclohexano; isómeros y combinaciones de los mismos.
- 40
- 45 Las composiciones de compuestos polímero-arcilla orgánica proporcionadas por la presente invención comprenden una composición de arcilla orgánica. En una forma de realización, las composiciones de arcilla orgánica empleadas son las composiciones de arcilla orgánica proporcionadas por la presente invención. Por lo tanto, en una forma de

realización, la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica comprende al menos una composición de arcilla orgánica que comprende una fenona que contiene catión organofosfonio que tiene la estructura XXXIII.

5 En una forma de realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, comprendiendo dicha composición (a) una resina polimérica; y (b) una composición de arcilla orgánica que comprende capas inorgánicas de silicatos y orgánicas alternativas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión de fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII.

10 En otra forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto en condiciones de mezclar en fusión una resina polimérica y una composición de arcilla orgánica que comprende capas inorgánicas de silicatos y orgánicas alternas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII.

Rutas de mezcla fundida para composición de compuestos polímero-arcilla orgánica

15 En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición del compuesto polímero y arcilla orgánica que comprende mezclar por fusión una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas inorgánicas de silicatos y capas orgánicas alternas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C para proporcionar una composición del compuesto polímero y arcilla orgánica, caracterizándose dicha composición de compuesto polímero y arcilla orgánica por un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento. Una composición de arcilla orgánica cuaternaria es una composición de arcilla orgánica que comprende un catión orgánico cuaternario.

20 No existe limitación concreta sobre el catión orgánico cuaternario empleado, aparte de que debe ser lo suficientemente estable durante la etapa de la mezcla fundida para permitir un nivel significativo de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la matriz de polímero. Un catión orgánico cuaternario se considera estable si más de aproximadamente el 90 por ciento del catión orgánico cuaternario permanece tras una etapa de mezcla fundida de duración e intensidad suficiente para conseguir un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento.

25 En una forma de realización, las capas de silicato inorgánico proceden de una arcilla inorgánica seleccionado de entre el grupo formado por caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, stevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, clorita xantofilita y combinaciones de los mismos. Normalmente, la arcilla inorgánica en primer lugar se convierte en una composición de arcilla orgánica que comprende el catión orgánico cuaternario. En algunas formas de realización, la composición de arcilla orgánica puede prepararse en presencia de la resina polimérica. Las composiciones de arcilla orgánica apropiadas incluyen las composiciones de arcilla orgánica dadas a conocer en la presente memoria. En una forma de realización, la composición de arcilla orgánica empleada se caracteriza por una distancia entre capas de aproximadamente 5 a 100 angstroms. En dichas circunstancias, al menos una parte de la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica se caracterizará también por una distancia entre capas de aproximadamente 5 a 100 angstroms.

30 En una forma de realización, la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica preparada mezclando por fusión una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C comprende un sulfuro de poliarileno, por ejemplo sulfuro de polifenileno (PPS). En otra forma de realización, la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica preparada mezclando fundida una arcilla composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C comprende un polietersulfona, por ejemplo un copolímero compuesto por unidades estructurales procedentes de bisfenol A y bis(4-clorofenil) sulfona. En otra forma de realización, la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica preparados mezclando fundida una composición de arcilla orgánica cuaternaria compuesta por un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C comprende un poliéter cetona, por ejemplo un copolímero compuesto por unidades estructurales derivados de bisfenol A y 4,4'-diclorobenzofenona.

35 La mezcla fundida puede realizarse utilizando cualquier técnica de mezcla fundida que combine la capacidad de calentar el composición de arcilla orgánica y la resina polimérica a una temperatura comprendida en un intervalo entre 300°C y 450°C con cizallamiento suficiente para conseguir un porcentaje de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la resina polimérica de por lo menos 10 por ciento. Normalmente, puede utilizarse un extrusor para efectuar la mezcla fundida. En una forma de realización, el extrusor es un extrusor de doble tornillo, con ventilación. En otra forma de realización, el extrusor es un extrusor alternativo de un solo tornillo, con ventilación. En una forma de realización, la mezcla fundida se lleva a cabo en una amasadora. En una forma de realización, la mezcla fundida es de suficiente duración e intensidad para conseguir un porcentaje de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la resina polimérica de al menos el 20 por ciento. En otra forma de realización todavía, la mezcla fundida es de suficiente duración e intensidad para conseguir un porcentaje de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la resina polimérica de por lo menos el 30 por ciento.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición del compuesto polímero-arcilla orgánica preparada mezclando fundida (a) una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas de silicato inorgánico y capas orgánicas alternas, comprendiendo las capas orgánicas un catión orgánico cuaternario; con (b) una resina polimérica a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C con cizallamiento suficiente para conseguir un porcentaje de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la resina polimérica de por lo menos el 10 por ciento.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición polímero-arcilla orgánica que comprende mezclar fundida una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica que comprende por lo menos un polímero seleccionado del grupo que consiste de poliamidas, poliésteres, sulfuros de poliarileno, éteres de poliarileno, poliéter sulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, polifenilenos y policarbonatos, estando dicha resina polimérica sustancialmente exenta de polieterimidias; llevándose a cabo dicha mezcla fundida a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C para proporcionar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, caracterizándose dicha composición de compuesto polímero-arcilla orgánica por un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento. Una resina polimérica está sustancialmente exenta de polieterimidias cuando contiene menos del 5 por ciento en peso referido al peso total de resina polimérica. Las resinas poliméricas que contienen 0 por ciento en peso de polieterimida se dice también que están sustancialmente exentas de polieterimidias.

En otra forma de realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, comprendiendo la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica (a) una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo las capas orgánicas un catión orgánico cuaternario; y (b) una resina polimérica que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consta de poliamidas, poliésteres, sulfuros de poliarileno, éteres de poliarileno, poliéter sulfonas, poliéter cetonas, éter poliéter cetonas, polifenilenos y policarbonatos; estando la resina polimérica sustancialmente exenta de polieterimidias; en la que la composición del compuesto polímero y arcilla orgánica se caracteriza por un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento. En una forma de realización, el artículo es una película. En otra forma de realización, el artículo es una película fundida por disolvente que comprende un polieterimida que tiene un componente de dianhídrido y un componente de diamina y una Tg de entre aproximadamente 180°C y 450°C y en la que la película tiene: a) una CTE inferior a 70 ppm/°C; b) un grosor de entre aproximadamente 0,1 µm y 250 µm; y c) contiene menos de 5% de disolvente residual en peso.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica que comprende mezclar fundida en un extrusor, una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión orgánico cuaternario con una resina polimérica que comprende una poliéter sulfona, estando dicha resina polimérica sustancialmente exenta de polieterimida; realizándose dicha mezcla fundida a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C para proporcionar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, caracterizándose dicha composición de compuestos polímero-arcilla orgánica por una exfoliación de por lo menos 10 por ciento.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica que comprende mezclar fundida una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión orgánico cuaternario con una composición de polieterimida; llevándose a cabo dicha mezcla fundida a una temperatura comprendida en un intervalo entre 300°C y 450°C para proporcionar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, caracterizándose dicha composición de compuestos de polímero-arcilla orgánica por un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento. El catión orgánico cuaternario tiene la estructura XXXIII. En una forma de realización, la composición de polieterimida además comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que constituido por cloruro de polivinilo, una poliolefina, un poliéster, una poliamida, una polisulfona, una poliéter sulfona, un sulfuro de polifenileno, una poliéter cetona, una poliéter éter cetona, un ABS, un poliestireno, un polibutadieno, un poli(acrilato), un poli(acrilato de alquilo), un poli(acrilonitrilo), un poliactal, un policarbonato, un éter de polifenileno, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un acetato de polivinilo, un polímero de cristal líquido, un poliéster aromático, un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, un fluoruro de polivinilo, un fluoruro de polivinilideno, un cloruro de polivinilideno, un politetrafluoroetileno y una combinación que incluye al menos uno de los polímeros anteriores. En una forma de realización, la composición de polieterimida comprende una poliéter sulfona. En otra forma de realización, la composición de polieterimida comprende una poliéter cetona.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un artículo que comprende una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica (a) una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicatos inorgánicos y capas orgánicas, comprendiendo las capas orgánicas que comprende un catión orgánico cuaternario; y (b) una composición de polieterimida, en la que la composición de compuestos de polímero-arcilla orgánica se caracteriza por un porcentaje de exfoliación de por lo menos el 10 por ciento. Las composiciones de polieterimida adecuadas incluyen polieterimida ULTEM disponible en GE Plastics.

En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica que comprende mezclar fundida en un extrusor, una composición de arcilla orgánica cuaternaria que comprende capas alternas de silicatos inorgánicos y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión orgánico cuaternario, con una composición de polieterimida que comprende por lo menos una polieterimida y por lo menos un polímero adicional seleccionado desde el grupo compuesto por poliamidas, poliésteres, sulfuros de poliarileno, éteres de poliarileno, poliéter sulfonas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, polifenilenos y policarbonatos; llevándose a cabo dicha mezcla fundida a una temperatura comprendida entre aproximadamente 300°C y 450°C para proporcionar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, caracterizándose dicha composición de compuestos polímero-arcilla orgánica por un porcentaje de exfoliación de al menos el 10 por ciento. El catión orgánico cuaternario presenta la estructura XXXIII.

Ruta de polimerización *in situ* para composiciones de compuestos polimérico y arcilla orgánica

En una forma de realización, la presente invención proporciona metodología para la preparación de composiciones del compuesto polímero-arcilla orgánica utilizando técnicas de polimerización *in situ* para crear una resina polimérica en presencia de una composición de arcilla orgánica. La metodología desarrollada presenta varias ventajas, entre ellas un contacto íntimo entre la composición de arcilla orgánica y la naciente resina polimérica.

Por lo tanto en un aspecto la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de compuestos polímero-arcilla orgánica, comprendiendo dicho procedimiento (a) poner en contacto en condiciones de polimerización por condensación un primer monómero, un segundo monómero, un disolvente y una composición de arcilla orgánica, comprendiendo dicha composición de arcilla orgánica capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, para proporcionar una primera mezcla de reacción de polimerización, en la que uno de dichos primer y segundo monómeros es una diamina y el otro es un dianhídrido; (b) realizar una verificación de la etapa estequiométrica en la primera mezcla de reacción de polimerización; (c) añadir opcionalmente reactivo adicional a la primera mezcla de reacción de polimerización para proporcionar una segunda mezcla de reacción de polimerización; y (d) eliminar el disolvente de la primera mezcla de reacción de polimerización o la segunda mezcla de reacción de polimerización para proporcionar una primera composición del compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende un componente de polímero y un componente de arcilla orgánica en la que el componente de arcilla orgánica está por lo menos exfoliado el 10%. En una forma de realización, el componente de polímero es un polieterimida.

En una forma de realización, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo fenilfosfinato sódico (SPP).

En una forma de realización, el primer monómero es un dianhídrido y el segundo monómero es una diamina. Diaminas y dianhídridos adecuados incluyen los dados a conocer en la presente memoria, por ejemplo BPADA y metafenilendiamina.

Los disolventes adecuados incluyen disolventes aromáticos como ortodichlorobenceno, tolueno, xileno, clorobenceno y combinaciones de los disolventes anteriores.

La composición de arcilla orgánica puede ser cualquiera de las composiciones de arcilla orgánica dadas a conocer en la presente memoria.

La verificación de la etapa estequiométrica puede realizarse utilizando cualquier técnica analítica apropiada para determinar con precisión la proporción del primer monómero al segundo monómero en la primera mezcla de reacción. Por ejemplo, la proporción del primer monómero al segundo monómero en la primera mezcla de reacción puede determinarse por análisis infrarrojo de una película preparada a partir de una muestra de la alícuota tomada de la primera mezcla de reacción como se describe en el apartado experimental de la presente descripción. Alternativamente, la proporción del primer monómero al segundo monómero en la primera mezcla de reacción puede determinarse mediante técnicas reconocidas en esta materia como cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y valoración del grupo terminal. La verificación de la etapa estequiométrica es importante ya que debe ejercerse un control cuidadoso de la estequiometría de la reacción a fin de conseguir una o más características objetivo de la composición de compuestos del producto polímero-arcilla orgánica. En una forma de realización, la etapa de verificación estequiométrica comprende determinar una proporción de amina a anhídrido.

Si tras la verificación de la etapa estequiométrica se detecta una deficiencia en uno de los monómeros, puede añadirse más monómero. Alternativamente, la verificación de la etapa estequiométrica puede indicar la necesidad de la adición de otro reactivo tal como un terminador de cadena. Cuando se añade más reactivo a la primera mezcla de reacción de polimerización, se considera que constituye una segunda mezcla de reacción de polimerización que puede hacerse reaccionar más por la calentamiento, por ejemplo.

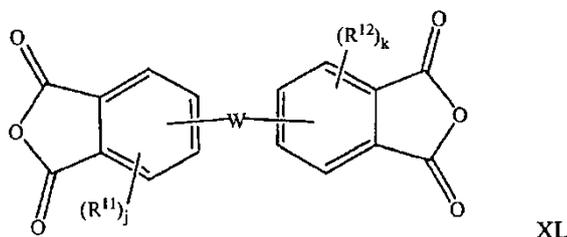
Tras la finalización de la reacción de polimerización, se elimina el disolvente para proporcionar una primera polímero y arcilla orgánica composición del compuesto polímero-arcilla orgánica que incluye un componente polimérico y un componente de arcilla orgánica en la que el componente de arcilla orgánica está exfoliado por lo menos un 10%. La eliminación del disolvente puede efectuarse por técnicas reconocidas en esta materia tales como destilación, filtración, precipitación con antidisolvente seguida de filtración y similares. En una forma de realización, la

eliminación del disolvente de la primera mezcla de reacción de polimerización o de la segunda mezcla de reacción de polimerización se lleva a cabo utilizando un extrusor por desvolatilización, un evaporador de película delgada o una combinación de los mismos.

- 5 En una forma de realización, la primera composición de compuestos polímero-arcilla orgánica se somete más a una etapa mezcla por fusión a una temperatura comprendida en un intervalo entre 300°C y 450°C. En determinadas formas de realización dicha mezcla por fusión mejora aún más el grado de exfoliación del componente de arcilla orgánica de la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica.

- 10 En forma de realización, poner en contacto en condiciones de polimerización por condensación comprende calentamiento a una temperatura superior a 100°C. En otra forma de realización, la puesta en contacto en condiciones de polimerización por condensación comprende el calentamiento a una temperatura inferior a 100°C. En otra forma de realización, la puesta en contacto en condiciones de polimerización por condensación comprende el calentamiento en presencia de un disolvente y un catalizador a una temperatura superior a 100°C. En otra forma de realización, la puesta en contacto en condiciones de polimerización por condensación comprende el calentamiento en presencia de un disolvente y un catalizador a una temperatura inferior a 100°C.

- 15 En una forma de realización, el primer monómero es un dianhídrido que presenta la estructura XL



- 20 en la que "j" y "k" son independientemente un número del 0 al 3; R¹¹ y R¹² son independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₅-C₂₀, o un radical aromático C₂-C₂₀; y W es un enlace, un radical alifático C₁-C₂₀ divalente, un radical cicloalifático C₅-C₂₀ divalente, un radical aromático C₂-C₂₀ divalente, un grupo enlazador de oxígeno, un grupo enlazador de azufre, un grupo enlazador de SO₂ o un grupo enlazador de Se.

- En una forma de realización, el dianhídrido XL se selecciona de entre el grupo que consta de dianhídrido de bisfenol A (BPADA), anhídrido 4,4'-oxidiftálico (4,4'-ODPA), anhídrido 3,4'-oxidiftálico (3,4'-ODPA), anhídrido 3,3'-oxidiftálico (3,3'-ODPA), dianhídrido de 4,4'-bifenilo, dianhídrido de 3,4'-bifenilo y combinaciones de los mismos.

- 25 En otra forma de realización, el dianhídrido empleado es cualquiera de los dianhídridos dados a conocer en la presente memoria.

- 30 En una forma de realización, el segundo monómero es una diamina seleccionada de cualquiera de las diaminas dadas a conocer en la presente memoria, por ejemplo meta-fenilendiamina. En una forma de realización, el segundo monómero es una diamina aromática. En una forma de realización, la diamina aromática se selecciona de entre el grupo constituido por metafenilendiamina, parafenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilo sulfona y 4,4'-oxidianilina.

- 35 Como se ha señalado, la composición de arcilla orgánica, empleada comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas. Las capas de silicato inorgánico, como se da a conocer en la presente memoria pueden proceder de materiales de arcilla inorgánica. En una forma de realización, las capas de silicato inorgánico proceden de una arcilla inorgánica seleccionada de entre el grupo que consta de caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, stevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos.

- 40 En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una composición de compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende (a) poner en contacto un dianhídrido con una diamina en un disolvente a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 105°C y 250°C en presencia de una composición de arcilla orgánica, comprendiendo dicha composición de arcilla orgánica capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, para proporcionar una primera mezcla de reacción de polimerización; (b) determinar una proporción de amina a anhídrido en la primera mezcla de reacción de polimerización; (c) opcionalmente añadir más dianhídrido o diamina a la primera mezcla de reacción de polimerización para proporcionar una segunda mezcla de reacción de polimerización; y (d) eliminar el disolvente de la primera mezcla de reacción de polimerización o de la segunda mezcla de reacción de polimerización utilizando un extrusor de desvolatilización para proporcionar una primera composición del compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende un componente de polímero y un componente de arcilla orgánica en la que el componente de arcilla orgánica está exfoliado por lo menos un 10%. En una forma de realización, el procedimiento comprende además

una etapa de mezclar fundida la primera composición polímero-arcilla orgánica a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C.

5 En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición del compuesto de polieterimida y arcilla orgánica que comprende (a) poner en contacto dianhídrido de bisfenol A (BPADA) con una diamina en ortodichlorobenceno a una temperatura comprendida en un intervalo entre 125°C y 250°C en presencia de una composición de arcilla orgánica, comprendiendo dicha composición de arcilla orgánica capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, para proporcionar una primera mezcla de reacción de polimerización; (b) determinar una proporción de amina a anhídrido en la primera mezcla de reacción de polimerización; (c) opcionalmente añadir más dianhídrido o diamina a la primera mezcla de reacción de polimerización para proporcionar una segunda mezcla de reacción de polimerización; y (d) eliminar el ortodichlorobenceno de la primera mezcla de reacción de polimerización o de la segunda mezcla de reacción de polimerización utilizando un extrusor de desvolatilización para proporcionar una primera composición del compuesto polímero y arcilla orgánica que comprende un componente de polímero y un arcilla orgánica en la que el componente de arcilla orgánica está exfoliado por lo menos un 10%.

15 En una forma de realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de un compuesto de polieterimida y arcilla orgánica que comprende (a) poner en contacto el anhídrido 4,4'-oxidiftálico (4,4'-ODPA) con una diamina en ortodichlorobenceno a una temperatura comprendida en un intervalo entre 125°C y 250°C en presencia de una composición de arcilla orgánica, comprendiendo dicha composición de arcilla orgánica capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, para proporcionar una primera mezcla de reacción de polimerización; (b) determinar una proporción de amina a anhídrido en la primera mezcla de reacción de polimerización; (c) opcionalmente añadir más dianhídrido o diamina a la primera mezcla de reacción de polimerización para proporcionar una segunda mezcla de reacción de polimerización; y (d) eliminar el ortodichlorobenceno de la primera mezcla de reacción de polimerización o de la segunda mezcla de reacción de polimerización utilizando un extrusor de desvolatilización para proporcionar una primera composición del compuesto polímero y arcilla orgánica que comprende un componente de polímero y un arcilla orgánica en la que el componente de arcilla orgánica está exfoliado por lo menos un 10%.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proponen solamente para ilustrar los procedimientos y formas de realización según la invención y como tal no debe interpretarse que imponen limitaciones a las reivindicaciones.

30 El dianhídrido de bisfenol A (BPADA, CAS nº 38103-06-9) (97,7% de pureza) se adquirió en GE Plastics. El anhídrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA, CAS nº 1823-59-2) (99% de pureza) fue de Chriskev Company, Lenexa, Kansas, EE.UU.

El tetrafluoroborato de 2,4,6-trifenil-pirilio, anilina, 4-fenoxianilina, 4-cumilfenol, carbonato potásico, 1-fluoro-4-nitro-benceno, paladio sobre carbón y formiato de amonio se consiguieron en Aldrich.

35 Las composiciones de arcilla orgánica (arcillas orgánicamente modificadas) se prepararon con montmorillonita Kunipia F a menos que se indique lo contrario. Véanse, por ejemplo, las composiciones de arcilla orgánica con Nanocor PGN. Montmorillonita Kunipia F se adquirió en Kunimine Industries Co. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) comunicada por el fabricante es 115 meq/100 g. Kunipia F sin deshidratar contiene 8% en peso de humedad a temperatura ambiente y un análisis de sodio de una muestra de Kunipia F sin deshidratar dio un contenido en sodio de 23.850 (± 500) ppm, lo que indica una CIC de 103,7 meq/100 g para muestra sin deshidratar.

40 A los efectos de esta descripción se utilizó un valor de capacidad de intercambio catiónico de 100 meq/100 g para todos los cálculos y preparados de materiales. El aspecto de la proporción de montmorillonita Kunipia F es 320 (promedio), 80 (mínimo) y 1120 (máximo). Montmorillonitas comparables pueden conseguirse en Nanocor. Los productos PGV y PGN que tienen aspecto de las proporciones de 150-200 y 300-500 nm respectivamente. Las capacidades de intercambio catiónico de las arcillas PGV y PGN es 145 ($\pm 10\%$) y 120 (± 10) meq/100 g respectivamente.

45 La exposición a ultrasonidos de montmorillonitas orgánicamente modificadas en disolvente se realizó utilizando un modelo 450 W de Branson Sonifier 450 con una sonda sólida de 1,3 cm (0,5") de diámetro. Para la exposición a ultrasonidos a gran escala (arcillas > 100 g), se utilizó un modelo de 1500 W de procesador Ultrasonic de alta intensidad serie Autotune de Sonics & Materials Inc.

50 Se realizaron mediciones de TGA en un Perkin Elmer TGA 7 utilizando el programa informático Pyris. Se utilizó un aumento gradual de temperatura que abarca de 25 a 900°C a un ritmo de 20°C/minuto para todas las muestras de la aumentadas gradualmente. Se realizaron series de isotermas a 400°C para examinar la estabilidad térmica a la temperatura de tratamiento/extrusión objetivo. Las estabilidades térmicas se presentan como la temperatura de inicio de de pérdida de masa y % de retención de peso en 30 minutos para las series isotérmicas.

Se utilizó análisis termomecánico (TMA) para medir la CTE de muestras de película. Se cortaron las muestras de película con 2 cuchillas de afeitar espaciadas 4 mm en una plantilla a medida. El análisis se realizó sobre un

5 analizador termomecánico TMA Q400, número de serie 0400-0007, de TA Instruments. Los parámetros experimentales se fijaron en 0,050 N de fuerza, peso estático de 5,000 g, purga con nitrógeno a 50,0 ml/min e intervalo de muestreo de 0,5 s/pt. Calibración de la CTE se realizó con un patrón de aluminio a un ritmo de 5°C/min bajo purga con nitrógeno desde 0 a 200°C. Calibración de la temperatura se realizó con un patrón de indio a un ritmo de 5°C/min bajo purga con nitrógeno. Después de la calibración, se verificó que la calibración de la CTE estaba dentro de 1 ppm/°C y la calibración de la temperatura se verificó que estaba dentro de 0,5°C de los valores esperados.

10 Se realizaron mediciones de microscopia de transmisión electrónica (TEM) en muestras de película empapadas en una matriz de epoxi y a continuación se cortaron secciones a temperatura ambiente de un espesor de ~ 100 nm utilizando un microtomo Reichert Ultracut E. Las secciones cortadas se recogieron en rejillas de cobre y a continuación se fotografiaron utilizando un microscopio de transmisión electrónica Philips CM100-(100KV).

15 Se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X (XRD) (XRD de ángulo pequeño) en un difractorómetro de avance Bruker D8 utilizando geometría $\theta - \theta$. Se utilizó radiación $K\alpha$ de Cu filtrado en Ni con un detector sensible en la posición 50 m M-Braun PSD y una rendija incidente de 0,6 mm. El intervalo de exploración fue de 1,4-25 grados 2θ .

20 El análisis de contenido de sodio se realizó utilizando espectrometría de emisión de plasma acoplada inductivamente con nebulización de la solución (ICP-AES, Varian Liberty II). El análisis de combustión (análisis de C-H) en composiciones de arcilla orgánica (arcillas modificadas) se realizaron en LECO Corporation (Web:www.leco.com). Se realizaron experimentos a pequeña escala de mezcla fundida de polímero y arcillas modificadas en un instrumento de Haake Rheomix 600.

Por ciento exfoliación se define como sigue. Inorgánica tiene un efecto volumétrico en el coeficiente de térmica

25 Expansión (CTE). Cada % de volumen de relleno incorporado en una matriz de polímero, hay una reducción correspondiente de % en CTE. Por lo tanto, cuando una composición de arcilla orgánica se añade a una resina polimérica, cualquier disminución en CTE arriba el efecto volumétrico está directamente relacionada con la exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la matriz de polímero. Un por ciento exfoliación puede calcularse como el cociente entre la CTE normalizada (CTE debido llenado volumétrico) a la experimentalmente CTE medido. Para calcular el CTE normalizado, el silicato de porcentaje del peso añadido fue convertido en un % de volumen con la densidad de los silicatos (2,86 g/cc según la hoja de datos técnicos de proveedores) y una densidad de polieterimida estándar (1,27 g/cc según la hoja de datos técnicos de proveedores). Por lo tanto, puede traducirse cada silicato de % en peso un volumen % por multiplicación por 0,00444. Por lo tanto,

30
$$\text{CTE normalizado} = \text{CTE sin relleno} - (0,00444 \times \text{CTE sin relleno} \times \% \text{ en peso silicato}),$$

y la exfoliación por ciento está dada por

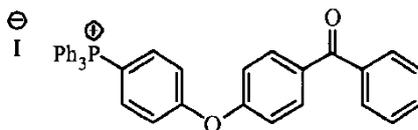
$$\% \text{ de exfoliación} = \text{CTE rellena (medición experimental)} / \text{CTE normalizada}.$$

Preparación de sales de fosfonio cuaternario que contiene fenona

35 Ejemplo 73 Preparación de 4-yodo-fenoxi-benzofenona

40 Un matraz de 1000 ml de 3 bocas de fondo redondo provisto de una trampa de Dean-Stark, condensador, barra de agitación y adaptador de gas nitrógeno se cargó con 4-yodofenol (19,0 g, 0,086 mol), 4-fluorobenzofenona (15,72 g, 0,079 mol), carbonato potásico (7,16 g, 0,0518 mol), DMF (157 ml) y tolueno (16 ml). La mezcla resultante se agitó y se calentó a reflujo durante 2 horas (temperatura de la solución ~ 160°C) bajo atmósfera de nitrógeno. Se recogió agua en la trampa durante este período. Después de 2 horas, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se añadió agua (400 ml) a la reacción mezcla y el producto deseado precipitó de la solución en forma de un sólido blanco crema. El producto se continuó purificando por recristalización en isopropanol (400 ml) para dar el producto deseado en forma de un sólido cristalino blanco (25 g, 87% de rendimiento).

Ejemplo 74 Síntesis de yoduro de 4-(4-benzoil-fenoxi)-fenil trifenil fosfonio, **32**



45

32

A un matraz de 3 bocas de fondo redondo de 250 ml provisto de un condensador y entrada de gas nitrógeno se añadieron 4-yodofenoxi-benzofenona (25,00 g, 0,0624 mol), trifenilfosfina (16,38 g, 0,0624 mol), acetato de paladio

(0,14 g, 0,624 mmol) y xileno desgasificado (125 ml). Se barboteó argón en toda la solución durante 1 hora para eliminar el oxígeno. La mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas tras lo cual se formó una solución naranja oscuro. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y la fase de la sal de fosfonio se separó del xileno en forma de un sólido naranja oscuro. El avance de la reacción se controló utilizando TLC con una solución de revelado cloruro de metileno/metanol 90/10. Se purificó más el producto por cromatografía ultrarrápida utilizando gel de sílice 60 (500 g) y cloruro de metileno con metanol al 5% como disolvente. Una impureza roja se eluyó en primer lugar seguido de la sal de fosfonio deseada **32** (40 g, 82% de rendimiento) que se aisló en forma de un polvo de color crema después de la eliminación del disolvente.

Preparación de dicloruro de bis-4-(trifenilfosfonio) benzofenona

- 10 Un tubo de ensayo de 20 ml con tapón se equipó con una purga de nitrógeno y los reactivos diclorobenzofenona 1,0 g (0,00398 mol) y se añadieron trifenilfosfina 2,1 g (0,00769 mol). La reacción se calentó a 270°C utilizando un bloque de aluminio caliente durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente el sólido se disolvió en cloroformo y añadió gota a gota a hexanos. El sólido púrpura soluble en agua resultante se redisolvió en cloroformo y se volvió a aislar añadiendo en primer lugar la solución de cloroformo a 20 ml de éter etílico y se recogió por filtración al vacío. El análisis por GC-MS mostró dos picos, uno correspondiente al producto monofosfonio y un segundo al producto difosfonio. El rendimiento aislado final fue 1,1 g.

Preparación de composiciones del compuesto polímero-arcilla orgánica que comprenden cationes fosfonio cuaternario que contienen fenona

- 20 Ejemplo 75 Síntesis de PhEK-MMT, la composición de arcilla orgánica derivada de yoduro de 4-(4-benzoil-fenoxi)-fenil-trifenilfosfonio y montmorillonita sódica

- 25 Un matraz de fondo redondo de 5 l equipado con un agitador mecánico se cargó con montmorillonita sódica (30 g, 0,03 moles) y agua desionizada (2,5 l). La solución se agitó y calentó a 85°C hasta que la montmorillonita sódica se dispersó bien. Una solución de sal de fosfonio **32** (22,8 g, 0,034 moles) en acetonitrilo (600 ml) se calentó a aproximadamente 60°C y después se agregó a la suspensión montmorillonita sódica durante 10 minutos. Después de la adición de la solución salina, la mezcla de reacción se agitó a 85°C durante 3 horas.

- 30 La composición de arcilla orgánica (también a veces denominada montmorillonita modificada, o simplemente "arcilla modificada") se recogió por filtración y se lavó con agua caliente (2 l, 80°C) para eliminar las impurezas de sales inorgánicas y el subproducto de yoduro sódico de la reacción de intercambio. La arcilla modificada se purificó aún más por redispersión en acetonitrilo (2 l) a 60°C, seguido de filtración para eliminar cualquier sal de fosfonio en exceso. La arcilla purificada se secó al vacío durante 24 horas a 150°C y se molió para dar PhEK-MMT en forma de un polvo fino (40 g, 72% de rendimiento).

Síntesis de bs-4-(trifenilfosfonio) benzofenona-MMT

- 35 Un vaso de 500 ml se cargó con 200 ml de agua y 0,7183 g de dicloruro de bis-4-(trifenilfosfonio) benzofenona. Se calentó la mezcla a reflujo durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente se aisló la arcilla orgánica por centrifugación, se lavó con dos porciones de 200 ml de agua desionizada y se recogió por centrifugación.

Preparación de composiciones del compuesto polímero-arcilla orgánica que comprenden cationes de fosfonio cuaternario que contienen fenona

Ejemplos 76-78 Composición del compuesto polímero-arcilla orgánica que comprende PEEK 450G

- 40 La resina PEEK 450G se molió criogénicamente con tamaño de 3 mm. El material resultante tenía una mezcla de polvo fino y gránulos más grandes. El material molido pasó a través de una malla de 1 mm y se recogieron los gránulos de polvo fino. La molienda era necesaria para alimentar el material a través del extrusor de diámetro pequeño de 16 mm y para asegurar buena mezcla de la arcilla molida.

- 45 Se mezcló la resina molida con PhEK-MMT en polvo (para preparación véase el ejemplo 75) en una cantidad correspondiente a una carga de silicato inorgánico del 5%. Para comparar el efecto de la estructura química del catión orgánico sobre las propiedades de la composición del compuesto polímero-arcilla orgánica se prepararon de este modo otras dos arcillas modificadas orgánicamente (ejemplos 77 y 78). De este modo se prepararon también mezclas de la resina PEEK 450G molida con las composiciones de arcilla orgánica Cumyl-MMT (ejemplo 77) y TPP-MMT (ejemplo 78). La preparación de Cumyl-MMT, composición de arcilla orgánica con catión organofosfonio 15 se da en el ejemplo 15 del documento WO 2008/002866. TPPMMT es una composición de arcilla orgánica que comprende capas de silicato procedentes de arcilla montmorillonita sódica y un haluro de tetrafenilfosfonio y puede prepararse por procedimientos dados a conocer en la presente memoria. Las cantidades de composición de arcilla orgánica y resina polimérica utilizadas en los ejemplos 76-78 se dan en la tabla 13. Las formulaciones se mezclaron colocando ambos componentes en una bolsa de plástico y agitando durante varios minutos.

Tabla 13

Ejemplo	Referencia	76	77	78
Resina polimérica	PEEK 450G	PEEK 450G	PEEK 450G	PEEK 450G
Carga de silicato	0%	5%	5%	5%
Composición de arcilla orgánica	Ninguna	PhEK-MMT	Cumyl-MMT*	TTP-MMT**
% en peso de silicato en arcilla	0%	65%	58%	75%
Composición en peso de arcilla orgánica †	0 gramos	16,92 gramos	18,97 gramos	14,67 gramos
PEEK 450G en peso	220,00 gramos	203,08 gramos	201,3 gramos	205,33 gramos
Peso total de formulación	220,00 gramos	220,00 gramos	220,00 gramos	220,00 gramos

5 * La preparación de la composición Cumyl-MMT de arcilla orgánica se da en el ejemplo 15 del documento WO 2008/002866 . ** TPP-MMT es una composición de arcilla orgánica procedente de arcilla de montmorillonita sódica y una sal haluro de tetrafenil fosfonio

10 Después de agitar, la mezcla de la composición de arcilla orgánica y la resina polimérica se extruyó a 0,23 kg por hora en un extrusor de doble tornillo de 16 mm (L/D = 25) con un tornillo co-rotativo y engranado y el extruido se hizo bolitas. Las bolitas recogidas para cada material a bajo rendimiento (0,23 kg/h) se moldearon por compresión en discos finos utilizando una prensa caliente. Los discos se sometieron a análisis TEM determinar el grado de dispersión. Los resultados se recogen en la tabla 14.

Tabla 14: Resultados de análisis de TEM

Ejemplo	Composición de arcilla orgánica	Resina polimérica	Clasificación TEM
76	PhEK-MTT	PEEK-450G	Buena dispersión
77	Cumyl-MTT	PEEK-450G	Poca dispersión
78	TPP-MMT	PEEK-450G	Poca dispersión

15 El análisis de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de la composición del compuesto polímero-arcilla orgánica extruido que comprende la arcilla PhEK-MMT modificada en PEEK (ejemplo 76) indicó buena dispersión de la composición de la arcilla orgánica en la matriz de polímero. La dispersión obtenida fue superior a la observada en los ejemplos 77 y 78. Ninguno de los tactoides grandes de arcilla eran visibles y la mayoría de la arcilla parece estar en forma de pequeñas pilas de capas de silicato lo que indica un alto grado de exfoliación de la composición de arcilla orgánica en la matriz de polímero. Se cree que la mejor dispersión observada para la composición de compuestos de polímero-arcilla orgánica del ejemplo 76 se debe a las similitudes estructurales entre la resina polimérica utilizada, PEEK 450G y la composición de la arcilla orgánica PhEK MMT utilizada. La resina PEEK 450G y la composición de arcilla orgánica PhEK MMT comprenden restos de benzofenona sustituidos con 4-ariloxi.

20 Ninguna de las composiciones de arcilla orgánica empleadas en los ejemplos de 77 y 78 comprenden un resto de benzofenona sustituido con 4-ariloxi.

25 Análisis de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de la composición del compuesto de polímero-arcilla orgánica extruido del ejemplo 78 (arcilla cumyl-MMT modificada en PEEK) indicaba dispersión relativamente escasa. Los tactoides grandes de la composición de arcilla orgánica eran visibles en las micrografías de transmisión de electrones tomadas, lo que indicaba que por lo menos una parte de la composición de arcilla orgánica no se exfolió completamente dentro de la matriz de polímero PEEK.

Los resultados por TEM de la arcilla TPP-MMT modificada en PEEK (ejemplo 78) indicaban asimismo dispersión relativamente escasa de la composición de arcilla orgánica en la resina polimérica. Los tactoides grandes de arcilla eran visibles en las micrografías de transmisión de electrones tomadas, lo que indicaba que por lo menos una parte de la composición de arcilla orgánica no se exfolió completamente dentro de la matriz de polímero PEEK.

- 5 Preparación de las composiciones del compuesto polímero-arcilla orgánica utilizando técnicas de mezcla fundida en composiciones sustancialmente exentas de polieterimidas

Ejemplos 79-81

10 Los ejemplos siguientes ilustran la utilización de la metodología proporcionada por la presente invención para la preparación de la composición de compuestos polímero-arcilla orgánica que están sustancialmente exentos de polieterimidas y cuyo grado de exfoliación de la composición de arcilla orgánica constituyente es por lo menos el 10 por ciento. De este modo, 70 gramos de una resina polimérica (véase la Tabla 15 a continuación) se combinaron con 4,98 gramos de la composición de arcilla orgánica BAPP-TPPy-MMT. Los polvos se mezclaron agitando en un recipiente cerrado durante 2 minutos. La mezcla resultante se calentó en un tazón de mezclado HAAKE a 50 rpm. La mezcla se mantuvo a temperatura según la tabla 15. Se tomaron muestras cada cinco minutos de la mezcla molida en el tazón de mezclado HAAKE. La muestra del minuto 15 se prensó en una película entre dos hojas de papel de aluminio revestido de teflón a 760F. La muestra de película prensada se sometió a análisis por análisis termomecánico y el CTE medido en el intervalo de 30 a 200°C. La película presionada tuvo unos valores de CTE enumerados en la tabla 15.

Tabla 15: Composiciones del compuesto polímero-arcilla orgánica preparadas por derriten la mezcla fundida

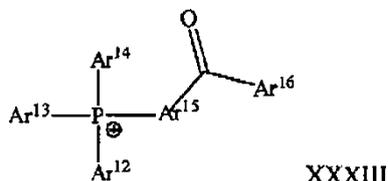
Ejemplo	Resina polimérica	Composición de arcilla orgánica	Temperatura de mezclado	CTE de película (30-230°C)
79	PEEK 150P	BAPP-TPPy-MMT	380°C	67 ppm/°C
80	PPSU*	BAPP-TPPy-MMT	380°C	61 ppm/°C
81	PES** (ULTRASON E2010)	BAPP-TPPy-MMT	380°C	54 ppm/°C

20 * PPSU = RADEL R, ** PES = POLIETERSULFONA

25 Los datos en la tabla 15 demuestran que las composiciones de compuestos polímero-arcilla orgánica que están sustancialmente exentas de polieterimidas pueden prepararse según el procedimiento de la presente invención mezclando fundida una composición de arcilla orgánica cuaternaria con una resina polimérica a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 450°C. Los datos sugieren que para conseguir altos niveles de exfoliación (> 10% de exfoliación) la resina polimérica y la composición de arcilla orgánica debería mezclarse fundida en mayor cizallamiento que se suele proporcionar en un mezclador de poco cizallamiento como por ejemplo un mezclador Haake. Se cree que las composiciones de 79-81 habrían alcanzado un % de exfoliación mayor del 10% habrían realizado la mezcla fundida sido en un medio de cizallamiento mayor como por ejemplo un extrusor de doble tornillo operado a una temperatura comprendida en un intervalo entre aproximadamente 300°C y 30 450°C.

REIVINDICACIONES

1. Composición de arcilla orgánica que comprende capas de silicato inorgánico y capas orgánicas alternas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII



5

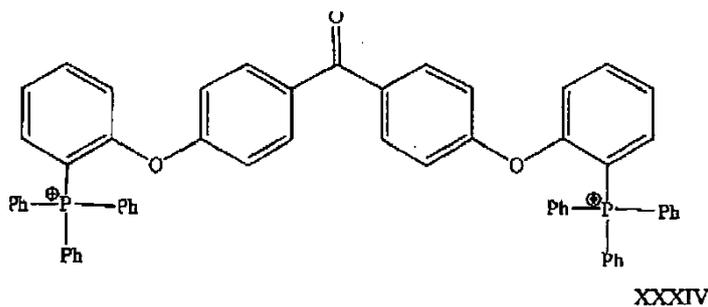
en la que Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴ y Ar¹⁵ son independientemente radicales aromáticos de C₂-C₅₀; y Ar¹⁶ es un radical aromático de C₂-C₂₀₀, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

2. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que Ar¹⁶ es un grupo fenilo.

10 3. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero polieterimida.

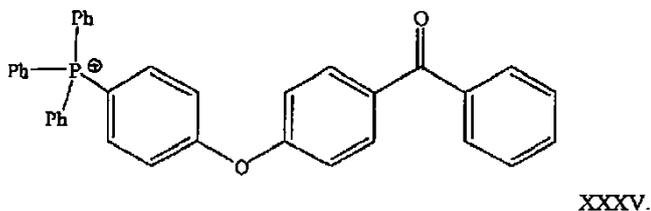
4. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que Ar¹⁶ es una cadena de polímero de poliéter cetona.

5. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que dicho catión fosfonio cuaternario tiene la estructura XXXIV.



15

6. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que dicho catión fosfonio cuaternario tiene la estructura XXXV



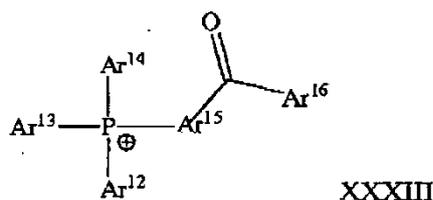
20

7. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que las capas de silicato inorgánico derivan de una arcilla inorgánica seleccionada de entre el grupo constituido por caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, estevensita, hectorita, mica tetrasilílica, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos.

25

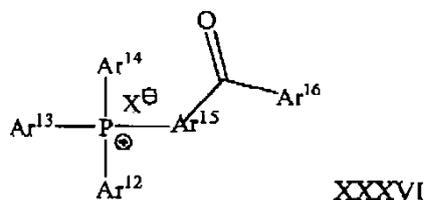
8. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 1, en la que las capas de silicato inorgánico proceden de la montmorillonita.

9. Procedimiento para la preparación de una composición de arcilla orgánica que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión fosfonio cuaternario que tiene la estructura XXXIII



5 en la que Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴ y Ar¹⁵ son independientemente radicales aromáticos de C₂-C₅₀; y Ar¹⁶ es un radical aromático de C₂-C₂₀₀, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático, comprendiendo dicho procedimiento:

(a) poner en contacto en una primera mezcla de reacción una sal de organofosfonio que tiene la estructura XXXVI



10 en la que Ar¹², Ar¹³, Ar¹⁴ y Ar¹⁵ son independientemente radicales aromáticos C₂-C₅₀; y Ar¹⁶ es un radical aromático C₂-C₂₀₀, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático; y X es un contraión que equilibra la carga; con un silicato estratificado en presencia de un disolvente; y

(b) aislar la composición del producto de arcilla orgánica.

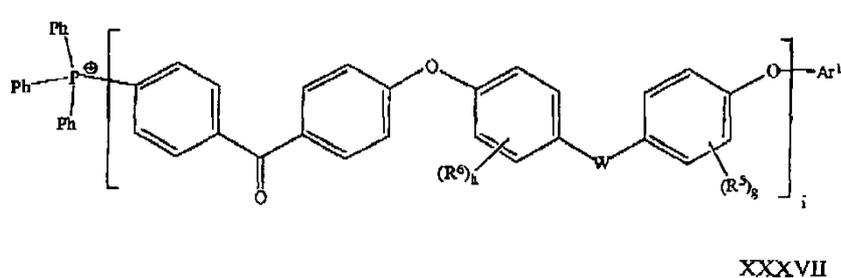
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicha puesta en contacto se realiza en un disolvente que comprende por lo menos un disolvente orgánico.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicha puesta en contacto se realiza en un disolvente que comprende agua.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho silicato estratificado comprende una arcilla inorgánica seleccionado de entre el grupo constituido por caolinita, dickita, nacrita, haloisita, antigorita, crisotilo, pirofilita, montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, sauconita, estevensita, hectorita, mica tetrasilíca, taeniolita sódica, moscovita, margarita, talco, vermiculita, flogopita, xantofilita, clorita y combinaciones de los mismos.

13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho silicato estratificado comprende arcilla montmorillonita.

14. Composición de arcilla orgánica que comprende capas alternas de silicato inorgánico y capas orgánicas, comprendiendo dichas capas orgánicas un catión de fosfonio cuaternario polimérico, presentando dicho catión de organofosfonio polimérico la estructura XXXVII



25 en la que "g" y "h" son independientemente un número de 0 a 4; W es un enlace, un radical alifático C₁-C₂₀ divalente, un radical cicloalifático C₂-C₂₀ divalente, un radical aromático C₂-C₂₀ divalente, un grupo oxígeno de enlace, un grupo azufre de enlace, un grupo SO₂ de enlace o un grupo Se de enlace; R⁵ y R⁶ son independientemente, en cada caso, un átomo de halógeno, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₂-C₂₀ o un radical aromático C₂-C₂₀; "i" es un número de 10 a 1000; y Ar¹⁷ es un radical aromático C₁₀-C₂₀₀, o una cadena de polímero que comprende por lo menos un grupo aromático.

30

15. Composición de arcilla orgánica según la reivindicación 14, en la que Ar¹⁷ es un radical aromático que tiene la estructura XXXVIII

