

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 937**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08709881 .0**

96 Fecha de presentación: **22.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121774**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Copolímero de bloque reactivos como aditivos para la preparación de compuestos de silicato-polímero**

30 Prioridad:

26.02.2007 US 711206

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

02.01.2013

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

02.01.2013

73 Titular/es:

**MACRO-M S.A. DE C.V. (100.0%)
Paseo de los Tamarindos No. 400 B Piso 26, Col.
Bosques De Las Lomas, Distrito Federal
05120 MEXICO , MX**

72 Inventor/es:

**FLORES SANTOS, LETICIA;
GONZALEZ MONTIEL, ALFONSO y
DOLORES BAEZA, MARIA**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 393 937 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros en bloque reactivos como aditivos para la preparación de compuestos de silicato-polímero

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

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

2. DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA RELACIONADO

15 En la invención progenitora, la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No. 11/508,407, se descubrió un copolímero en bloque que funciona bien como un compatibilizador. En una realización, se describió un proceso para la elaboración de un copolímero en bloque que tiene un primer bloque con grupos funcionales proporcionados por medio de un monómero acrílico, en donde no se usó algún paso de purificación después de la polimerización del primer bloque, de modo que una cantidad de monómero residual sin reaccionar, que tiene grupos funcionales, se dejó intencionalmente en el producto de reacción del primer paso. Se agregó un segundo bloque al primer bloque para formar el copolímero en bloque. El segundo bloque se polimerizó preferentemente de al menos un monómero vinílico y el monómero residual sin reaccionar que tiene grupos funcionales. Por consiguiente, los grupos funcionales se agregaron en el segundo bloque, así como en el primer bloque, lo que se descubrió proporcionaba un copolímero en bloque que funcionaba bien como un compatibilizador.

25 Una composición de mezcla típica en la patente progenitora comprende desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 98% en peso de un primer polímero termoplástico, el cual tiene grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en amino, amida, imida, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, anhídrido, epoxi, sulfo, sulfonilo, sulfinilo, sulfhidrilo, ciano e hidroxilo, desde aproximadamente 0.01 hasta aproximadamente 25 % en peso de un copolímero en bloque que incluye un primer bloque, el cual tiene unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico y un segundo bloque, el cual tiene unidades monoméricas de uno o varios monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado en el primer bloque, y desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 98% en peso de un segundo polímero termoplástico, que es miscible con o compatible con el segundo bloque del copolímero en bloque, y en donde el monómero acrílico tiene grupos funcionales que deben reaccionar con los grupos funcionales en el primer polímero termoplástico.

40 La invención progenitora proporciona en una realización un proceso para la elaboración de un copolímero en bloque, que incluye los pasos de hacer reaccionar un monómero acrílico, que tiene grupos funcionales, y uno o varios monómeros vinílicos en presencia de un iniciador de radicales libres y un radical libre estable para formar un producto de reacción, en donde el producto de reacción incluye monómero acrílico sin reaccionar residual, y hacer reaccionar uno o varios monómeros vinílicos con el producto de reacción para formar un segundo bloque, en donde el segundo bloque incorpora el monómero acrílico sin reaccionar residual.

45 La presente invención se refiere a una aplicación en donde la invención progenitora se usa en la preparación de compuestos de silicato-polímero. Arcillas y otros rellenos se agregan a los polímeros para proporcionar una composición que es deseable en uno o varios aspectos.

50 Los nanocompuestos de silicato-polímero ofrecen varias ventajas significativas sobre los compuestos tradicionales de silicato-polímero. Los compuestos convencionales de silicato-polímero usualmente incorporan un alto contenido de rellenos inorgánicos -desde 10 hasta tanto como 50 por ciento en peso (% en peso)- para lograr las propiedades mecánicas o térmicas deseadas. Los nanocompuestos poliméricos pueden alcanzar las propiedades deseadas, tales como mayor resistencia a la tracción, temperatura de desviación térmica mejorada y resistencia al fuego ("flame retardance") mejorada, con típicamente 3-5% en peso del nanorelleno, produciendo materiales con gravedad específica cercana a la del polímero sin relleno, buena apariencia superficial y mejor capacidad de procesamiento que los refuerzos tradicionales. Otras propiedades de los nanocompuestos tales como claridad óptica y propiedades mejoradas de barrera no se pueden duplicar mediante resinas rellenas convencionalmente en cualquier carga. (Bins & Associates, Plastics Additives & Compounding, 2002, 30-33.)

60 Un procedimiento general para preparar los nanocompuestos poliméricos es emplear un procedimiento conocido

como química de intercalación de sólidos inorgánicos en capas. En este procedimiento, las cadenas poliméricas se pueden insertar en el espacio intercapa de estos sólidos en capas. Los sólidos en capas incluyen grafito, minerales de arcilla, dicalcogenuros de metales de transición, fosfatos metálicos, fosfonatos e hidróxidos de doble capa, etc. Entre éstos, los minerales de arcilla se han usado ampliamente y se ha comprobado que son muy eficaces debido a su estructura y propiedades únicas. Tales minerales incluyen arcillas naturales de la familia de la esmectita (por ejemplo, montmorillonita, hectorita y saponita) y arcillas sintéticas (fluorohectorita, laponita y magadita). Entre éstas, la montmorillonita y la hectorita son hasta la fecha las más usadas ampliamente. (Zeng, Q.; Yu, A.; Lu, G.; Paul, D., J. Nanosci. Nanotech. 2005, Vol. 5, No. 10, 1574-1592).

La dispersión de las arcillas en capas en una matriz polimérica puede conducir a un compuesto o un nanocompuesto convencionales, dependiendo de la naturaleza de los componentes y de las condiciones de procesamiento. Los compuestos convencionales se obtienen si el polímero no se puede intercalar en las galerías de minerales de arcilla. Las propiedades de tales compuestos son similares a las de los compuestos poliméricos reforzados por micropartículas. (Zeng, Q.; Yu, A.; Lu, G.; Paul, D., J. Nanosci. Nanotech. 2005, Vol. 5, No. 10, 1574-1592.). Por otro lado, si el polímero se intercala en las galerías de arcilla se pueden producir dos nanoestructuras de extremo. Una es un nanocompuesto intercalado, cuyas capas ordenadas se mantienen con el polímero existente entre las capas de silicato, además rodean a las partículas de arcilla. La otra es un nanocompuesto exfoliado o deslaminado, en donde las capas de silicato están completamente dispersas en una matriz polimérica continua, y de este modo las partículas de silicato (arcilla) pierden la estructura ordenada. En general, los nanocompuestos exfoliados presentan mayores mejoras de las propiedades materiales que los nanocompuestos exfoliados, y por lo tanto típicamente es el escenario más deseado. (Argoti, S. D.; Reeder, S.; Zhao, H.; Shipp, D. A. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 2002, 43, 267-268.) La dispersión completa de las plaquitas de arcilla (capas de silicato) en un polímero optimiza el número de elementos de reforzamiento disponibles para llevar una carga aplicada y desviar las fisuras. El acoplamiento entre la enorme área superficial de las plaquitas de arcilla $\sim 760 \text{ m}^2/\text{g}$ y la matriz polimérica facilita la transferencia de tensión a la fase de refuerzo, permitiendo mejoramientos de la tracción y la dureza ("toughening"). Los compuestos de polímero-arcilla convencionales que contienen tactoides de nanocapas agregadas, comúnmente mejoran la rigidez, pero a menudo sacrifican la resistencia, el alargamiento y la dureza. No obstante, los nanocompuestos de arcilla exfoliados, han mostrado mejoramientos en todos los aspectos de su función mecánica. Las nanocapas con alta proporción de aspecto también proporcionan propiedades que no son posibles para compuestos a escala más grande. Las capas de arcilla impermeables obligan a un trayecto tortuoso para que un permeante atraviese los nanocompuestos. Todas las características mejoradas de barrera, resistencia química, captación reducida de solvente y resistencia al fuego ("flame retardance") de nanocompuestos de arcilla-polímero se benefician de los trayectos de difusión ocultos a través del nanocompuesto. (LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Appl. Arcilla Sci. 1999, 15, 11-29).

Considerando la importancia de la obtención de los nanocompuestos de arcilla exfoliados en matrices poliméricas, se han propuesto varias estrategias de procesamiento, las cuales se describen a continuación. (Zeng, Q.; Yu, A.; Lu, G.; Paul, D., J. Nanosci. Nanotech. 2005, Vol. 5, No. 10, 1574-1592).

1. Polimerización *in situ*. En esta técnica, los monómeros se intercalan en las arcillas en capas y a continuación se polimerizan en la galería por medio de calor, radiación, iniciadores o catalizadores previamente intercalados. Esta estrategia se ha aplicado principalmente para la condensación de polímeros tales como poliuretanos, poliamidas, tereftalato de polietileno, epoxi, polilactonas y polisiloxanos, óxido de polietileno, aunque también se ha aplicado para otros polímeros como poliestireno. (LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Appl. Arcilla Sci. 1999, 15, 11-29.) Hay varias patentes en las cuales los nanocompuestos de nylon se forman usando un monómero que también actúa como un agente de hinchamiento o tensioactivo, ya que éste tiene un grupo guía formado por un grupo amonio, piridinio, sulfonio o fosfonio. (Patente de los Estados Unidos No. 4,739,007, expedida a Usuki et al.; Patente de los Estados Unidos No. 4,810,734, expedida a Kawasumi, et al.; y Patente de los Estados Unidos No. 4,889,885, expedida a Usuki et al.) Algunas de las desventajas de esta técnica son: i) la exfoliación de la arcilla depende del grado de hinchamiento de la arcilla y la proporción de difusión de los monómeros en la galería y ii) se pueden formar oligómeros por polimerización incompleta. Rodak et al. en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060211803 modifican la arcilla mediante el contacto de ésta con un compuesto catiónico insaturado y una alcoxiamina o un aducto de la misma. La arcilla previamente activada resultante, que contiene una alcoxiamina catiónica enlazada a la arcilla, después se puede tratar con un monómero para proporcionar un polímero que está enlazado a la arcilla, formando así un material de nanocompuestos. La estrategia es complicada, ya que requiere el uso de un catión sofisticado que lleva un doble enlace capaz de reaccionar con una alcoxiamina. La reacción entre la alcoxiamina y el catión se hace en una solución no acuosa. La polimerización adicional con el monómero que formará la matriz polimérica está limitada a monómeros polimerizables mediante un proceso de polimerización controlada por radicales.

2. Exfoliación en Solución. En este caso, las arcillas en capas se exfolian en plaquitas simples usando un solvente en el cual es soluble el polímero. El polímero luego se mezcla con la suspensión de arcilla y se adsorbe sobre las plaquitas. Finalmente el solvente se elimina del complejo de arcilla-polímero a través de evaporación. Esta técnica usualmente se emplea para modificar polímeros polares tales como epoxi, poliimida, polietileno, poli(metilmecacrilato) y también polímeros elaborados mediante procesos de emulsión tales como copolímeros de estireno-butadieno y estireno-acrilonitrilo. Algunas de las desventajas de esta técnica son: i) no siempre está disponible un sistema de solvente de polímero-arcilla compatible, ii) el uso de grandes cantidades de solvente y iii) puede ocurrir la cointercalación para el solvente y el polímero.

3. Intercalación de Fusión. En este caso, las arcillas en capas se mezclan directamente con la matriz polimérica en estado fundido. La formación de los nanocompuestos poliméricos se activa por diferentes fuerzas, dependiendo de la técnica usada. Esta es una técnica usual para estireno y poliolefinas. Aunque en el caso de las poliolefinas se requiere un compatibilizador. La desventaja principal de esta técnica es la lenta penetración (transporte) del polímero dentro de la galería confinada. Comparando esta estrategia con las dos primeras, ésta tiene una aproximación ambientalmente benigna, ya que no se requiere solvente y en este caso los nanocompuestos se pueden procesar con tecnología convencional de extrusión y moldeo de plásticos. Algunas de las patentes que aplican esta estrategia solamente pueden obtener intercalación del polímero (poliestireno o poli(óxido de etileno)) en las galerías de arcilla, pero no se logra una exfoliación completa. (Patente de los Estados Unidos No. 5,955,535, expedida a Vaia et al.).

Las arcillas consisten de capas apiladas de aluminosilicato que se pueden separar, pero las capas de arcilla, que se mantienen juntas mediante fuerzas electrostáticas, no se pueden romper en capas separadas por simple corte, y por esa razón, se necesita la modificación orgánica de la arcilla para lograr la separación de las capas apiladas de arcilla. Para obtener un espaciado más grande, muchos estudios sobre la formación de nanocompuestos se han enfocado en la modificación de la arcilla mediante la introducción de moléculas orgánicas en las capas de arcilla a través de una reacción de intercambio catiónico (típicamente Na^+ o K^+ , se intercambian por cationes orgánicos). De aquí que, se han realizado muchos intentos en la modificación orgánica de la arcilla ya sea usando cationes orgánicos, tales como amonio, imidazolio, fosfonio, estibonio, tropilio, etc., o introduciendo diferentes grupos orgánicos sobre estos cationes. El objetivo de la modificación de la arcilla es proporcionar características hidrofóbicas a la superficie hidrofílica de una capa de arcilla, lo cual puede permitir la entrada de polímeros orgánicos; al mismo tiempo, se incrementa el espaciado de la arcilla. (Nam, J. B.; Wang, D.; Wilkie, C. A. *Macromolecules* 2005, 38, 6533-6543.) En algunos casos, el catión de alquil-amonio también puede actuar como un iniciador para la polimerización *in situ*. Existen varios tipos de tensioactivos (cationes orgánicos) que se pueden seleccionar de acuerdo a la aplicación específica, aunque en la mayoría de los casos, los sustituyentes son cadenas derivadas de sebo, aceite de coco, que pueden estar o no hidrogenados. (Nam, J. B.; Wang, D.; Wilkie, C. A. *Macromolecules* 2005, 38, 6533-6543; Patente de los Estados Unidos No. 5,747,560, expedida a Christiani *et al.*; Patente de los Estados Unidos No. 5,663,111, expedida a Gadberry *et al.*; Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2002/0037953 presentada por Lan *et al.*). Las organoarcillas son materiales disponibles en el comercio de productores tales como: Southern Clay Products Inc. de Gonzales, Texas (<http://www.nanoclay.com/>) bajo el nombre comercial de Cloisite®, Süd-Chemie Inc. de Munich, Alemania (<http://www.sud-chemie.com>) bajo el nombre comercial de Nanofil® y Nanocor de Arlington Heights, Illinois, una subsidiaria de AMCOL International Corporation. (<http://www.nanocor.com>) bajo el nombre comercial de Nanomer®.

Entre las desventajas de las organoarcillas disponibles en el comercio están: i) la cantidad limitada de cationes orgánicos no garantiza una buena interacción entre el polímero y la arcilla, y no es fácil de lograr una buena exfoliación; y ii) la baja estabilidad térmica causada por la degradación térmica de las aminas de acuerdo con el mecanismo de Hofmann. (J. March, *Advanced Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 7ª ed.) Para superar estos problemas se han explorado varias estrategias.

En la Patente de los Estados Unidos No. 6,828,367, Campbell exploró el uso de una alquil-amina y una diamina aromática, que tiene mayor estabilidad térmica y se puede hacer reaccionar después. Esta solución está limitada a polímeros o precursores poliméricos capaces de reaccionar con grupos amino, y la patente solamente describe el mejoramiento en las propiedades mecánicas, pero no se proporciona la caracterización para demostrar una exfoliación completa. Campbell mezcla un catión inorgánico tal como $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ con un intercalante orgánico (un polímero soluble en agua como alcohol polivinílico, poliglicol, PVP, ácido poliacrílico, etc.). El agente orgánico se calcina adicionalmente antes de mezclar la arcilla modificada con el material termoplástico o termoestable ("thermoset") que se va a modificar, o el modificador orgánico puede tener grupos orgánicos que interactúen con la matriz polimérica a través de algún tipo de interacción química o electrostática. (Publicación de Solicitud de Patente Internacional No. WO9731057 por los inventores Nichols y Chou.) Una variación de esta estrategia se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 5552469, expedida a Beall *et al.*, que describe la preparación de intercalados derivados de ciertas arcillas y polímeros solubles

5 en agua tales como polivinil-pirrolidona, alcohol polivinílico y ácido poliacrílico. Aunque la especificación describe una amplia gama de resinas termoplásticas que incluyen poliésteres y cauchos que se pueden usar en mezclas con estos intercalados, no existen ejemplos que enseñen cómo elaborar tales mezclas y si los intercalados se transforman en materiales exfoliados cuando se mezclan con los polímeros reivindicados. Otra desventaja es que estas estrategias solamente podrían ser adecuadas para un pequeño grupo de polímeros o precursores poliméricos que fueran compatibles con los intercalantes orgánicos.

10 Mientras que la mayoría de las patentes relacionadas con la modificación de arcillas se refieren a moléculas orgánicas discretas que llevan una carga positiva, menos ejemplos describen el uso de especies oligoméricas o poliméricas para intercalar o exfoliar arcillas. El uso de especies oligoméricas o poliméricas tiende a mejorar la interacción entre el polímero y la arcilla, ya que la especie tensioactiva se elige para que sea compatible con o de composición similar a la de la matriz polimérica.

15 El uso de poli(oxipropileno) diamina para intercalar y exfoliar arcillas es un ejemplo. El grupo amina contenido en la poli(oxipropileno)-diamina se puede hacer reaccionar después con la matriz polimérica. (Chu, C.-C.; Chiang, M.-L.; Tsai, C.-M.; Lin, J.-J. *Macromolecules* 2005, 38, 6240-6243). Esta solución es adecuada para polímeros o precursores poliméricos capaces de reaccionar con grupos amino, aunque el documento no incluye ejemplos de polímeros modificados con este tipo de arcillas modificadas. Una variación de esta estrategia contempla la modificación de policaprolactonas y poliésteres al hacerlos reaccionar con diaminas. (Patente de los Estados Unidos No. 6384121, expedida a Barbee *et al.*; y Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2002/0137834 presentada por Barbee *et al.*) Las resinas resultantes se protonan en agua y se usan para modificar las arcillas (típicamente sodio o montmorillonita orgánicamente modificada) y se obtienen intercalados. Una variación de esta estrategia es mezclar oligómeros amorfos (típicamente poliamidas) con organoarcillas. (Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20020119266 presentada por Bagrodia *et al.*) La organoarcilla resultante después se agrega a polímeros (poliésteres y poliamidas) en estado fundido y se reivindican los materiales que se van a obtener con mejoradas propiedades mecánicas, ópticas o de reducción de la permeabilidad al oxígeno. Esta estrategia también es muy específica para polímeros que pueden reaccionar con una amina.

30 Publicaciones recientes se refieren al uso de copolímeros en bloque como intercaladores orgánicos para arcillas. La Patente de los Estados Unidos No. 6,579,927, expedida a Fischer, describe el uso de un copolímero en bloque o un copolímero de injerto ("graft copolymer" en inglés) que comprende unidades estructurales (A), que son compatibles con la arcilla, y una o varias segundas unidades estructurales (B), que son compatibles con la matriz polimérica. Aunque se describe la composición de las unidades estructurales (A) y (B), parece que no hay descripción o ejemplo de cómo preparar estos copolímeros en bloque o de injerto, y la función de las arcillas modificadas en varios polímeros se describe vagamente, quedando poco claro si se logra o no una exfoliación completa.

40 Muhlebach *et al.* describen en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 20060160940 un proceso para la fabricación de nanopartículas mediante la intercalación y/o exfoliación de arcillas naturales o sintéticas usando copolímeros en bloque o de peine que tienen un bloque catiónico y al menos un bloque no polar, que se preparan mediante CRP. El copolímero en bloque tiene un bloque catiónico A, en donde el catión se basa en al menos un átomo de nitrógeno, y un bloque no iónico B, teniendo ambos bloques una polidispersidad entre 1 y 3, o un copolímero de peine que tiene una columna vertebral catiónica A, en donde el catión se basa en un átomo de nitrógeno y cadena oligomérica/polimérica no iónica B acoplada a éste, teniendo la columna vertebral catiónica A una polidispersidad entre 1 y 3 y teniendo las cadenas laterales no iónicas una polidispersidad entre de 1,0-1,8. Para obtener uno o varios bloques neutros o no iónicos, el proceso para preparar dibloques requiere el aislamiento del primer bloque antes de agregar los monómeros que constituirán el segundo bloque. El proceso para intercalar la arcilla requiere el uso de aditivos especiales como Dowanol® (1-metoxi-2-propanol) y un tiempo prolongado de agitación y calentamiento (24 horas, 60°C). El proceso de purificación de la arcilla intercalada requiere un lavado final con etanol antes del secado. Finalmente, la descripción detallada menciona el uso de las dispersiones de nanocompuestos en varias aplicaciones, pero parece que no existe descripción detallada de cómo usarlas, ejemplos o reivindicaciones relacionadas con la aplicación de estos intercalados en la modificación de matrices poliméricas.

55 El desarrollo de nuevos agentes de intercalación para mejorar la estabilidad térmica y la miscibilidad de la arcilla con la matriz polimérica con el fin de obtener arcillas exfoliadas para el reforzamiento de polímeros es un área de investigación intensa, y en la mayoría de los casos se encuentra una mezcla de arcilla intercalada y exfoliada. Incluso para los compuestos de nylon/nanoarcilla, que presentan una gran cantidad de arcilla exfoliada y una funcionalidad mecánica sobresaliente cuando se preparan mediante polimerización *in situ*, existe una cantidad considerable de investigación enfocada en el desarrollo de un intercalador de arcilla que puede modificar el nylon usando un proceso de intercalación por fusión. La intercalación por fusión permite que los formadores de compuestos ("compounds" en inglés) incorporen directamente la arcilla a un polímero disponible comercialmente

usando tecnología convencional de extrusión y moldeo de plásticos, que ofrece ventajas comparadas con el proceso de polimerización *in situ* que solamente se puede realizar comercialmente por los productores de polímeros, ya que está implicado un proceso de polimerización.

- 5 En el caso de polímeros con polaridad muy baja tales como las poliolefinas, el panorama es más complicado, ya que las arcillas orgánicas no están intercaladas en absoluto cuando se agregan directamente a polímeros como polietileno o polipropileno. (Kim, Y.; L. Whita, J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 1581–1588). Para superar este problema, se han usado compatibilizadores tales como polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MA). (Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules* 1997, 30, 6333-6338).
- 10 Cuando se usa PP-g-MA en una proporción de 3:1 con la organoarcilla, se obtienen buenas intercalaciones. (Makoto, K.; Arimitsu, U.; Akane, O. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 1781-1785). La cantidad de PP-g-MA en la mezcla final puede variar, pero ésta es usualmente de aproximadamente 20-30 % en peso, considerando la cantidad de PP como el 100%. Esta gran cantidad de PP-g-MA tiene algunas desventajas. (Lee, E. C.; Mielewski, D. F.; Baird, R. J. *Polymer Engineering and Science* 2004, 44, 1773-1782). La primera, ya que el peso molecular del
- 15 PP-g-MA usualmente es bajo, este causa un deterioro en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. La segunda, el PP-g-MA tiene un costo superior al PP, que se agrega al costo total de los nanocompuestos.

La combinación atractiva del bajo costo, bajo peso, temperatura de distorsión térmica superior a 100°C, y extraordinaria versatilidad en términos de propiedades, aplicaciones, y reciclamiento del polipropileno han estimulado el crecimiento excepcional de la producción de polipropileno. Existe un interés considerable en la obtención de nanocompuestos de PP/arcilla, y la mayor parte se enfoca en una mejor metodología de procesamiento para exfoliar arcillas intercaladas usando un compatibilizador o en encontrar un mejor compatibilizador.

20

25 Los copolímeros de estireno-anhídrido maleico se han evaluado como compatibilizadores de arcillas orgánicas y polipropileno. Fang-Chyou, C.; Sun-Mou, L.; Jong-Wu, C.; Pei-Hsien, C. *Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics* 2004, 42, 4139–4150). Los resultados comparados con el PP-g-MA dependen del tipo de organoarcilla y de la cantidad de anhídrido maleico contenido en el copolímero.

30 También se ha estudiado el PP injertado con un copolímero de anhídrido maleico, metacrilato de metilo y acrilato de butilo (Ding, C.; Jia, D.; He, H.; Guo, B.; Hong, H. *Polymer Testing* 2005, 24, 94-100). Esta estrategia incrementa el peso molecular del PP injertado, mejorando las propiedades mecánicas finales. La cantidad de PP injertado se puede reducir hasta el 2% en peso con respecto a la cantidad de PP. La intercalación de la arcilla se mejora mediante la adición de polipropileno injertado pero éste no está exfoliado. Otra desventaja de esta estrategia es que

35 el PP injertado no se encuentra disponible en el comercio. Una variación de esta estrategia es el uso de PP injertado con un copolímero de estireno y metacrilato de glicidilo y con ácido acrílico (M. L. López-Quintanilla; S. Sánchez-Valdés; L. F. Ramos de Valle; Medellín-Rodríguez, F. J. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 4748–4756). El grado de intercalación depende de la cantidad de polipropileno injertado y del tipo de polipropileno injertado. En general, los resultados se parecen a los obtenidos con PP-g-MA.

40

También se ha probado el PP hidroxilado como un aditivo para mejorar la incorporación de organoarcilla, obteniéndose intercalaciones mejoradas, pero los resultados obtenidos no mejoran la funcionalidad de PP-g-MA. (Makoto, K.; Arimitsu, U.; Akane, O. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 1781-1785).

45

Otras estrategias incluyen el uso de PP-g-MA y poliolefinas termoplásticas (copolímeros de polibutadieno, EPDM, etilen-octeno) con el fin de modificar las poliolefinas. (Publicación de Solicitud de Patente Internacional No. WO 2005056644 para los inventores Jarus y Cicerchi). Usando esta estrategia, se puede reducir la cantidad de PP-g-MA hasta aproximadamente el 5% en peso en la composición final, y se agrega la poliolefina termoplástica. Los ejemplos solamente comparan la funcionalidad de mezclas de PP/poliolefinas termoplásticas contra las mismas mezclas de PP-g-MA y nanoarcillas, por lo que no hay evidencia de una mejor funcionalidad en comparación con el uso de solamente PP-g-MA. Ya que las poliolefinas termoplásticas también modifican las propiedades mecánicas y no se proporciona información sobre la difracción de rayos X, no queda claro si la poliolefina termoplástica mejora la intercalación o la exfoliación o si ésta está actuando como un modificador del impacto. Otra estrategia es el tratamiento de la organoarcilla con silanos para mejorar la dispersión en la matriz de PP-g-MA (Patente de los Estados Unidos No. 6,632,868 expedida a Quian *et al*). En este caso, las pruebas mecánicas demuestran mejora de la funcionalidad, pero debido a que no se difracción de rayos X o la caracterización TEM, no se revela la cantidad o grado de intercalación o exfoliación.

50

55

Gonzalez-Montiel A. *et al.*, INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYOLEFINS, XX, vol. 1,27 febrero 2005, páginas 160-167, describe que una serie de compatibilizadores para nanocompuestos de

60

polipropileno/montmorillonita se sintetizaron en case a copolímeros en bloque reactivos hechos mediante polimerización de radicales controlada (CRP).

5 WO 2004078839 enseña un proceso para la fabricación de nanopartículas mediante la intercalación y/o exfoliación de arcillas naturales o sintéticas usando copolímeros en bloque o en peine que tienen un bloque catiónico y al menos un bloque no polar, los cuales se preparan por polimerización de radicales libres controlada (CFRP).

10 Como es evidente en la discusión anterior, se ha efectuado una gran cantidad de trabajo en el campo de la producción de compuestos de arcilla o silicato y polímero. A pesar de haberse realizado con los años mejoras significativas en la mejora de la compatibilización de arcillas con polímeros, todavía existe un espacio considerable para la mejora.

RESUMEN DE LA INVENCION

15 La presente invención proporciona en un aspecto un material de nanocompuesto de polímero/arcilla que tiene una composición, que comprende: a) una arcilla orgánica; b) un copolímero en bloque que tiene una composición que incluye un primer bloque, el primer bloque comprendiendo unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un
20 segundo bloque, el segundo bloque comprendiendo unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque; y comprendiendo además c1) una matriz termoplástica, o c2) uno o más componentes que pueden polimerizar para dar lugar a una matriz termoestable, donde opcionalmente el material de nanocompuesto de polímero/arcilla comprende adicionalmente una poliolefina funcionalizada.

25 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la elaboración de un material de nanocompuesto de polímero/arcilla, que comprende los pasos de: mezclar una arcilla orgánica y un copolímero en bloque conjuntamente en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de entre 100:1 y 1:1000 para formar un concentrado de nanocompuesto; y mezclar el concentrado de nanocompuesto y un polímero termoplástico para formar un nanocompuesto de polímero/arcilla, donde el copolímero en bloque tiene una composición que
30 incluye un primer bloque, el primer bloque comprendiendo unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, el segundo bloque comprendiendo unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque.

35 La presente invención también proporciona un proceso para la elaboración de un material de nanocompuesto de polímero/arcilla según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende los pasos de: mezclar una arcilla orgánica y un copolímero en bloque conjuntamente en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de entre 100:1 y 1:1000 para formar un concentrado de nanocompuesto; y mezclar el concentrado de
40 nanocompuesto y una poliolefina funcional para formar un lote maestro de poliolefina; y mezclar el lote maestro de poliolefina y un polímero termoplástico para obtener un material de nanocompuesto de polímero/arcilla.

45 La presente invención también proporciona un mineral de arcilla modificado que tiene una composición, que comprende: a) 0.5-99% en peso de un mineral de arcilla natural o sintética en capas que tiene cationes intercambiables; y b) 0.5-99% en peso de un copolímero en bloque que tiene una composición, que comprende: un primer bloque que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico; y un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o
50 vinílico funcionalizado en el primer bloque, preferentemente donde el mineral de arcilla es arcilla natural, sintética o modificada seleccionada del grupo que consiste de esmectita, vermiculita, mica, clorita y halosita, mica sintética, saponita sintética, hectorita, laponita, fluorhectorita, hidroxil-hectorita, boro-fluoroflogopita, hidroxil-boro-flogopita, talco, fluortalco, polilitionita, fluorpolilitionita, flogapita, fluorflogopita, montmorillonita fluorada, mica fluorada y combinaciones de los mismos.

55 Además, la presente invención también proporciona un proceso para producir el mineral de arcilla modificado que comprende: a) los pasos de: agregar el copolímero en bloque en una forma neutra al mineral de arcilla para formar una mezcla, donde el mineral de arcilla se dispersa en un medio de dispersión; y modificar el pH de la mezcla para protonar al menos un monómero en el copolímero en bloque e intercambiar iones positivos inorgánicos contenidos originalmente en el mineral de arcilla, o b) los pasos de: dispersar el mineral de arcilla en un medio de dispersión;

agregar el copolímero en bloque al medio de dispersión que contiene el mineral de arcilla, donde el copolímero en bloque está cargado; opcionalmente donde se agrega adicionalmente cationes inorgánicos u orgánicos.

5 La presente invención también proporciona una composición para un material de nanocompuesto de polímero/arcilla, que comprende: el mineral de arcilla modificado y uno o más componentes que se pueden polimerizar para formar una matriz termoestable, o el mineral de arcilla modificado y una matriz termoplástica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 Se puede obtener una mejor comprensión de la invención cuando la descripción detallada de las realizaciones ejemplares establecidas más adelante se considere en conjunto con los dibujos anexos, los cuales se describen como sigue.

15 La Figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) del Ejemplo 23, la cual se analizó usando un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV.

20 La Figura 2 es una imagen de TEM del Ejemplo 32, la cual se analizó usando un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV.

La Figura 3 es un difractograma de rayos X para los Ejemplos 35 y 36 y Cloisita Na⁺.

La Figura 4 es un análisis termogravimétrico del Ejemplo 35 y dos arcillas disponibles en el comercio.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES EJEMPLARES

30 En contraste con la técnica anterior, los inventores descubrieron, inesperadamente, que los copolímeros en bloque que incluyen un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado del primer bloque, pueden mejorar la compatibilidad entre arcillas orgánicas y matrices poliméricas termoplásticas o termoestables. Los detalles de la invención progenitora se establecen en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No. 11/508,407, presentada el 23 de Agosto de 2006.

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

40 En una realización, la presente invención proporciona un método para preparar nanocompuestos de polímero/arcilla al mezclar conjuntamente:

- 45
- a) una arcilla orgánica;
 - b) un copolímero en bloque con una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del acrílico funcionalizado y/o monómero vinílico
 - 50 funcionalizado del primer bloque; y
 - c) una matriz termoplástica. Opcionalmente, se puede agregar una poliolefina funcionalizada a la mezcla.

55 Los inventores han descubierto inesperadamente que para exfoliar una arcilla en una matriz termoplástica, es preferible mezclar la organoarcilla con un copolímero en bloque funcionalizado. Esta mezcla mejora la interacción del catión orgánico (sal de amonio cuaternario) intercalado en la arcilla y las porciones químicas del copolímero en bloque.

60 En una realización, la arcilla orgánica (a) y el copolímero en bloque (b) se mezclan en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:5 y 1:600 y más preferentemente entre 100:30 y 1:5. En otra realización, la proporción de la arcilla al copolímero en bloque está entre 2:1 y 1:2, y en una

realización específica, la arcilla orgánica (a) y el copolímero en bloque (b) se mezclan en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de 1:1.

5 La arcilla y el copolímero en bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o mediante mezcla de fusión del copolímero en bloque con la arcilla. Si la arcilla y el copolímero en bloque se mezclan fundidos para formar un concentrado de nanocompuesto, de preferencia el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2.000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debería oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 300°C, típicamente entre 180°C hasta aproximadamente 300°C, de preferencia entre 180°C y 250°C y más preferentemente entre 190°C y 220°C. El concentrado de nanocompuestos se puede pulverizar o pelletizar para su uso posterior.

10 El concentrado de nanocompuesto se puede incorporar directamente en la matriz polimérica termoplástica u opcionalmente se hace reaccionar con una poliolefina funcionalizada para formar un lote maestro de poliolefina.

15 En el primer caso, el copolímero en bloque del concentrado de nanocompuesto interactúa con la matriz termoplástica ya sea mediante reacción con la matriz polimérica termoplástica o mediante fuerzas intermoleculares o interacciones débiles (interacciones dipolo-dipolo que incluyen enlace de hidrógeno, dipolo-dipolo inducido, fuerzas de London, fuerzas transitorias o fuerzas de van der Waals) cuando la polaridad del copolímero en bloque es similar a la polaridad del termoplástico y ambos componentes son miscibles.

20 En el segundo caso, el concentrado de nanocompuesto se puede hacer reaccionar con una poliolefina funcionalizada, formando un lote maestro de poliolefina que se puede dispersar fácilmente en una matriz termoplástica para producir un nanocompuesto con propiedades mejoradas. Esta estrategia es especialmente útil en el caso de nanocompuestos de polipropileno-arcilla, en donde una poliolefina injertada con anhídrido maleico típicamente se agrega como un compatibilizador para mejorar la compatibilidad entre la arcilla y la matriz polimérica. En la presente invención, la adición del copolímero en bloque tiene varias ventajas: 1) éste mejora la miscibilidad entre la matriz polipropilénica y la arcilla orgánica mediante la formación de copolímeros de peine o en bloque con la poliolefina funcional. Este mejoramiento se refleja en arcillas mejor intercaladas, la presencia de una mayor cantidad de arcilla exfoliada y un mejoramiento en las propiedades mecánicas; y 2) la cantidad del compatibilizador se puede reducir dramáticamente. Los compatibilizadores típicos usados en nanocompuestos de polipropileno son compuestos de bajo peso molecular, de este modo su incorporación en una matriz de polipropileno usualmente causa un deterioro en las propiedades mecánicas del compuesto global, y también incrementa significativamente el costo del producto final. En la presente invención, la poliolefina injertada con anhídrido maleico se agrega en una baja concentración, y por lo tanto las propiedades mecánicas se ven menos afectadas por la presencia de este componente.

25 Cuando se usa en la composición una poliolefina funcionalizada, el paso de reacción entre la mezcla de nanoarcilla/copolímero en bloque y la poliolefina funcionalizada es importante, ya que define el grado final de dispersión (exfoliación) del compuesto final. El copolímero en bloque contiene típicamente grupos reactivos, que pueden reaccionar con los grupos funcionales de las poliolefinas funcionales. Cuando la poliolefina tiene grupos funcionales injertados, el copolímero en bloque reaccionará con estos grupos y producirá un copolímero de peine con una columna vertebral de poliolefina que es miscible con matrices de poliolefina y uno o varios copolímeros de bloque injertados, que poseen un bloque miscible o reactivo con la arcilla orgánica. Cuando la poliolefina tiene grupos funcionales terminales, su reacción con el copolímero en bloque producirá otro copolímero en bloque que posee un bloque de poliolefina, que es miscible con matrices de poliolefina, y otro bloque miscible, reactivo o compatible con la arcilla orgánica. En el caso de poliolefinas funcionales de anhídrido maleico, hemos descubierto que un tratamiento previo en presencia de cantidades catalíticas de ácidos, de preferencia ácidos de Lewis, mejora su reactividad hacia el copolímero en bloque funcional. De preferencia, el pretratamiento incluye agua, ya sea como moléculas de cristalización incluidas en la molécula ácida o como un componente adicional. La proporción entre la molécula ácida y el agua adicional se encuentra de preferencia entre 0,1 y 5. La poliolefina funcional de anhídrido maleico de preferencia se trata con 0,01% hasta aproximadamente 10% en peso de ácido. El catalizador se puede usar para pretratar la poliolefina funcional o agregarse directamente cuando la mezcla de arcilla-copolímero en bloque está incorporada con la poliolefina funcional. Si el copolímero en bloque tiene un anhídrido como el grupo funcional y la poliolefina funcional tiene otros grupos funcionales tales como epoxi, el catalizador también se puede usar para pretratar la mezcla de copolímero en bloque-arcilla o agregarse directamente cuando se incorpore la poliolefina funcional.

30 En una realización de la presente invención, una arcilla orgánica (a) y un copolímero en bloque (b) se mezclan para formar un lote maestro de nanocompuesto en una proporción de arcilla orgánica a copolímero en bloque de entre

- 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. La arcilla orgánica y el copolímero en bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o mediante mezcla de fusión del copolímero en bloque con la arcilla. Si la arcilla orgánica y el copolímero en bloque se mezclan fundidos para formar un lote maestro de nanocompuesto, de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios.
- 5 El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2.000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 270°C y de preferencia de aproximadamente 200°C. El lote maestro de nanocompuestos se puede pulverizar o pelletizar para su uso posterior.
- 10 En una realización específica, el lote maestro de nanocompuestos se puede diluir en cualquier proporción que desee cualquier experto en la técnica para producir como una concentración final de nanoarcilla en una matriz polimérica termoplástica. Una manera de dilución es con un extrusor de tornillos gemelos de cualquier número de fuentes o un mezclador continuo. Otra manera de dilución es mezclar los pellets o polvo del lote maestro de nanocompuestos en el momento del moldeo del artículo final. La cantidad de arcilla orgánica incorporada en el polímero termoplástico o
- 15 de termoendurecimiento está entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 45% en peso. En una realización, la concentración de arcilla orgánica en la matriz termoplástica está entre 1 y 25% en peso, y en otra está entre 3 y 18% en peso.
- 20 En una realización específica, el lote maestro de nanocompuestos se puede diluir en cualquier proporción que desee cualquier experto en la técnica para producir como una concentración final de nanoarcilla en una matriz poliolefínica funcional. Una manera de dilución es con un extrusor de tornillos gemelos de cualquier número de fuentes o un mezclador continuo. Otra manera de dilución es mezclar los pellets o polvo del lote maestro de nanocompuestos en el momento del moldeo del artículo final. La cantidad de arcilla incorporada en el polímero termoplástico o de
- 25 termoendurecimiento está entre 0,5% y 80%, de preferencia entre 1% y 30% y más preferentemente entre 1% y 10% en peso.
- 30 En otra realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y un polímero termoplástico se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 0.05% y 80%, de preferencia entre 0.5% y 50% y más preferentemente entre 0.5% y 20% en peso. La proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque está entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. En una realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y un polímero termoplástico se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 1% en peso y 20% en peso. La proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque oscila entre 10:3 y 1:5. En otra realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y un polímero termoplástico se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 3% en peso hasta 15% en peso, y una cantidad de copolímero en bloque entre 1,5% en peso hasta 30% en peso y una cantidad de polímero termoplástico entre 55% en peso y 95,5% en peso.
- 40 Los componentes se pueden mezclar al ponerlos en solución o mediante mezcla de fusión del copolímero en bloque y el polímero termoplástico con la arcilla. Si la arcilla orgánica y el copolímero en bloque se mezclan fundidos para formar un lote maestro de nanocompuesto, de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debería tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2.000 rpm.
- 45 En otra realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 40% en peso. La proporción entre la arcilla y el compatibilizador oscila entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. Los componentes se pueden mezclar en solución o mezclarse fundidos. Si la arcilla y el copolímero en bloque se mezclan fundidos, de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El producto se puede pelletizar o pulverizar para su uso
- 50 como un lote maestro de nanocompuesto de poliolefina.
- 55 En una realización específica, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 3% en peso y 25% en peso, una cantidad de copolímero en bloque entre 1,5% y 50% y una cantidad de poliolefina funcional entre 25% en peso y 95,5%.
- 60 En una realización más específica, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y una poliolefina funcional se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 8% en peso y 15% en peso, una cantidad de copolímero en bloque entre 16% y 30% y una cantidad de poliolefina funcional entre 55% en peso y 76% en peso.
- En otra realización, la poliolefina funcional se trata previamente con 0,5-10% en peso de una molécula ácida, y

opcionalmente con 0,5-20% en peso de agua, de preferencia con 0,5-5% en peso de una molécula ácida y 0,5-10% en peso de agua. El ácido es de preferencia un ácido de Lewis. El acetato de zinc se puede usar como el ácido de Lewis.

5 La poliolefina funcional se puede mezclar con el ácido al ponerlos en solución o por mezclado de fusión. Si éstos se mezclan fundidos, el equipo de mezclado es de preferencia un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. La temperatura oscila entre 110°C y 200°C, de preferencia entre 130°C y 180°C, y más preferentemente entre 130°C y 160°C.

10 En una realización, el lote maestro de nanocompuesto de poliolefina se puede usar para modificar poliolefinas. El lote maestro de nanocompuesto de poliolefina se puede mezclar con la poliolefina, y de preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. La cantidad de arcilla orgánica incorporada en la poliolefina está entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 45%. En un caso, la cantidad de arcilla incorporada en la poliolefina está entre 3% en peso y 20% en peso.

15 En una realización específica, la composición del nanocompuesto de poliolefina/arcilla es: desde 3% en peso hasta 10% en peso de la arcilla orgánica, desde 1,5% en peso hasta 20% en peso del copolímero en bloque, desde 1,5 hasta 50% en peso de la poliolefina funcional y desde 20 hasta 94% en peso de una poliolefina. En otra realización, la composición del nanocompuesto de poliolefina/arcilla es: desde 3% en peso hasta 8% en peso de la arcilla orgánica, desde 3% en peso hasta 10% en peso del copolímero en bloque, desde 2% en peso hasta 20% en peso de la poliolefina funcional y desde 62 hasta 92% en peso de una poliolefina.

20 En una realización más específica, la arcilla orgánica es una montmorillonita orgánica, el monómero acrílico funcional en el copolímero en bloque es metacrilato de glicidilo, la poliolefina funcional es una poliolefina maleada, el ácido de Lewis es acetato de zinc, y el polímero termoplástico es polipropileno. De preferencia, la arcilla orgánica es una montmorillonita orgánica que oscila desde 3% en peso hasta 10% en peso, el monómero acrílico funcional en el copolímero en bloque es metacrilato de glicidilo y el copolímero en bloque oscila desde 3% en peso hasta 10% en peso, la poliolefina funcional es una poliolefina maleada que oscila desde 2% en peso hasta 20% en peso, el ácido de Lewis es acetato de zinc, y el polímero termoplástico es polipropileno en el intervalo desde 62% en peso hasta 92% en peso.

25 En otra realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b), la matriz termoplástica (d) y la poliolefina funcionalizada (e) se mezclan usando una cantidad de arcilla orgánica entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 45% en peso. La proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque oscila entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. La cantidad de poliolefina funcionalizada en la matriz termoplástica oscila entre 1% y 80%, de preferencia entre 2% y 50% y más preferentemente entre 2% y 25% en peso.

35 En una realización más específica, la cantidad de arcilla orgánica oscila entre 2% en peso y 20% en peso, la proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque oscila entre 100:30 hasta 1:5 y la cantidad de poliolefina funcional en la matriz termoplástica oscila entre 5 y 20% en peso.

40 En otra realización, la poliolefina funcional se trata previamente con 0,5-10% en peso de una molécula ácida, y opcionalmente con 0,5-20% en peso de agua, de preferencia con 0,5-5% en peso de una molécula ácida y 0,5-10% en peso de agua.

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

50 La arcilla orgánica de la presente invención puede ser cualquier arcilla natural, sintética o modificada intercalada con un intercalante y mezclas de los mismos. La arcilla tiene de preferencia una capacidad de intercambio catiónico de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 300 miliequivalentes por 100 g. Ejemplos de minerales de arcilla natural incluyen las familias de la esmectita (tales como montmorillonita, saponita, beidallita, nontronita, hectorita y estevensita) vermiculita, mica, clorita y halosita. Ejemplos de arcillas sintéticas incluyen por ejemplo, mica sintética, saponita sintética, hectorita, laponita, fluorhectorita, hidroxil-hectorita, boro-fluoroflogopita, hidroxil-boro-flogopita, y soluciones sólidas entre éstas y entre silicatos naturales estructuralmente compatibles, seleccionados entre el grupo que consiste de talco, fluortalco, polilitionita, fluorpolilitionita, flogopita, y fluorflogopita. Las arcillas modificadas incluyen montmorillonita fluorada, mica fluorada y similares. El mineral de arcilla está compuesto de silicato en capas y este silicato en capas imparte buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica al material polimérico.

60

Estos silicatos en capas están cargados negativamente, a cuenta del intercambio iónico iomorfo. Éstos difieren entre sí en cuanto a las propiedades características, dependiendo de la densidad y distribución de la carga negativa.

5 Las arcillas orgánicas son arcillas que contienen productos químicos orgánicos o semiorgánicos capaces de entrar a la galería de la arcilla y unirse a la superficie. Los intercalantes orgánicos adecuados son cationes orgánicos tales como iones amonio sustituidos, por ejemplo, ion octadecil-dimetil-amonio o ion dodecilamónio u otro ion mono- o di-
10 alquilamónio de C8-C18 o en donde la sustitución es por -R-COOH en donde R denota un grupo alqueno que contiene fenileno, vinileno, ramificaciones y/u otros enlaces, por ejemplo, ion ácido 12-aminododecanoico, o iones de organofosfonio, por ejemplo, ion alquifosfonio de C8-C18 o iones de organosulfonio, por ejemplo, iones de
15 alquilsulfonio de C8-C18. Respecto a las arcillas orgánicas se pueden encontrar más detalles en los siguientes documentos: Nam, J. B.; Wang, D.; Wilkie, C. A. *Macromolecules* 2005, 38, 6533-6543; Patente de los Estados Unidos No. 5,747,560, expedida a Christiani *et al.*; Patente de los Estados Unidos No. 5,663,111, expedida a Gadberry *et al.*; Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2002/0037953 presentada por Lan *et al.*; y en folletos de publicidad y páginas *web* de los productores de arcillas orgánicas Southern Clay Products Inc. (<http://www.nanoclay.com/>) bajo el nombre comercial de Cloisite®, Süd-Chemie Inc. (<http://www.sud-chemie.com>) bajo el nombre comercial de Nanofil® y Nanocor, una subsidiaria de AMCOL International Corporation, (<http://www.nanocor.com>) bajo el nombre comercial de Nanomer®.

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

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

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

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

50 El polímero de matriz termoplástica puede ser cualquier termoplástico adecuado para operaciones de moldeo o extrusión en donde se deseen ligereza, rigidez y dureza como propiedades funcionales. Ejemplos no restrictivos de tales polímeros son las poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros estirénicos, policarbonatos, polivinil-haluros y combinaciones de los mismos.

55 De preferencia, el equipo de mezclado es un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2.000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debería oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 270°C y de preferencia desde aproximadamente 200°C. Los nanocompuestos se pueden pulverizar o pelletizar para su uso posterior.

60

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

En otra realización, la presente invención proporciona un método para preparar nanocompuestos de polímero/arcilla mediante la incorporación de:

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

Los inventores descubrieron inesperadamente que la dispersión (exfoliación) de nanoarcillas orgánicas en matrices de termoendurecimiento se puede mejorar mediante la incorporación de un copolímero en bloque que contiene grupos reactivos de acuerdo con la presente invención. Este copolímero en bloque puede reaccionar con los componentes (monómeros, oligómeros y/o polímeros) que producen matrices termoestables y también interactuar con la organoarcilla, mejorando de este modo su dispersión en polímeros termoestables.

En una realización, la arcilla orgánica (a), el copolímero en bloque (b) y uno o varios componentes diferentes que se pueden polimerizar para producir matrices termoestables (c) se mezclan sueltos o en solución. La proporción entre la arcilla orgánica y el copolímero en bloque oscila entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. La cantidad de arcilla orgánica con respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 45% en peso.

En una realización, la proporción entre la arcilla orgánica y el copolímero en bloque está entre 10:3 y 1:10, de preferencia entre 10:3 y 1:5, y la cantidad de arcilla orgánica con respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 1% y 30%, de preferencia entre 3% y 20% en peso.

En otra realización, la arcilla orgánica (a) y el copolímero en bloque (b) se mezclan en una proporción entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. La arcilla orgánica y el copolímero en bloque se pueden mezclar al ponerlos en solución o al mezclar fundidos el copolímero en bloque con la arcilla. Si la arcilla y el copolímero en bloque se mezclan fundidos para formar un concentrado de nanocompuesto, el equipo de mezclado es de preferencia un extrusor de tornillos gemelos cogiratorios. El extrusor debe tener la capacidad de manejar velocidades de tornillo que oscilen desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 2.000 rpm. El perfil de temperatura del barril número dos al troquel debe oscilar desde la temperatura de fusión del polímero de matriz termoplástica hasta aproximadamente 270°C y preferentemente desde aproximadamente 200°C. El concentrado de nanocompuesto se puede pulverizar o pelletizar y luego mezclarse con uno o varios componentes diferentes que se pueden polimerizar para producir matrices termoestables (c). La proporción entre la arcilla orgánica y el copolímero en bloque está entre 100:1 y 1:1000, de preferencia entre 100:3 y 1:800 y más preferentemente entre 100:5 y 1:600. La cantidad de arcilla orgánica con respecto a la cantidad total de monómeros agregados está entre 0,05% y 80%, de preferencia entre 0,5% y 60% y más preferentemente entre 0,5% y 45%.

En una realización, la composición del nanocompuesto termoestable/arcilla tiene un contenido de arcilla entre 3% en peso hasta 15% en peso, un contenido del copolímero en bloque entre 1.5% en peso hasta 30% en peso y una cantidad de componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz de termoendurecimiento entre 55% en peso y 95.5% en peso.

Las matrices termoestables incluyen sin restricción resinas fenólicas, resinas epóxicas, resinas insaturadas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de furano, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliuretano y resinas de anilina. La polimerización de los componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz de termoendurecimiento se lleva a cabo de varias maneras, dependiendo del tipo de monómero seleccionado.

Además, este paso permite el uso de varios solventes, catalizadores y aceleradores para la polimerización.

Copolímero en Bloque Anfifílico

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso para la modificación de minerales de arcilla al poner en contacto un mineral de arcilla en capas y un copolímero en bloque que tiene una composición que incluye un primer bloque, que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado o vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado o vinílico funcionalizado del primer bloque.

15 El copolímero en bloque de la presente invención se puede formar con un bloque que es hidrofílico, que contiene algún grado de polaridad como para ser miscible con el proceso acuoso para la elaboración de arcilla, y otro bloque que es compatible o miscible con la resina termoplástica o termoestable con la que se va a mezclar la arcilla. Los productores de arcilla típicamente han usado un intercalante orgánico con iones de amonio sustituidos, iones de organofosfonio y/o iones de organosulfonio en un proceso para la elaboración de arcilla. Para mezclar la arcilla con una resina termoplástica o termoestable, a menudo se necesitó un compatibilizador. Un compatibilizador típico que se ha usado es polipropileno injertado con anhídrido maleico. Un copolímero en bloque elaborado de acuerdo con la presente invención se puede usar en el proceso de producción de arcilla en vez del intercalante orgánico que se ha usado en el pasado, y el copolímero en bloque también puede servir como un compatibilizador con la resina termoplástica o termoestable, lo cual puede reducir o incluso eliminar la necesidad por un compatibilizador separado tal como polipropileno injertado con anhídrido maleico.

25 Algunas de las ventajas de usar los copolímeros en bloque de la presente invención para modificar minerales de arcilla son:

30 1) El intercambio catiónico es el más eficaz en lo que respecta al tiempo que cuando se usan cationes orgánicos típicos. La interacción de un monómero cargado positivamente del copolímero en bloque con el mineral de arcilla pone en contacto estrecho otros monómeros cargados positivamente del mismo copolímero en bloque con otra sección de la galería de mineral de arcilla, en donde como los cationes orgánicos típicos interactúan uno por uno con la superficie, hacen de este un proceso de difusión limitada. La interacción efectiva también se refleja en una baja cantidad de copolímero en bloque extraíble, en contraste con los cationes orgánicos que usualmente están presentes como un contaminante en las arcillas orgánicas y los cuales son conocidos por causar un detrimento en las propiedades del material. (Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2002/0037953 presentada por Lan *et al*).

40 2) La estabilidad térmica es más alta, comparada con los cationes orgánicos con grupos catiónicos análogos. En el caso de copolímeros en bloque que contienen aminas cargadas positivamente, la estabilidad térmica observada es más alta cuando se compara con las arcillas orgánicas comerciales que poseen también aminas cargadas positivamente.

45 3) En contraste con los cationes orgánicos, los copolímeros en bloque no solamente intercalan minerales de arcilla, sino que también exfolian casi el 100% de la arcilla, separando las galerías incluso antes de que la matriz polimérica se incorpore y facilitando la incorporación de la matriz polimérica con las plaquitas individuales de arcilla.

50 4) Un bloque de los copolímeros en bloque está diseñado para ser reactivo o miscible con la matriz polimérica, optimizando la interacción entre la arcilla y la matriz y eliminando el uso de compatibilizadores adicionales. La modificación del polipropileno por las arcillas típicamente necesita el uso de un compatibilizador para hacer coincidir la polaridad entre las arcillas orgánicas y el polímero. La presente invención elimina el uso de un compatibilizador, al permitir una adición directa de la arcilla modificada con copolímero en bloque al polipropileno.

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

60

6) Los copolímeros en bloque se pueden incorporar directamente en el proceso mismo de los fabricantes de arcillas orgánicas, ya que éstos solamente constituyen un reemplazo de los cationes orgánicos actuales. Éstos se pueden agregar directamente a la pasta de arcilla durante o después de su proceso de purificación, o se pueden disolver o dispersar previamente en un medio de dispersión, que es de preferencia agua, y después agregarse a la pasta de arcilla.

En una realización, el mineral de arcilla se purifica como se menciona en la Patente de los Estados Unidos No. 6,050,509, que incluye los pasos de separar la arcilla de las rocas y otras impurezas grandes que no son arcilla; dispersar la arcilla e impurezas más pequeñas en agua, de preferencia a una concentración de al menos aproximadamente 4% en peso de arcilla, con base en el peso total de la arcilla y el agua, más preferentemente aproximadamente 6-10% en peso de arcilla en agua, para proporcionar una pasta de arcilla; pasar la pasta de arcilla por una serie de hidrociclones para eliminar las partículas más grandes, consideradas impurezas, reteniendo al mismo tiempo las partículas de arcilla que tienen un tamaño de aproximadamente 100 micras o menos, particularmente aproximadamente 80 micras o menos; intercambio iónico de la arcilla para eliminar al menos aproximadamente el 9% de los cationes intercapa multivalentes (por ejemplo, divalentes y trivalentes) en una columna de intercambio iónico, en donde los iones multivalentes se reemplazan por cationes monovalentes tales como sodio, litio y/o hidrógeno; opcionalmente la arcilla se puede convertir por medio de una reacción acuosa con un compuesto de sodio soluble. La arcilla luego se centrifuga para retirar la mayoría de las partículas que tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 5 μm hasta aproximadamente 100 μm .

En una realización, el mineral de arcilla se purifica como se menciona en la Patente de los Estados Unidos No. 6,787,592 en donde el mineral de arcilla se machaca, se muele, se hace pasta en agua y se pasa por un tamiz para eliminar la arenilla y otras impurezas. En una realización, la arcilla se convierte en la forma sódica si es que no está ya en esta forma. Esto se puede efectuar, como se sabe en la técnica, mediante una reacción de intercambio catiónico, o la arcilla se puede convertir por medio de una reacción acuosa con un compuesto de sodio soluble. el mineral de arcilla luego se somete como una pasta acuosa diluida (de 1 a 6% de sólidos) a alto corte en un molino adecuado. En una realización, este corte usa un molino de homogeneización del tipo en donde el corte fluido a alta velocidad de la pasta se efectúa al hacer pasar la pasta a altas velocidades a través de un espacio angosto, a través del cual se mantiene un diferencial de presión alto. Este tipo de acción se puede efectuar por ejemplo, en el molino Manton-Gaulin muy conocido, también conocido como el homogeneizador Gaulin. (Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,664,842 y 5,110,501, cedidas a Southern Clay Products). En una realización, las condiciones para usar el molino Manton-Gaulin pueden ser sustancialmente como en las patentes; por ejemplo el diferencial de presión a través del espacio está de preferencia en el intervalo desde 70300 hasta 562400 g/cm^2 siendo 140600 hasta 351550 g/cm^2 más típico en las operaciones representativas. Dependiendo de los detalles del equipo, se pueden usar fácilmente presiones superiores a 562400 g/cm^2 . La pasta que se va a tratar se puede hacer pasar una o varias veces por el molino. Entre las instrumentaciones adicionales que se pueden usar eficazmente para proporcionar el alto corte al componente de arcilla, se encuentra el arreglo de rotor y estator descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 5,160,454. Después del paso de alto corte, la pasta a) se entremezcla con el copolímero en bloque cargado de la presente invención y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a alto corte mediante uno o varios pases por el molino u otras instrumentaciones mencionadas o b) se mezcla con el copolímero en bloque neutro de la presente invención y luego el pH de la pasta de reacción se puede ajustar, típicamente a un pH ácido para protonar el copolímero en bloque, haciéndolo capaz de intercambiar iones con los iones de sodio de la arcilla y luego la pasta se puede someter nuevamente a alto corte mediante uno o varios pases por el molino u otras instrumentaciones mencionadas. La pasta se deshidrata entonces, y la arcilla modificada con copolímero en bloque se seca y se muele para proporcionar un producto seco de arcilla modificada.

En una realización, una sepiolita y/o paligorskita se purifican como se menciona en la Patente de los Estados Unidos No. 6,036,765 en donde el mineral de arcilla se machaca, se muele, se hace pasta en agua y se pasa por un tamiz para eliminar la arenilla y otras impurezas. Un mineral de arcilla, esmectita se somete a un régimen similar. Cada uno de los minerales componentes después se somete como una pasta acuosa diluida (del 1 al 6% de sólidos) a alto corte en un molino adecuado. El más preferido para usarse en este paso de corte es un molino de homogeneización del tipo en donde el corte fluido a alta velocidad de la pasta se efectúa al hacer pasar la pasta a altas velocidades a través de un espacio angosto, a través del cual se mantiene un diferencial de presión alto. Este tipo de acción se puede efectuar por ejemplo, en molino Manton-Gaulin muy conocido, también conocido como el homogeneizador Gaulin. (Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,664,842 y 5,110,501, cedidas a Southern Clay Products). Las condiciones para usar el molino Manton-Gaulin, en una realización, pueden ser sustancialmente como en las patentes; por ejemplo el diferencial de presión a través del espacio oscila de preferencia en el intervalo desde 70300 hasta 562400 g/cm^2 siendo 140600 hasta 351550 g/cm^2 más típicos en las operaciones representativas. Dependiendo de los detalles del equipo, se pueden usar fácilmente presiones superiores a 562,400 g/cm^2 . La pasta

que se va a tratar se puede hacer pasar una o varias veces por el molino. Entre las instrumentaciones adicionales que se pueden usar eficazmente para proporcionar el alto corte al componente de arcilla, se encuentra el arreglo de rotor y estator descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 5,160,454. Después del paso de alto corte, las pastas de componentes de arcilla se pueden mezclar entre sí. Alternativamente, los dos o más componentes de arcilla se pueden entremezclar en una sola pasta antes de que esta última se someta al paso de alto corte. Después de tal paso, la pasta sola se entremezcla ya sea a) con el copolímero en bloque cargado de la presente invención y la pasta de reacción nuevamente se puede someter a alto corte mediante uno o varios pases por el molino u otras instrumentaciones mencionadas o b) con el copolímero en bloque neutro de la presente invención y luego el pH de la pasta de reacción se puede ajustar, típicamente a un pH ácido para protonar el copolímero en bloque, haciéndolo capaz de intercambiar iones con los iones de sodio de la arcilla y luego la pasta se puede someter nuevamente a alto corte mediante uno o varios pases por el molino u otras instrumentaciones mencionadas. La pasta entonces se deshidrata, y la arcilla modificada con copolímero en bloque se seca y se muele para proporcionar un producto seco de arcilla modificada.

En otra realización, el mineral de arcilla se puede someter a amasado de alta energía antes de la reacción de intercambio catiónico, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,569,923 reclamada. Esto de preferencia se efectúa mediante la extrusión de la arcilla a un contenido de humedad del 25 hasta el 40% en peso, en una amasadora de arcilla que imparte al menos 20 HP hr/ton de energía a la arcilla, después de lo cual la arcilla se somete al procesamiento de la técnica anterior.

En una realización preferida, los monómeros acrílicos funcionales o vinílicos funcionales de copolímeros en bloque son monómeros que se pueden polimerizar usando polimerización por radicales controlada, que contienen monómeros cargados positivamente o monómeros que al cambio del pH se vuelven cargados positivamente. Ejemplos de grupos funcionales contenidos en los monómeros acrílicos funcionales o vinílicos funcionales incluyen amonio, alquil-amonio, aril-amonio ($-N^+R_{(3-n-m)}Ar_mH_n$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-fosfonio ($-P^+R_{(3-n-m)}Ar_mH_n$ donde $(n+m) \leq 3$), aril- y alquil-sulfonio ($-S^+R_{(2-n-m)}Ar_mH_n$ en donde $(n+m) \leq 2$), amonio sustituido, ($-N^+X_1X_2X_3$) fosfonio ($-P^+X_1X_2X_3$), o sulfonio ($-S^+X_1X_2$), en donde cada uno de X_1 , X_2 y X_3 es individualmente H o un grupo C_1 - C_{20} seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de éstos sustituido con uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo, azufre y fósforo. El término "alquilo" se refiere a sustituyentes hidrocarburo lineales o ramificados que tienen desde uno hasta aproximadamente veinte átomos de carbono, o de preferencia, desde uno hasta aproximadamente doce átomos de carbono. Los propios sustituyentes alquilo se pueden sustituir con uno o varios sustituyentes tales como alcoxi, hidroxilo, amino, halo, nitro, acilo, ciano, carboxi, y tioalquilo, por ejemplo. El término "arilo" se refiere a un sistema aromático carbocíclico que contiene uno o varios anillos que se pueden acoplar conjuntamente de una manera pendiente o se pueden fusionar, tales como fenilo, naftilo, indano. Los sustituyentes arilo también se pueden sustituir con uno o varios sustituyentes tales como alquilo, haloalquilo, alcoxi, hidroxilo, amino, halo, nitro, alquilamino, acilo, ciano, carboxi, tioalquilo, y alcoxycarbonilo. Otras porciones de amonio cuaternario incluyen, sin restricción, imidazolio, triazolío y derivados sustituidos de los mismos. La sustitución del grupo imidazolio o triazolío puede ser con cualquiera de una gama de grupos alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, y/o la sustitución puede ser en la forma de uno o varios anillos fusionados. Otros grupos fosfonio incluyen de 1 a 4 sustituyentes arilo.

En una realización, el segundo bloque del copolímero en bloque comprende monómeros vinílicos que también llevan grupos funcionales. Ejemplos no restrictivos de grupos funcionales son ácido, hidroxilo, epoxi, y amino.

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

El mineral de arcilla tiene una capacidad de intercambio catiónico de preferencia de 30 a 300 miliequivalentes por

100 g. Ejemplos de minerales de arcilla natural incluyen las familias de la esmectita (tales como montmorillonita, saponita, beidallita, nontronita, hectorita y estevensita), vermiculita, mica, clorita y haloisita. Ejemplos de arcillas sintéticas incluyen, por ejemplo, mica sintética, saponita sintética, hectorita, laponita, fluorhectorita, hidroxil-hectorita, boro-fluoroflogopita, hidroxil-boro-flogopita, y soluciones sólidas entre éstas y entre éstas y silicatos naturales estructuralmente compatibles seleccionados entre el grupo que consiste de talco, fluortalco, polilitionita, fluorpolilitionita, flogapita, y fluorflogopita. Arcillas modificadas incluyen montmorillonita fluorada, mica fluorada y similares. El mineral de arcilla está compuesto de silicato en capas, y este silicato en capas imparte buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica al material polimérico. Estos silicatos en capas están cargados negativamente a cuenta del intercambio iónico iomorfo. Éstos difieren entre sí en cuanto a las propiedades características, dependiendo de la densidad y distribución de la carga negativa. Con un mineral de arcilla cuya capacidad de intercambio catiónico excede 300 miliequivalentes por 100 g, su fuerza de unión intercapa es demasiado fuerte para dar los materiales compuestos buscados. Si la capacidad es menor a 30 miliequivalentes por 100 g, por otro lado, el intercambio iónico o la adsorción del copolímero en bloque, que es un paso importante en el proceso de esta invención, no será suficiente, haciendo difícil producir materiales compuestos. La arcilla usada en la presente invención se puede purificar mediante cualquiera de los procesos descritos en la técnica anterior tales como la Patente de los Estados Unidos No. 6,737,464, expedida a Bagrodia *et al.*; y la Patente de los Estados Unidos No. 6,050,509, expedida a Clarey *et al.*

Un procedimiento para modificar la arcilla comprende dos pasos: 1) la adición del copolímero en bloque neutro al mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión, y 2) modificación del pH para protonar al menos un monómero del copolímero en bloque e intercambio de los iones positivos inorgánicos contenidos originalmente en la arcilla.

En una realización, el primero y el segundo pasos se llevan a cabo con agitación. Las velocidades de agitación oscilan entre 10 y 1000 rpm, de preferencia entre 100 y 800 rpm. En una realización específica, se pueden agregar otras especies catiónicas en el paso 1. En otra realización específica, el copolímero en bloque neutro del primer paso se suspende, disuelve o dispersa en un medio de dispersión antes de agregarlo a la arcilla.

En este procedimiento, los monómeros acrílicos o vinílicos funcionales de copolímeros en bloque se agregan en su forma neutra, por ejemplo, aminas. Después el copolímero en bloque se agrega al mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión, el pH se modifica, típicamente a pH bajo (1-3), para protonar los grupos funcionales y obtener especies catiónicas. En el caso de las aminas, un cambio a pH bajo produce iones de amonio. El pH se puede modificar usando cualquier ácido que sea soluble en el medio de dispersión y que tenga un valor pKa adecuado para disminuir el pH lo suficientemente para protonar los grupos funcionales de copolímeros en bloque. Se puede usar un ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico.

La adición opcional de otras especies catiónicas tiene las ventajas de mejorar las propiedades térmicas de las arcillas modificadas con copolímeros en bloque y de reducir el precio de la arcilla modificada, ya que algunos intercalantes son más baratos que el copolímero en bloque. Por ejemplo, se pueden agregar cationes de fosfonio y/o sulfonio al mineral de arcilla. La proporción entre la cantidad de copolímero en bloque y las especies catiónicas agregadas puede estar entre 10:1 y 10:5.

Otro procedimiento para modificar el mineral de arcilla comprende la adición de un copolímero en bloque cargado al mineral de arcilla disperso en un medio de dispersión. En una realización, el copolímero en bloque cargado se agrega al mineral de arcilla con agitación. Las velocidades de agitación oscilan entre 10 y 1000 rpm, de preferencia entre 100 y 800 rpm. En una realización específica, se pueden agregar otras especies catiónicas. En otra realización, el copolímero en bloque cargado se suspende, disuelve o dispersa en un medio de dispersión antes de agregarlo a la arcilla. Este procedimiento se puede llevar a cabo con o sin agitación. Opcionalmente, se pueden agregar otras especies catiónicas junto con el copolímero en bloque.

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

El medio de dispersión preferido es uno que disperse el mineral de arcilla uniformemente y presente buena miscibilidad con el copolímero en bloque. Ejemplos del medio de dispersión incluyen agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzeno, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo,

disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoxietanol, éter, tetracloruro de carbono, y n-hexano, solos o combinados entre sí.

5 Especies catiónicas adicionales son cationes orgánicos o inorgánicos tales como iones de amonio sustituidos, por ejemplo, ion octadecil-dimetil-amonio o ion dodecilamónio u otro ion mono- o di-alquilamónio de C8-C18 o en donde la sustitución es por $-R-COOH$ en donde R denota un grupo alquileo que contiene fenileno, vinileno, ramificación y/u otros enlaces, por ejemplo, ion ácido 12-aminododecanoico, o iones de organofosfonio, por ejemplo, ion alquilsulfonio de C8-C18 o iones de organosulfonio, por ejemplo, iones de alquilsulfonio de C8-C18. También se pueden incorporar cationes inorgánicos como especies catiónicas adicionales. Ejemplos de cationes inorgánicos incluyen, sin restricción, $Ti(OC_3H_7)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $PO(OCH_3)_3$, $PO(OC_2H_5)_3$, $B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$. Considerando la cantidad total de cargas positivas provistas por las especies catiónicas y el copolímero en bloque como el 100%, al menos aproximadamente 50% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero en bloque, de preferencia al menos aproximadamente 70% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero en bloque y más preferentemente, al menos aproximadamente 80% de las cargas positivas se proporcionan por el copolímero en bloque.

El intercambio iónico es importante en el proceso de esta invención. En este proceso, la totalidad o parte de los cationes usualmente existen en arcillas naturales y sintéticas tales como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} se intercambian por las porciones positivas contenidas en el copolímero en bloque. En este proceso, el copolímero en bloque expande la distancia intercapa del mineral de arcilla.

En algunos aspectos de la presente invención, el proceso de intercambio catiónico se puede llevar a cabo mediante la dispersión del mineral de arcilla o mezcla de arcillas en agua caliente, de preferencia entre aproximadamente 35 y aproximadamente 100°C, más preferentemente desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 90°C, a una concentración de mineral de arcilla en agua desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 20%, de preferencia desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 15% en peso, y luego se agrega (puro o disuelto en un medio de dispersión) el copolímero en bloque y opcionalmente especies catiónicas adicionales, agitando y/o mezclando después por un tiempo suficiente para que los cationes orgánicos intercambien la mayor parte de los cationes metálicos presentes en las galerías entre las capas del (de los) material(es) de arcilla. Es posible emplear esencialmente la cantidad exacta o algunas cantidades en exceso de las cargas positivas totales en comparación a la capacidad de intercambio iónico del material de arcilla.

Después de que se haya logrado el intercambio catiónico, el material se puede usar directamente o también se puede usar después de que el medio de dispersión se haya eliminado completamente o parcialmente por métodos conocidos en la técnica que incluyen, sin restricción filtración, filtración al vacío, separación centrífuga, decantación, evaporación y sus combinaciones. La arcilla modificada por el copolímero en bloque se puede mezclar directamente con un polímero termoplástico fundido para formar los nanocompuestos poliméricos. Alternativamente, la arcilla modificada por el copolímero en bloque se puede mezclar con uno o varios monómeros, uno o varios componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz termoestable y opcionalmente uno o varios solventes para formar los nanocompuestos poliméricos. Los monómeros y uno o más componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz termoestable además se pueden polimerizar para formar oligómeros o polímeros termoestable o termoplásticos.

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

Los copolímeros en bloque termoplásticos típicos incluyen poliestireno-poliisopreno, poliestireno-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno, poliestireno-etileno-butileno-poliestireno, polivinil-ciclohexano-poliisopreno hidrogenado, y polivinil-ciclohexano-polibutadieno hidrogenado. Los polímeros ahusados incluyen aquellos de los monómeros anteriores preparados por métodos conocidos en la técnica. Otros polímeros no estirénicos miscibles o compatibles con el segundo bloque del copolímero incluyen, sin restricción, éter de polifenileno (PPE), éter de

polivinil-metilo y policarbonato de tetrametilo, metacrilato de metilo, acrilatos sustituidos con alquilo, metacrilatos sustituidos con alquilo y sus copolímeros con estireno, cloruro de vinilo, y cloruro de vinilideno. Éstos también comprenden poliolefinas, en donde el término poliolefina se define como un polímero, la mayoría de sus monómeros son olefinas y pueden ser polietileno, polipropileno o copolímeros de etileno y propileno o acetato de vinilo. Éstos también comprenden termoplásticos creados por ingeniería tales como policarbonatos alifáticos y aromáticos (como policarbonato de bisfenol A), poliésteres (tales como poli(tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de etileno)), poliamidas (por ejemplo, nylons, tales como nylon-6 (policaprolactama), nylon-66 (polihexametilen-adipamida)), nylon-11, nylon-12, naion-46, nylon-7 o nylon-8), poliiimidias, poliacetil, éter de polifenileno o mezclas de las mismas poliamidas, sulfuros de polifenileno, polisulfonas, poliéter-sulfonas, polímeros de vinilideno (por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(cloruro de vinilideno)), fluoropolímeros (por ejemplo, politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno), polisiloxanos (por ejemplo, poldimetilsiloxanos). Todos estos termoplásticos creados por ingeniería se preparan de acuerdo con los procesos comerciales conocidos. Se puede encontrar referencia a tales procesos en publicaciones técnicas como Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, 1988, bajo el encabezado del tema respectivo polímeros termoplásticos creados por ingeniería.

Ejemplos de matrices termoestables incluyen sin restricción resinas fenólicas, resinas epóxicas, resinas insaturadas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de furano, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliuretano y resinas de anilina. La polimerización de componentes que pueden polimerizarse para producir una matriz termoestable se lleva a cabo de varias maneras, dependiendo del tipo de monómero seleccionado. Además, este paso permite el uso de varios solventes, catalizadores y aceleradores para la polimerización.

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

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

El material compuesto preparado usando uno de los procedimientos mencionados anteriormente, está compuesto de un polímero y un silicato en capas disperso uniformemente en el polímero. El contenido del mineral de arcilla en el polímero de preferencia debe ser de 0,01 a 150 partes en peso por 100 partes en peso del polímero. Con un contenido menor a 0,01 partes por peso, la arcilla no produce el efecto de reforzamiento deseado. Con un contenido mayor a 150 partes por peso, el material compuesto resultante solamente es un polvo no moldeable de compuesto intercapa.

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

Las composiciones de nanocompuestos termoplásticos de acuerdo con la presente invención, en algunos casos son materiales vulcanizables de los cuales se pueden producir artículos moldeados de fabricación que tengan propiedades valiosas mediante procesos de conformación convencionales, tales como rotación con fusión ("melt spinning"), fundido ("casting"), moldeo al vacío, moldeo en hoja, moldeo y extrusión por inyección. Ejemplos de tales artículos moldeados son los componentes para equipo técnico, fundas de aparatos, equipo doméstico, equipo deportivo, botellas, recipientes, componentes para las industrias eléctrica y electrónica, componentes de automóviles, circuitos, fibras, productos semiterminados que se pueden conformar por maquinado y similares. El uso de los materiales para el recubrimiento de artículos por medio de procesos de recubrimiento en polvo también es posible, así como su uso como adhesivos de fusión en caliente. Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención son notablemente adecuadas para aplicaciones específicas de todos los tipos, ya que su espectro de propiedades se puede modificar en la dirección deseada de múltiples maneras. Tales productos moldeados de esta invención derivarán una o varias ventajas sobre los productos moldeados con polímeros que no tengan partículas de nanoplaquitas dispersas, que incluyen módulo, rigidez, resistencia a la humedad, estabilidad dimensional, y temperatura de desviación térmica incrementados, y absorción de humedad, flamabilidad, permeabilidad, y tiempo de ciclo de moldeo disminuidos.

Las composiciones de moldeo de acuerdo con la presente invención son notablemente adecuadas para la producción de hojas y paneles que tienen propiedades valiosas. Tales hojas y paneles se pueden conformar mediante procesos convencionales tales como procesamiento al vacío o por prensado en caliente para formar objetos útiles. Las hojas y paneles de acuerdo con la invención también son adecuados como materiales de recubrimiento para otros materiales que comprende, por ejemplo, madera, vidrio, cerámica, metal u otros plásticos, y se pueden obtener resistencias notables usando promotores de la adhesión convencionales tales como aquellos a base de resinas vinílicas. Las hojas y paneles también se pueden laminar con otras películas de plástico y esto de preferencia se efectúa mediante coextrusión, las hojas se unen en estado fundido. Las superficies de las hojas y paneles, que incluyen esas en forma grabada en relieve, se pueden mejorar o terminar mediante métodos convencionales, por ejemplo mediante laqueado o mediante la aplicación de películas protectoras.

Las composiciones de esta invención son especialmente útiles para la fabricación de películas extruídas y laminados de películas, como por ejemplo, películas para usarse en empaques para alimentos. Tales películas se pueden fabricar usando técnicas convencionales de extrusión de películas. Las películas oscilan típicamente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 micras, de preferencia desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 100 micras y más preferentemente desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 75 micras de grosor. En la película, el plano mayor de los rellenos de plaquitas está prácticamente paralelo al plano mayor de la película. El grado de paralelismo de las partículas y la película se puede determinar mediante análisis de rayos X. El análisis de rayos X es una manera útil para describir la cristalinidad y la orientación de los cristales poliméricos y la orientación de las partículas de las plaquitas. Un método conveniente de análisis de rayos X se describe por Hernans, P. H. y Weidinger A., Makromol Chemie, Vol. 44, pp. 24-36 (1961).

Las arcillas modificadas con copolímeros en bloque se pueden aplicar a otros campos en los cuales se han usado las organoarcillas tradicionales tales como para la gelificación de líquidos orgánicos como aceites lubricantes, aceite de linaza, tolueno y similares. Se puede producir una amplia gama de productos muy útiles como grasas lubricantes, usando tales agentes de gelificación. Las arcillas modificadas de acuerdo con la presente invención se pueden usar como tixótrópos en composiciones acuosas, como para formulaciones de pintura, y para suspensiones acuosas, particularmente pinturas de látex y calafateados. Estas arcillas modificadas también se pueden usar en un proceso para destintado de papel sobrante, en donde las organoarcillas se utilizan como espesantes.

El alcance de la presente invención se puede apreciar además con referencia a las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,578,672, expedida a Beall *et al.*; 6,036,765, expedida a Farrow; 6,787,592, expedida a Powell *et al.*; 6,890,502, expedida a Bauer *et al.*; 5,973,049, expedida a Bieser *et al.*; 6,583,209, expedida a Mehta *et al.*; y 7,084,199, expedida a Chou *et al.* Mediante la combinación de las enseñanzas establecidas expresamente en presente texto con las enseñanzas incorporadas como referencia, la presente invención incluye un número de procesos, composiciones y artículos de fabricación.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención con mayor detalle, pero no se debe considerar limitar la presente invención a los ejemplos particulares provistos. El alcance de la invención se proporciona en las reivindicaciones anexas.

Preparación de Copolímeros en bloque

Reactivos: Metacrilato de glicidilo de Dow Química Mexicana, S.A. de C.V.; BPO de Akzo Nobel; el acrilato de butilo se adquirió de Sigma-Aldrich; 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) de CIBA. Estos reactivos se usaron como se recibieron. El estireno de Quimir se lavó con una solución de hidróxido de sodio para eliminar el inhibidor y se secó con sulfato de sodio anhidro.

Ejemplos 1-8. Procedimiento general (ver Tabla 1 para la cantidad de reactivos en cada ejemplo). Estireno (St), Metacrilato de glicidilo (GMA), nitróxido e iniciador (peróxido de benzoílo, BPO) se colocaron en un reactor de vidrio de forro doble y el oxígeno se eliminó con burbujeo de nitrógeno durante 3 minutos. Aceite precalentado a 131°C se hizo circular a través del forro externo, y la mezcla se agitó a 145 rpm. Después de que se alcanzó la conversión deseada, se suspendió el calentamiento y se agregaron estireno adicional y monómeros opcionales (ver Tabla 2) al reactor con agitación. Después de 3 minutos de agitación, la reacción se continuó en el reactor de vidrio hasta que se alcanzó 10-20% más de conversión o bien se vació directamente en un segundo reactor. Se burbujeó nitrógeno a través, y el reactor se sumergió en un baño de aceite, el cual se calentó previamente a 125-130°C, durante 18-24 horas para alcanzar la conversión deseada.

Tabla 1. Copolímeros en bloque. Primer paso de composición.

Ejemplo número	PRIMER PASO					
	St (mmol)	GMA(mmol)	GMA (%mol) ^a	Nitróxido (mmol)	BPO (mmol)	Conversión (%)
1	583,50	8,86	1,5	2,50	1,93	87,30
2	309,76	6,33	2,0	1,33	1,02	78,02
3	530,58	47,28	8,2	2,48	1,91	85,00
4	265,90	52,78	16,6	0,83	0,64	82,90
5	85,27	17,07	16,7	1,26	0,97	82,62
6	307,25	12,44	3,9	1,31	1,01	77,40
7	293,71	58,86	16,7	4,31	3,32	89,58
8	211,25	41,97	16,6	0,66	0,51	76,07

^a Considerando la proporción inicial de GMA a St.

NOTA: La Tabla 1 muestra cantidades calculadas para la síntesis de 100 g del dibloque, mientras que las cantidades reales se escalaron hacia arriba o hacia abajo, dependiendo del tamaño de los reactores usados para cada caso.

5

Tabla 2. Copolímeros en dibloque. Composición, segundo paso

Ejemplo número	SEGUNDO PASO			TOTAL
	St (mmol)	Acrilato de butilo (mmol)	Conversión	GMA (%mol) ^b
1	356,6		99,0	0,9
2	637,5		99,0	0,7
3	357,1		99,0	5,1
4	619,5		99,0	5,6
5	847,6		99,0	1,8
6	631,7		99,0	1,3
7	572,3		99,0	6,4
8	422,0	217,4	99,0	4,7

^b Considerando la proporción de GMA total a monómeros (1o y segundo paso)

NOTA: La Tabla 2 muestra cantidades calculadas para la síntesis de 100 g del dibloque, mientras que las cantidades reales se escalaron hacia arriba o hacia abajo, dependiendo del tamaño de los reactores usados para cada caso.

10

Se determinaron las distribuciones de peso molecular con respecto al poliestireno por medio de GPC (ASTM D3536-91) usando un detector Waters 410 RI, eluyente THF, 1,0 ml/min, a 40°C; columnas Styragel HR 4 y HR 3. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de copolímeros en bloque.

Copolímero en bloque ejemplo número	PRIMER PASO			TOTAL		
	Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI
1	15052	16403	1,09	27312	32841	1,20
2	15945	17316	1,09	42674	60848	1,43
3	15965	17994	1,13	25329	30624	1,21
4	27526	32698	1,19	49768	74509	1,50
5	6930	7778	1,12	54500	73951	1,36
6	15512	17141	1,11	44371	61910	1,40
7	7826	8857	1,13	16994	20353	1,20
8	20813	25741	1,24	61006	125348	2,05

- 5 Metacrilato de Glicidilo Residual (GMA). Para determinar la cantidad de GMA residual, se analizó la mezcla de reacción del ejemplo 7 (primer paso, después de lograrse una conversión del 89,58%), usando cromatografía de gases y la cantidad de GMA se determinó usando una curva de calibración de GMA a una concentración conocida.
- 10 La tabla 4 muestra los datos de curva de calibración usados para determinar el contenido de GMA: Los estándares contienen una cantidad variable de GMA y una cantidad fija de tolueno como un estándar interno, ambos disueltos en THF. Se integra el cromatograma y se calculan las áreas relativas (área de pico de GMA/área de tolueno), se usa una regresión lineal para correlacionar el área pico relativa con concentración de GMA (áreas relativas = $0,369 \cdot (\text{concentración de GMA}) + 0,0644$; $R^2=0,997$). Una muestra de 100 mg de la mezcla de reacción del ejemplo
- 15 7 (primer paso, después de conversión del 89,58%) se disolvió en THF agregando la misma cantidad de tolueno como un estándar interno como el usado en los estándares.

Tabla 4. Datos de curva de calibración de cromatografía de gases usados para determinar el % p/p de GMA.

Concentración de estándares de GMA (mg/ml)	Área pico (respecto al estándar interno)
0	0
1,1	0,4333
2,75	1,0353
5,5	2,2264
11	4,0722

- 20 La mezcla del ejemplo 7, primer paso, muestra una cromatografía con un área pico relativa de 1,0479, que corresponde (usando la ecuación de regresión lineal) a una concentración de 2,665 mg/ml. Tomando en cuenta la cantidad de muestra, ésta corresponde al 2% p/p de GMA. Ya que esta muestra tiene el 89,58% de conversión,
- 25 solamente el 10,42% de la muestra contiene monómeros, y la concentración de GMA en los monómeros entonces es igual al 23,96% p/p ($2 \text{ g GMA} \cdot 100 \text{ g mezcla de reacción} / 10,42 \text{ g mezcla monomérica remanente}$).

- 30 La cantidad de unidades monoméricas en cada bloque se puede controlar con la conversión del primer bloque, la conversión total y la cantidad de iniciador y agente de control. La composición de cada bloque se puede controlar mediante el porcentaje molar de monómeros agregados durante el primero y el segundo pasos. Esto se puede comprender mejor al observar en los ejemplos 1 a 8, en donde se obtienen diferentes cantidades totales de metacrilato de glicidilo y diferentes pesos moleculares en ambos bloques, dependiendo de la composición inicial de monómeros, nitróxido e iniciador, la cantidad de estireno agregada en el segundo paso, la conversión del primer

bloque y la conversión total. La cantidad total de monómero acrílico funcional (GMA, en este caso) se puede controlar mediante la cantidad inicial de GMA agregado, la conversión del primer bloque y la cantidad de monómeros agregados en el segundo paso. Por ejemplo, los ejemplos 4, 5, 7 y 8 tienen casi el mismo porcentaje de GMA agregado en el primer paso (16,6%mol), pero como la cantidad de estireno agregado en el segundo paso es diferente, tienen diferentes cantidades totales de GMA. En los ejemplos que contienen GMA y estireno en el primer paso, como las reactividades de ambos monómeros son similares, el porcentaje molar inicial de GMA agregado en el primer paso es similar (pero inferior) al porcentaje molar incorporado en el primer bloque. Para el ejemplo 7, la cantidad de GMA residual en los monómeros residuales se cuantificó usando cromatografía de gases (ver descripción debajo en la Tabla 3), obteniendo el 23,96% p/p, comparado con el porcentaje en peso inicial que es del 27,35% p/p.

Ejemplos 9-32. Modificación de poliolefina usando arcillas orgánicas y copolímeros en bloque.

A. Preparación de lotes maestros de arcilla

Ejemplos 9-31. Procedimiento general.

Mezcla A. 27,3 g del copolímero en bloque seleccionado (ver Tabla 1) y 22,7 g de Cloisita 10A (adquirida de Southern Clay Products) se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 50 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Mezclador Haake a 60 rpm y a 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se molió.

Preparación de poliolefina maleada. Las poliolefinas maleadas son materiales disponibles en el comercio, tales como Polybond 3200 y Fusabond de Crompton y DuPont. La poliolefina maleada se trató con acetato de zinc dihidratado y agua en las proporciones indicadas en la Tabla 5 a 140°C usando un Mezclador Haake.

Tabla 5. Preparación de poliolefina maleada para los ejemplos 9-31.

Ejemplo Número	Peso molecular de poliolefina maleada	Número de moléculas de anhídrido maleico en poliolefina maleada	PP-g-MA (g)	Acetato de zinc dihidratado /H ₂ O	Acetato de zinc dihidratado (g)
9	117.900	12	47,6	0,5	2,4
10	117.900	12	47,6	2,0	2,4
11	117.900	12	48,5	1,3	1,5
12	117.900	12	48,5	1,3	1,5
13	117.900	12	48,5	1,3	1,5
14	117.900	12	47,6	3,0	2,4
15	117.900	12	46,5	3,0	3,5
16	117.900	12	47,6	NA	2,4
17	117.900	12	47,6	2,0	2,4
18	117.900	12	47,6	NA	2,4
19	117.900	12	50,0	NA	0,0
20	117.900	12	50,0	NA	0,0
21	117.900	12	48,5	1,3	1,5
22	117.900	12	50,0	NA	0,0
23	117.900	12	49,5	NA	0,5
24	23.210	2,3	49,5	NA	0,5

Ejemplo Número	Peso molecular de poliolefina maleada	Número de moléculas de anhídrido maleico en poliolefina maleada	PP-g-MA (g)	Acetato de zinc dihidratado /H ₂ O	Acetato de zinc dihidratado (g)
25	117.900	12	49,5	NA	0,5
26	23.210	2,3	49,5	NA	0,5
27	117.900	12	49,5	NA	0,5
28	117.900	12	49,5	NA	0,5
29	117.900	12	49,5	NA	0,5
30	117.900	12	49,5	NA	0,5
31	117.900	12	49,5	NA	0,5

NA: La proporción no se puede calcular ya que no se agregó agua.

Mezcla B. 22 g de la Mezcla A y 28 g de la poliolefina maleada seleccionada (Tabla 5) se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 50 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Mezclador Haake a 60 rpm y 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se molió.

B. Preparación de polipropileno modificado por nanoarcillas

Ejemplos 9-31. Procedimiento general. 37.5 g de polipropileno grado inyección (por ejemplo Profax SL648M de Indelpro) y 12.5 g de la Mezcla B se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco, para producir 60 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Reómetro Haake o un Mezclador Brabender a 60 rpm y a 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se analizó usando difracción de Rayos X. También se analizaron las propiedades mecánicas de las mezclas.

Ejemplo 32. Material de referencia. 57 g de polipropileno grado inyección (por ejemplo Profax SL648M de Indelpro) y 3 g de Cloisita 10A se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 60 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Reómetro Haake y un Mezclador Brabender a 60 rpm y 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se analizó usando difracción de Rayos X. También se analizaron las propiedades mecánicas de la mezcla.

Difracción de Rayos X de los ejemplos 9-31. Las muestras de mezclas 9-31 se prensaron a 215,5°C y a una presión de 8000 Kg/cm² obteniendo películas de 0,36 mm de grosor. Se cortaron círculos de un diámetro de 2,2 cm de esta película y se colocaron en el soporte de vidrio del Difractómetro. Se obtuvieron difractogramas de Rayos X usando un equipo SIEMENS D50000, y una radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), usando un intervalo de $2^\circ < 2\theta < 35^\circ$. Se calcularon las distancias intercapa usando la ley de Bragg ($d=\lambda/(2\text{sen}(\theta))$). Como algunas de las muestras presentaron más de un pico de 1,5 a 9° (2 θ), se calculó una separación intercapa promedio como la suma de las diferentes separaciones intercapa observadas (d_i , expresada en \AA) multiplicada por su intensidad relativa ($\sum(d_i \cdot R_i)$). La intensidad relativa es la intensidad de las señales observadas desde 1,5 hasta 9° (2 θ) dividida por la suma de la intensidad de las tres señales, $R_i=I_i/(I_1 + I_2 \dots + I_n)$. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Difracción de Rayos X de las tres señales observadas de 60 a 15 \AA . Mezclas 9-31.

Ejemplo Número	Copolímero en bloque de la tabla 1	Distancia intercapa por XRD. Separación intercapa promedio (\AA)
9	7	26,3
10	7	29,5
11	7	30,8

Ejemplo Número	Copolímero en bloque de la tabla 1	Distancia intercapa por XRD. Separación intercapa promedio (Å)
12	7	30,9
13	1	17,4
14	7	27,8
15	7	27,5
16	7	26,3
17	1	16,2
18	1	28,2
19	7	28,0
20	1	25,3
21	ninguno ^a	14,5
22	ninguno ^a	15,4
23	1	46,7
24	1	55,8
25	3	35,9
26	3	55,3
27	4	38,4
28	5	41,1
29	6	40,3
30	7	37,0
31	8	47,8

^a Para mantener la cantidad de arcilla constante, en estos ejemplos la cantidad de copolímero en bloque se sustituyó por más PP-g-MA tratado como se indica en la tabla.

Como una referencia, la distancia intercapa de Cloisita 10A determinada por XRD es de 11,379Å.

Los ejemplos 9-22 muestran el efecto de usar copolímeros en bloque para modificar arcillas orgánicas, en nanocompuestos de polipropileno/arcilla. Lo ejemplos 21 y 22 muestran que la separación intercapa obtenida al mezclar la arcilla orgánica con polipropileno maleado y polipropileno (14,5 y 15,4Å) es más baja que la obtenida cuando se incorporan copolímeros en bloque (ejemplos 19 y 20 con separaciones intercapa de 28 y 25,3 Å respectivamente).

Los ejemplos 9-22 también ilustran el uso de agua y acetato de zinc dihidratado para tratar el polipropileno maleado antes de que se mezcle con el copolímero en bloque, arcilla orgánica y polipropileno. En general, se obtienen mejores resultados (en términos de separación intergalera) cuando el acetato de zinc dihidratado se usa para tratar polipropileno maleado antes de que se mezcle con la arcilla orgánica, el copolímero en bloque y el polipropileno. Este efecto se puede observar al comparar los ejemplos 19 y 20 en donde se usan los copolímeros en bloque 1 y 7 pero el polipropileno maleado no se trata con acetato de zinc, comparado con otros experimentos (ejemplos 9-18) en donde el polipropileno maleado se pretrata. La elección de la cantidad correcta de acetato de zinc dihidratado y agua para tratar polipropileno maleado es complicada ya que también parece depender del tipo de copolímero en bloque usado. Los ejemplos 10 y 14 muestran el efecto de incrementar la cantidad de agua usada para el tratamiento del polipropileno maleado manteniendo la cantidad de acetato de zinc constante para el copolímero en bloque 7. (Ver Tabla 1.) Los ejemplos muestran que un incremento en la cantidad de agua incrementa la separación intercapa, pero si la cantidad de agua continúa incrementándose (ejemplo 9) entonces la separación intercapa disminuye nuevamente. Los ejemplos 17 y 18 muestran que un incremento en el contenido de agua (manteniendo la cantidad de acetato de zinc deshidratado constante también) para el copolímero en bloque 1 (ver Tabla 1) en contraste al copolímero en bloque 7, no es beneficioso para incrementar la distancia intercapa. Los

ejemplos 18 y 20 comparan el efecto de incrementar la cantidad de acetato de zinc deshidratado en ausencia de agua. En este caso un incremento en el contenido del acetato de zinc deshidratado es beneficioso. Estos ejemplos ilustran que las proporciones de los reactivos (acetato de zinc deshidratado y agua) para tratar el polipropileno maleado se deben estudiar y ajustar para el tipo de copolímero en bloque usado en la mezcla para mejorar la separación de las galerías de arcilla.

Los ejemplos 23-26 muestran el efecto de cambiar el tipo de poliolefina maleada (peso molecular y funcionalidad) en el mejoramiento de la separación intergalera de la arcilla. Los ejemplos ilustran que la poliolefina maleada de bajo peso molecular (ejemplos 24 y 26) muestran separaciones intercapa más grandes.

Los ejemplos 23 y 31 también ilustran el efecto de cambiar el tipo de copolímero en bloque y mantener una cantidad constante de acetato de zinc dihidratado y agua para pretratar la poliolefina maleada. Los mejores resultados se obtienen con el copolímero en bloque 8 (ver Tabla 1), pero en general, se observan separaciones intercapa grandes. Para demostrar los efectos del uso de copolímeros en bloque en nanocompuestos de arcilla de poliolefina, también se determinaron las propiedades mecánicas de mezclas de los ejemplos 23-31.

Los especímenes de la prueba de tensión se cortaron de la película preparada para los experimentos de difracción de rayos X, de acuerdo con el Método de Prueba Estándar para las Propiedades de Tracción de Plásticos, ASTM D638M-93 (Métrica) (TIPO M-III, Figura 1 del método de prueba estándar). Los resultados se muestran en la Tabla 7. Las muestras de los ejemplos 23 y 32 se analizaron usando un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss EM910 de 120 kV después de la microtomización a 0°C.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de las mezclas. Ejemplos 23-32.

Ejemplo número	Tensión de deformación permanente (Mpa)	Modulus elástico (Mpa)	Tensión de deformación permanente/Tensión de deformación permanente del ejemplo 32	Modulus elástico/Modulus elástico del ejemplo 32
23	24,16	980,51	1,11	5,24
24	14,48	440,27	0,66	2,35
25	18,68	784,54	1,21	4,20
26	10,81	464,70	0,49	2,49
27	18,59	528,14	0,85	2,82
28	18,45	672,35	0,84	3,60
29	18,86	795,99	0,86	4,26
30	21,56	965,51	0,99	5,16
31	18,97	930,53	0,87	4,98
32 a	21,84	186,97	1	1

^a Los valores obtenidos en el ejemplo 32 se incluyen como una referencia.

La Tabla 7 ilustra el uso de copolímeros en bloque para mejorar las propiedades mecánicas de nanocompuestos de polipropileno/arcilla. En todos los casos, el modulus obtenido es al menos el doble del obtenido sin el uso de copolímeros en bloque. Se obtienen los mejores resultados usando el copolímero en bloque 7 en el ejemplo 30 (Tabla 7) y el copolímero en bloque 1 en el ejemplo 23 (Tabla 7), con un modulus elástico más de cinco veces el obtenido en el material de referencia. El análisis con microscopio electrónico de transmisión de las muestras del ejemplo 23 y el material de referencia (ejemplo 32) da una explicación de tal mejora extraordinaria en las propiedades mecánicas. Las capas de arcilla están intercaladas y en algunas áreas están exfoliadas cuando se usa el copolímero en bloque, en comparación con la imagen de TEM obtenida para el ejemplo 32 en donde se observan partículas muy grandes de arcilla (de aproximadamente 5 μm).

Los ejemplos 23 y 26 (Tabla 7) ilustran el uso de diferentes polipropilenos maleados (bajo y alto peso molecular). Los nanocompuestos de polipropileno que contienen un polipropileno maleado de alto peso molecular proporcionan mejor funcionalidad que los nanocompuestos de polipropileno que contienen un polipropileno maleado de bajo peso molecular.

5 Síntesis de Copolímeros en bloque Hidrofílicos para la Modificación de Minerales de Arcilla.

10 Reactivos: peróxido de dibenzoílo (BPO) y 2,5-Dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano (Trigonox 101) se adquirieron de Akzo Nobel; p-ter-butil-estireno (TBS) y metacrilato de 2-(dietilamino)etilo (DEAEMA) se adquirieron de Sigma-Aldrich; metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (DMAEMA) se adquirió de Degussa y Tritiocarbonato de dibencilo (DBTTC) se adquirió de Arkema. Los reactivos se usaron como se recibieron.

15 Ejemplos 33 y 34. Preparación de Poli(metacrilato de 4-ter-butilestireno-co-2-dietilaminoetilo)-bloque-(metacrilato de 4-ter-butilestireno-co-2-dietilaminoetilo) y poli(metacrilato de 4-ter-butilestireno-co-2-dimetilaminoetilo)-bloque-(metacrilato de 4-ter-butilestireno-co-2-dimetilaminoetilo).

20 Ejemplos 33 y 34. Procedimiento general. (Ver la Tabla 8 para la cantidad de reactivos en cada ejemplo). Los monómeros, DBTTC e iniciadores se colocaron en un reactor de vidrio de forro doble y el oxígeno se eliminó con burbujeo de nitrógeno durante 3 minutos. Aceite precalentado (130°C) se hizo circular a través del forro externo y se inició la agitación (300 rpm). Después de que se alcanzó la conversión deseada, se suspendió el calentamiento y se agregó TBS adicional al reactor con agitación. Después de 3 minutos de agitación, la reacción se continuó en el reactor de vidrio hasta que se alcanzó 10-20% más de conversión o se vació directamente en un segundo reactor. Se burbujeó nitrógeno y el reactor se sumergió en un baño de aceite calentado previamente a 120-125°C durante 18 horas para alcanzar la conversión deseada. El monómero remanente se eliminó mediante desvolatilización.

25 Se determinaron las distribuciones de peso molecular con respecto al poliestireno a través de GPC (ASTM D3536-91) usando un detector Waters 410, RI, THF eluyente, 1,0 ml/minuto, a 40°C; columnas Styragel HR 4 y HR 3. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

30 Tabla 8. Composición de copolímeros en bloque

Copolímero en bloque Ejemplo número	PRIMER PASO							SEGUNDO PASO	Total Conversión (%)
	TBS (mmol)	DEAEMA (mmol)	DMAEMA (mmol)	DBTTC (mmol)	BPO (mmol)	Trigonox 101 (mmol)	Conversión (%)	TBS (segundo bloque) (mmol)	
33	560,00	1680,00		20,50	2,57		68,30	750,62	83,54
34	500,00		1500,00	15,80	2,03	1,20	80,00	591,41	97,28

35 Tabla 9. Propiedades de copolímeros en bloque.

Copolímero en bloque Ejemplo número	PRIMER PASO			TOTAL		
	Mn	Mw	PDI	Mn tot	Mw	PDI
33	6869	8965	1,30	8118	11129	1,37
34	16235	24770	1,53	19339	37332	1,93

DEAEMA Residual. Con el fin de determinar la cantidad de monómero funcional residual, la mezcla de reacción del ejemplo 33 (primer paso, después lograrse 68,3% de conversión), se analizó al disolverla en CDCl₃ y analizándola

mediante RMN 1H (espectrómetro Bruker Advanced 300). Los resultados obtenidos mediante la integración de las señales correspondientes a los diferentes monómeros que pertenecen al polímero y a monómeros residuales son: composición del polímero: TBS = 28,10% mol y DEAEMA = 71,9% mol; composición de monómeros residuales: TBS = 16,05% mol y DEAEMA = 83,95% mol.

5 Ejemplos 35-36. Preparación de nanocompuestos de poliolefina usando arcillas modificadas con copolímeros en bloque.

A. Modificación de arcilla usando copolímeros en bloque.

10 Ejemplos 35 y 36. Procedimiento general. 63,05 g de agua y 1,95 g of Cloisita Na⁺ (adquirida de Southern Clay Products Inc.) se mezclaron a 10.000 rpm y a 60°C durante 15 minutos. El copolímero en bloque (Copolímero en bloque del ejemplo 33 y 34 respectivamente) disuelto previamente en agua (0,57 g del copolímero en bloque seleccionado en 35 g de agua caliente) se agregó a la mezcla; el pH se ajustó a 1 y la mezcla se agitó a 1200 rpm durante 1 hora a 60°C. La suspensión de arcilla modificada con copolímero en bloque luego se filtró y el sólido se secó a 50°C durante 24 horas. El material seco se molió para obtener un polvo fino (5-10 µm).

El polvo obtenido se caracterizó usando difracción de rayos X y análisis termogravimétrico.

20 Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés): los difractogramas de rayos X de los polvos de las muestras 35 y 36 se obtuvieron usando un equipo SIEMENS D5000, y una radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406$ Å), usando un intervalo de $1,5^\circ < 2\theta < 15^\circ$. La XRD de los ejemplos 35 y 36 mostró una exfoliación completa (no se observó pico), lo cual es completamente sobresaliente, considerando que las arcillas orgánicas disponibles en el comercio solamente presentan diferentes grados de intercalación pero no una exfoliación completa. Estos ejemplos muestran que los copolímeros en bloque de la presente invención tienen la propiedad poco común de exfoliar completamente la arcilla, lo que se espera para facilitar su incorporación en una gama de matrices poliméricas (dependiendo de la composición de los bloques del copolímero en bloque) y mejorar la funcionalidad del nanocompuesto de polímero/arcilla.

30 TGA: La cantidad de material orgánico adsorbido (copolímero en bloque) se determina mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando el siguiente método: 1: Rampa 20,0°C/minuto a 120,0°C; 2: Isotherma durante 10,0 minutos; 3: Equilibrar a 35,0°C; 4: Rampa 20,0°C/minuto a 1000,0°C. Para fines de comparación, el TGA de dos arcillas comerciales (Cloisita 20A y 30B, ambas de Southern Clay Products Inc.) también se incluye. El TGA muestra una funcionalidad sobresaliente notable del copolímero en bloque de la presente invención en comparación con las arcillas disponibles en el comercio. La temperatura de degradación de la arcilla modificada con copolímero en bloque es más alta que la de las arcillas disponibles en el comercio y ya que se requiere menor cantidad de material orgánico (copolímero en bloque, en este caso) para modificar la arcilla, la cantidad de contenido de sólidos también se incrementa considerablemente (80% vs. 70 ó 63%). Tanto la temperatura de degradación más alta como la mayor cantidad de sólidos son benéficas para la modificación de diferentes matrices poliméricas. Una temperatura más alta permite que ésta se use en una gama más amplia de polímeros (con punto de fusión o temperatura de transición vítrea más altos), incluyendo termoplásticos creados por ingeniería. Un contenido de sólidos más alto permite usar menos arcilla modificada en la matriz polimérica. Por ejemplo, si un fabricante desea preparar un polímero con 5% de arcilla, usando una arcilla disponible en el comercio con 63% de sólidos, entonces él tendría que agregar 8,33 g de la arcilla orgánica por cada 100 g de matriz polimérica. En el caso de la presente invención, solamente se tendrían que agregar 6,25 g de la arcilla modificada con copolímero en bloque para obtener la misma cantidad de carga. Considerando también que la arcilla modificada con copolímero en bloque agregada ya está exfoliada, entonces se esperaría que un nanocompuesto polimérico que contenga una arcilla modificada con copolímero en bloque tendría una mejor funcionalidad que el mismo nanocompuesto polimérico con el mismo porcentaje de una arcilla orgánica disponible en el comercio que no esté completamente exfoliada.

50 B. Preparación de nanocompuestos de polipropileno-arcilla.

Ejemplo 37. 46,23 g de polipropileno grado inyección (por ejemplo Profax SL648M de Indelpro) y 3,77 g de arcilla modificada se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 50 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Mezclador Brabender a 80 rpm y 170°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se analizó usando difracción de Rayos X.

60 Ejemplo 38. (Material de referencia). 38,65 g de polipropileno grado inyección (por ejemplo Profax SL648M de Indelpro), 7,29 g de poliolefina maleada (Polybond 3200 de Crompton) y 3,85 g de Cloisita 20A se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 60 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un

Mezclador Brabender a 80 rpm y 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se analizó usando difracción de Rayos X.

5 Ejemplo 39. (Material de referencia). 39,18 g de polipropileno grado inyección (por ejemplo Profax SL648M de Indelpro), 7,35 g de poliolefina maleada (Polybond 3200 de Crompton) y 3,47 g de Cloisita 30B se mezclaron físicamente mediante mezclado en seco para producir 60 g de la mezcla. La mezcla luego se mezcló usando un Mezclador Brabender a 80 rpm y 200°C durante 15 minutos. La mezcla se enfrió y se analizó usando difracción de Rayos X.

10 Difracción de rayos X de los ejemplos 37-39. Muestras de mezclas 37-39 se prensaron a 200°C y a presión de 3000 Kg/cm² obteniendo películas de 0,36 mm de grosor. Se cortaron círculos de un diámetro de 2,2 cm de esta película y se colocaron en soporte de vidrio del Difractómetro. Se obtuvieron difractogramas de Rayos X usando un equipo SIEMENS D5000, y una radiación de Cu K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), usando un intervalo de $2^\circ < 2\theta < 35^\circ$. Se calcularon las distancias intercapa usando la ley de Bragg ($d=\lambda/(2\text{sen}(\theta))$). Para la muestra 37, se observó exfoliación completa
15 mientras que los materiales de referencia presentaron una distancia intercapa de 26,7 \AA (Ejemplo 38 con Cloisita 20A) y 14,6 \AA (Ejemplo 39, Cloisita 30B).

Habiendo descrito la invención anteriormente, serán evidentes para los expertos en la técnica varias modificaciones de las técnicas, procedimientos, materiales y equipamiento.

20

REIVINDICACIONES

1. Un material de nanocompuesto de polímero/arcilla que tiene una composición, que comprende:

- 5 a) una arcilla orgánica;
 b) un copolímero en bloque que tiene una composición que incluye un primer bloque, el primer bloque comprendiendo unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, el segundo bloque comprendiendo unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del
 10 monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque; y
 c1) una matriz termoplástica, o
 c2) uno o más componentes que pueden polimerizar para dar lugar a una matriz termoestable,

15 opcionalmente donde el material de nanocompuesto de polímero/arcilla comprende adicionalmente una poliolefina funcionalizada.

2. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según la reivindicación 1, donde la arcilla orgánica se selecciona entre el grupo que consiste de arcilla natural, sintética, modificada intercalada con un intercalante y mezclas de los mismos, preferentemente donde la arcilla orgánica tiene un intercalante orgánico seleccionado del
 20 grupo que consiste en iones amonio sustituidos, iones organofosfonio e iones organosulfonio.

3. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según la reivindicación 1 o 2, donde el primer bloque del copolímero en bloque es un copolímero aleatorio que tiene una longitud total entre 1 y 720 unidades monoméricas, y donde el segundo bloque del copolímero en bloque tiene una longitud entre 100 y 2000 unidades monoméricas.

25 4. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado tiene uno o más grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en grupos epoxi, ácido, anhídrido, amina, amida e hidroxilo.

30 5. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el polímero matriz termoplástico se selecciona entre el grupo que consiste en homopolímeros hidrogenados, homopolímeros parcialmente hidrogenados, copolímeros aleatorios ahusados o en bloque de dienos conjugados y compuestos aromáticos monovinílicos, homopolímeros y copolímeros aromáticos vinílicos, éter de polifenileno, éter de polivinil-metilo y policarbonato de tetrametilo, poliacrilatos y sus copolímeros con polímeros aromáticos vinílicos, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliolefinas, policarbonatos alifáticos y aromáticos, poliésteres,
 35 poliamidas, poliimidas, poliacetales, éter de polifenileno, sulfuros de polifenileno, polisulfonas, sulfonas de poliéter, polímeros de vinilideno, fluoropolímeros, polisiloxanos y mezclas de los mismos.

40 6. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la matriz termoestable se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliamida, resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas alkyd, resinas de furano, resinas de urea, resinas de melamina, resinas de poliuretano y resinas de anilina.

45 7. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la poliolefina funcionalizada se trata previamente con 0,01 al 10% de una molécula ácida, preferentemente un ácido de Lewis.

50 8. El material de nanocompuesto de polímero/arcilla según la reivindicación 7, donde la poliolefina funcionalizada es una poliolefina maleada, y donde la matriz termoplástica es polipropileno.

9. Un proceso para la elaboración de un material de nanocompuesto de polímero/arcilla según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende los pasos de:

- 55 mezclar una arcilla orgánica y un copolímero en bloque conjuntamente en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de entre 100:1 y 1:1000 para formar un concentrado de nanocompuesto; y
 mezclar el concentrado de nanocompuesto y un polímero termoplástico para formar un nanocompuesto de polímero/arcilla,
 donde el copolímero en bloque tiene una composición que incluye un primer bloque, el primer bloque comprendiendo unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, el segundo bloque
 60

comprendiendo unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque.

5 10. Un proceso para la elaboración de un material de nanocompuesto de polímero/arcilla según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende los pasos de:

mezclar una arcilla orgánica y un copolímero en bloque conjuntamente en una proporción entre la arcilla y el copolímero en bloque de entre 100:1 y 1:1000 para formar un concentrado de nanocompuesto; y
 10 mezclar el concentrado de nanocompuesto y una poliolefina funcional para formar un lote maestro de poliolefina; y
 mezclar el lote maestro de poliolefina y un polímero termoplástico para obtener un material de nanocompuesto de polímero/arcilla.

15 11. El proceso según la reivindicación 9 o 10, donde el copolímero en bloque tiene una composición que incluye un primer bloque, el primer bloque comprendiendo unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o un monómero vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico, y un segundo bloque, el segundo bloque comprendiendo unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico funcionalizado y/o el monómero vinílico funcionalizado del primer bloque.

20 12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el copolímero en bloque se elabora a partir de un proceso, que comprende los pasos de:

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

13. Un mineral de arcilla modificado que tiene una composición, que comprende:

a) 0.5-99% en peso de un mineral de arcilla natural o sintética en capas que tiene cationes intercambiables; y
 35 b) 0.5-99% en peso de un copolímero en bloque que tiene una composición, que comprende: un primer bloque que comprende unidades monoméricas de un monómero acrílico funcionalizado y/o vinílico funcionalizado y unidades monoméricas de un monómero vinílico; y un segundo bloque que comprende unidades monoméricas de uno o más monómeros vinílicos y unidades monoméricas del monómero acrílico
 40 funcionalizado y/o vinílico funcionalizado en el primer bloque, preferentemente donde el mineral de arcilla es arcilla natural, sintética o modificada seleccionada del grupo que consiste de esmectita, vermiculita, mica, clorita y haloisita, mica sintética, saponita sintética, hectorita, laponita, fluorhectorita, hidroxil-hectorita, boro-fluoroflogopita, hidroxil-boro-flogopita, talco, fluortalco, polilitionita, fluorpolilitionita, flogapita, fluorflogopita, montmorillonita fluorada, mica fluorada y combinaciones de los mismos.

45 14. El mineral de arcilla modificado según la reivindicación 13, donde los monómeros acrílicos funcionales y/o vinílicos funcionales que pueden ser polimerizados usando polimerización de radicales controlada que contiene monómeros cargados positivamente o monómeros que al cambio de pH se cargan positivamente, preferentemente donde el grupo funcional contenido en los monómeros acrílicos funcionalizados y/o vinílicos funcionalizados en el primer bloque se selecciona entre el grupo que consiste en amonio, alquil-amonio, aril-amonio $(-N^+R_{(3-n-m)}Ar_mH_n)$ donde $(n+m) \leq 3$, aril- y alquil-fosfonio $(-P^+R_{(3-n-m)}Ar_mH_n)$ donde $(n+m) \leq 3$, aril- y alquil-sulfonio $(-S^+R_{(2-n-m)}Ar_mH_n)$ en
 50 donde $(n+m) \leq 2$, amonio sustituido, $(-N^+X_1X_2X_3)$ fosfonio $(-P^+X_1X_2X_3)$, o sulfonio $(-S^+X_1X_2)$, en donde cada uno de X_1 , X_2 y X_3 es individualmente H o un grupo C_1 - C_{20} seleccionado entre alquilo, arilo, perfluoroalquilo, arilalquilo, alquilarilo y cualquiera de éstos sustituido con uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor, bromo, yodo, azufre y fósforo, imidazolío, triazolío, y derivados sustituidos de los mismos.

55 15. El mineral de arcilla modificado según la reivindicación 13 o 14, donde el segundo bloque del copolímero en bloque comprende monómeros vinílicos con un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en ácido, hidroxilo, epoxi y amino.

60 16. Un proceso para producir el mineral de arcilla modificado según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que comprende:

a) los pasos de:

5 agregar el copolímero en bloque en una forma neutra al mineral de arcilla para formar una mezcla, donde el mineral de arcilla se dispersa en un medio de dispersión; y
 modificar el pH de la mezcla para protonar al menos un monómero en el copolímero en bloque e intercambiar iones positivos inorgánicos contenidos originalmente en el mineral de arcilla, o

b) los pasos de:

10 dispersar el mineral de arcilla en un medio de dispersión;
 agregar el copolímero en bloque al medio de dispersión que contiene el mineral de arcilla, donde el copolímero en bloque está cargado;
15 opcionalmente donde se agrega adicionalmente cationes inorgánicos u orgánicos.

17. El proceso según la reivindicación 16, donde el medio de dispersión se selecciona entre el grupo que consiste en agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etilenglicol, 1,4-butanodiol, glicerina, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida, ácido acético, ácido fórmico, piridina, anilina, fenol, nitrobenzono, acetonitrilo, acetona, metil-etil-cetona, cloroformo, disulfuro de carbono, carbonato de propileno, 2-metoxietanol, éter, tetracloruro de carbono, n-hexano, y combinaciones de los mismos.
20

18. Una composición para un material de nanocompuesto de polímero/arcilla, que comprende:

25 el mineral de arcilla modificado según la reivindicación 13 y uno o más componentes que se pueden polimerizar para formar una matriz termoestable, o
 el mineral de arcilla modificado según la reivindicación 13 y una matriz termoplástica.

Fig. 1

Imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) del Ejemplo 23, la cual se analizó usando un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV.

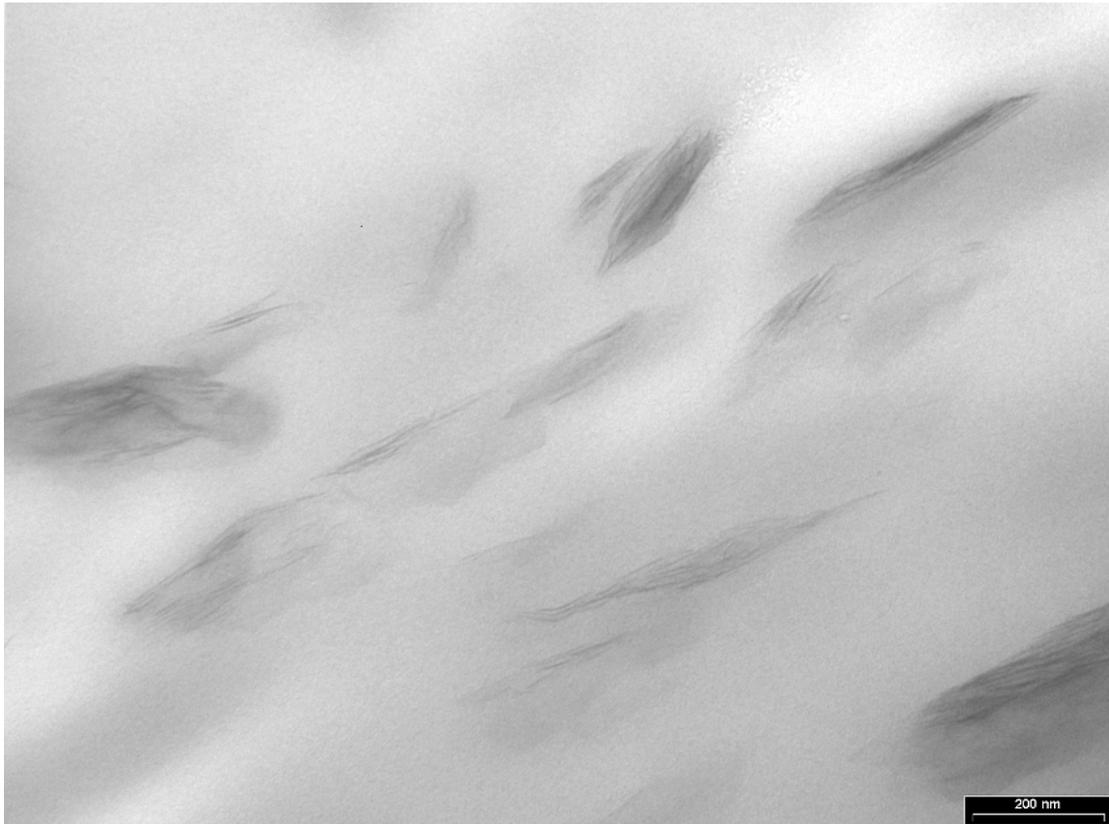


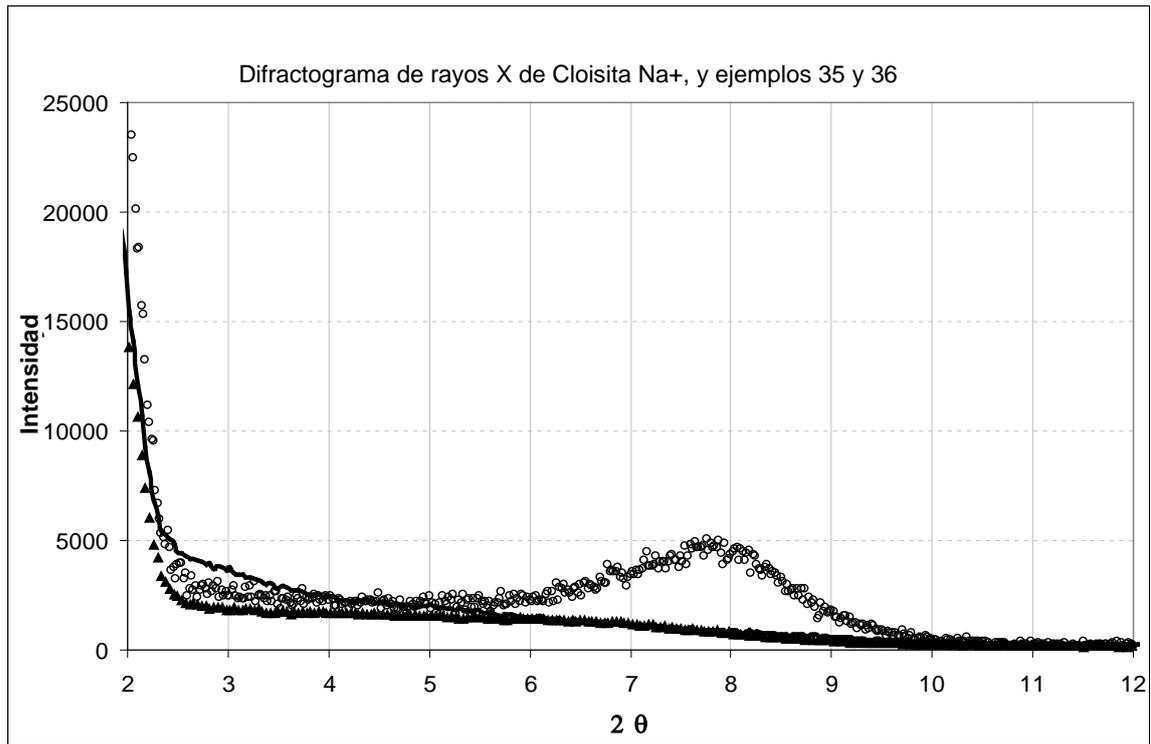
Fig. 2

Imagen de TEM del Ejemplo 32, la cual se analizó usando un microscopio electrónico de transmisión de 120 kV.



Fig. 3

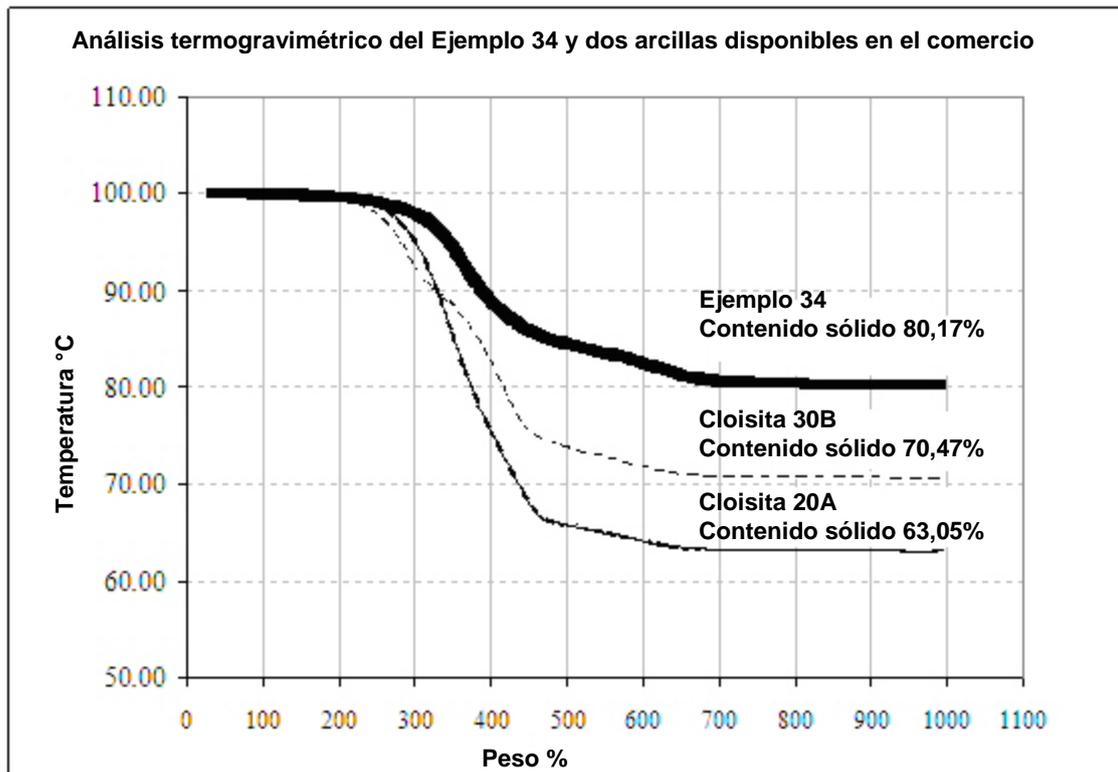
Difractograma de rayos X para los Ejemplos 35 y 36 y Cloisita Na+.



(○) Cloisita Na+, (▲) Ejemplo 35 y (-) Ejemplo 36.

Fig. 4

Análisis termogravimétrico del Ejemplo 35 y dos arcillas disponibles en el comercio



(—)Ejemplo 35, (--) Cloisita 30B y (—) Cloisita 20A.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

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

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 508407 A
- US 4739007 A, Usuki
- US 4810734 A, Kawasumi
- US 4889885 A, Usuki
- US 20060211803 A, Rodak
- US 5955535 A, Vaia
- US 5747560 A, Christiani
- US 5663111 A, Gadberry
- US 20020037953 A, Lan
- US 6828367 B, Campbell
- WO 9731057 A, Nichols and Chou
- US 5552469 A, Beall
- US 6384121 B, Barbee
- US 20020137834 A, Barbee
- US 20020119266 A, Bagrodia
- US 6579927 B, Fischer
- US 20060160940 A, Muhlebach
- WO 2005056644 A, Jarus and Cicerchi
- US 6632868 B, Quian
- WO 2004078839 A
- US 50840706 A
- US 6050509 A
- US 6787592 B
- US 4664842 A
- US 5110501 A
- US 5160454 A
- US 6036765 A
- US 4569923 A
- US 6737464 B, Bagrodia
- US 5578672 A, Beall
- US 6787592 A, Powell
- US 6890502 A, Bauer
- US 5973049 A, Bieser
- US 6583209 A, Mehta
- US 7084199 A, Chou

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- **Bins.** *Plastics Additives & Compounding*, 2002, 30-33
- **Zeng, Q. ; Yu, A. ; Lu, G. ; Paul, D. J.** *Nanosci. Nanotech.*, 2005, vol. 5 (10), 1574-1592
- **Argoti, S. D. ; Reeder, S. ; Zhao, H. ; Shipp, D. A.** *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.*, 2002, vol. 43, 267-268
- **LeBaron, P. C. ; Wang, Z. ; Pinnavaia, T. J.** *Appl. Clay Sci.*, 1999, vol. 15, 11-29
- **Nam, J. B. ; Wang, D. ; Wilkie, C. A.** *Macromolecules*, 2005, vol. 38, 6533-6543
- **J. March.** *Advanced Organic Chemistry*. Mc-Graw-Hill
- **Chu, C.-C. ; Chiang, M.-L. ; Tsai, C.-M. ; Lin, J.-J.** *Macromolecules*, 2005, vol. 38, 6240-6243
- **Kim, Y. ; L. White.** *J. Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, 1581-1588
- **Kawasumi, M. ; Hasegawa, N. ; Kato, M. ; Usuki, A. ; Okada, A.** *Macromolecules*, 1997, vol. 30, 6333-6338
- **Makoto, K. ; Arimitsu, U. ; Akane, O.** *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, 1781-1785
- **Lee, E. C. ; Mielewski, D. F. ; Baird, R. J.** *Polymer Engineering and Science*, 2004, vol. 44, 1773-1782
- **Fang-Chyou, C. ; Sun-Mou, L. ; Jong-Wu, C. ; Pei-Hsien, C.** *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, vol. 42, 4139-4150
- **Ding, C. ; Jia, D. ; He, H. ; Guo, B. ; Hong, H.** *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, 94-100
- **M. L. López-Quintanilla ; S. Sánchez-Valdés ; L. F. Ramos de Valle ; Medellín-Rodríguez, F. J.** *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 100, 4748-4756
- **Gonzalez-Montiel A. et al.** *INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYOLEFINS, XX*, 27 February 2005, vol. 1, 160-167
- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley and Sons, 1988
- **Hemans, P. H. ; Weidinger A.** *Makromol Chemie*, 1961, vol. 44, 24-36