

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 842**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/34**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11738754 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2601251**

54 Título: **Filosilicato modificado**

30 Prioridad:

**04.08.2010 EP 10382216**

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

**29.04.2015**

73 Titular/es:

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DEL EMBALAJE,  
TRANSPORTE Y LOGÍSTICA ITENE (100.0%)  
Parque Tecnológico de Valencia, C/ Albert  
Einstein, 1  
46980 Paterna (Valencia), ES**

72 Inventor/es:

**AUCEJO ROMERO, SUSANA;  
JORDÁ BENEYTO, MARÍA;  
ALONSO SORIANO, JOSÉ MARÍA;  
GALLUR BLANCA, MIRIAM;  
BERMÚDEZ SALDAÑA, JOSÉ MARÍA y  
HORTAL RAMOS, MERCEDES**

74 Agente/Representante:

**ZEA CHECA, Bernabé**

**ES 2 534 842 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

Filosilicato modificado

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a la composición de filosilicato modificado que comprende una mezcla de agentes de modificación, su proceso de preparación y sus usos.

**Técnica anterior**

- 10 **[0002]** Es muy conocido en la técnica la preparación de filosilicatos modificados. Así, bajo condiciones apropiadas, un compuesto orgánico que contiene un catión puede reaccionar por intercambio iónico con un filosilicato que contiene una red cristalina de capa negativa y cationes intercambiables para formar el filosilicato modificado.

- 15 **[0003]** Los materiales modificados se usan a temperatura relativamente alta en diferentes aplicaciones, por ejemplo, la producción de envases alimentarios. Estos materiales a alta temperatura pueden ser inestables.

**[0004]** El efecto de una mezcla de agentes de modificación resulta de la estabilidad térmica del filosilicato modificado.

- 20 **[0005]** Por consiguiente, la solicitud de patente EP1787918 describe una resina de poliéster biodegradable reforzada por un filosilicato modificado. El filosilicato está sustituido con iones amonio, piridinio, imidazolio o fosfonio. Ejemplos de iones amonio incluyen tetraetilamonio, octadeciltrimetilamonio y dimetildiocadecilamonio, entre otros iones. El filosilicato modificado descrito en la presente solicitud de patente presenta un tipo de agente de modificación.

- 25 **[0006]** Así, de lo que se conoce en la técnica se deriva que el desarrollo de filosilicatos modificados que comprenden una mezcla de agentes de modificación con propiedades térmicas mejoradas todavía es de gran interés.

30 **Resumen de la invención**

**[0007]** Los inventores han encontrado que las composiciones de filosilicato modificado que comprenden cationes hexadeciltrimetilamonio y acetilcolina o colina son más estables a temperaturas altas que las composiciones de filosilicato que comprenden solo cationes hexadeciltrimetilamonio.

- 35 **[0008]** Así, esta composición de filosilicato modificado puede obtenerse a mayores temperaturas ya que no se produce degradación de las composiciones de filosilicato que tienen las ventajas de mayores rendimientos.

- 40 **[0009]** Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de filosilicato modificado que comprende un agente de modificación que es cationes hexadeciltrimetilamonio que están intercalados entre las capas del filosilicato y un agente de modificación adicional seleccionado del grupo que consiste en acetilcolina y colina.

- 45 **[0010]** El silicato usado en la invención pertenece a la familia de los filosilicatos, preferentemente el grupo de las esmectitas. Estos compuestos se caracterizan por sus propiedades de hinchamiento y altas capacidades de intercambio catiónico.

- 50 **[0011]** Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un filosilicato modificado como se ha definido anteriormente, que es un filosilicato que comprende un agente de modificación que es cationes hexadeciltrimetilamonio que están intercalados entre las capas del filosilicato y opcionalmente un agente de modificación adicional que es acetilcolina o colina, comprendiendo el proceso (a) dispersar el filosilicato en agua y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (b) aplicar onda ultrasónica; (c) opcionalmente añadir sal de colina o sal de acetilcolina; (d) añadir sal de hexadeciltrimetilamonio; (e) mantener la mezcla de la etapa (d) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 120 °C; (f) aislar el compuesto obtenido en la etapa (d), en el que la etapa a), b), c) y d) puede llevarse a cabo en cualquier orden.

**[0012]** La incorporación de una composición de filosilicato modificado de la invención en un polímero produce un nanocompuesto polimérico que muestra resistencia térmica mejorada.

- 60 **[0013]** Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del filosilicato modificado de la invención como agente de refuerzo de polímeros.

**Breve descripción de los dibujos****[0014]**

- 5 La FIG. 1 muestra un análisis termogravimétrico hasta 700 °C realizado sobre los filosilicatos modificados.  
 La FIG. 2 muestra el módulo de Young (GPa) (columna blanca) y el alargamiento en el punto de rotura (mm),  
 (columna negra) de diferentes muestras.  
 La FIG. 3 muestra el módulo de Young (GPa) (columna blanca) y el alargamiento en el punto de rotura (mm),  
 (columna negra) de diferentes muestras.  
 10 La FIG. 4 muestra una gráfica del flujo de calor frente a la temperatura de diferentes muestras.

**Descripción detallada de la invención**

**[0015]** Como se ha mencionado anteriormente, un aspecto de la presente invención se refiere a composiciones de  
 15 filosilicato modificado que comprenden cationes hexadeciltrimetilamonio y acetilcolina o colina.

**[0016]** El término "filosilicatos", como se usa en el presente documento, se refiere a silicatos en capas en los que  
 los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  están unidos juntos en hojas bidimensionales y están condensados con capas de octaedros  
 de  $\text{AlO}_6$  o  $\text{MgO}$  en la relación 2:1 ó 1:1. Las capas negativamente cargadas atraen cationes positivos (por ejemplo,  
 20  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que pueden mantener las capas juntas. Ejemplos no limitantes de filosilicatos que pueden  
 usarse dentro del alcance de la presente invención son montmorillonita de sodio, montmorillonita de magnesio,  
 montmorillonita de calcio. En una realización preferida, el filosilicato es montmorillonita de sodio.

**[0017]** El término "filosilicatos modificados", como se usa en el presente documento, se refiere a filosilicatos en los  
 25 que los cationes positivos (por ejemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) se intercambian por reacciones de intercambio iónico  
 con cationes alquilamonio como agentes de modificación. Particularmente, el filosilicato modificado de la presente  
 invención comprende hexadeciltrimetilamonio y, opcionalmente cationes acetilcolina o colina, como agentes de  
 modificación.

**[0018]** Estos modificadores se añaden en exceso a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del filosilicato y se  
 30 estableció un valor de 0,5-10 veces la CIC como el óptimo. La modificación de un filosilicato con una mezcla de  
 modificadores provoca simultáneamente un intercambio favorable con hexadeciltrimetilamonio frente a colina o  
 acetilcolina. Por este motivo, para la preparación de este filosilicato modificado con una mezcla de modificadores, se  
 ha realizado en primer lugar el intercambio con colina o acetilcolina a baja concentración (0,1 -1 de CIC), y después  
 35 se llevó a cabo el intercambio con el hexadeciltrimetilamonio (0,4 - 9,9 de CIC). Por tanto, en una realización más  
 preferida en el nanocompuesto con una mezcla de modificadores, la cantidad de acetilcolina o colina es 0,20-0,75  
 meq/100 g el valor de la CIC del filosilicato y la cantidad de catión hexadeciltrimetilamonio es 5,25-5,80 meq/100 g el  
 valor de la CIC del filosilicato. Por tanto, en otra realización más preferida en el nanocompuesto con una mezcla de  
 40 modificadores, la cantidad de acetilcolina o colina es 0,25-0,50 meq/100 g el valor de la CIC del filosilicato y la  
 cantidad de catión hexadeciltrimetilamonio es 5,55-5,75 meq/100 g el valor de la CIC del filosilicato.

**[0019]** Como se ha mencionado anteriormente, el filosilicato modificado de la presente invención, que es un  
 filosilicato que comprende un agente de modificación que es cationes hexadeciltrimetilamonio que están intercalados  
 entre las capas del filosilicato y opcionalmente un agente de modificación adicional que es acetilcolina o colina,  
 45 puede prepararse por un proceso que comprende (a) dispersar el filosilicato en agua y un alcohol  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ; (b) aplicar  
 onda ultrasónica; (c) opcionalmente añadir sal de colina o sal de acetilcolina; (d) añadir sal de  
 hexadeciltrimetilamonio; (e) mantener la mezcla de la etapa (d) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 120  
 °C; (f) aislar el compuesto obtenido en la etapa (d), en el que la etapa a), b), c) y d) puede llevarse a cabo en  
 cualquier orden.

**[0020]** En una realización preferida, el filosilicato está disperso en agua y etanol.

**[0021]** En una realización preferida, la sal de colina añadida es haluro de colina. En una realización más preferida,  
 la sal de colina añadida es cloruro de colina.

**[0022]** En una realización preferida, la sal de acetilcolina añadida es haluro de acetilcolina. En una realización más  
 55 preferida, la sal de acetilcolina añadida es cloruro de acetilcolina.

**[0023]** En una realización preferida, la sal de hexadeciltrimetilamonio añadida es haluro de  
 60 hexadeciltrimetilamonio. En una realización más preferida, la sal de hexadeciltrimetilamonio añadida es bromuro de  
 hexadeciltrimetilamonio.

**[0024]** En una realización preferida, la adición opcional de sal de colina o sal de acetilcolina y la adición de sal de  
 hexadeciltrimetilamonio se lleva a cabo lentamente.

65

**[0025]** En una realización preferida, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 20 °C y 90 °C. En otra realización preferida, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 50 °C y 90 °C. En una realización más preferida, la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 65 °C y 75 °C.

5

**[0026]** En una realización preferida, la etapa de aislamiento f) comprende purificar el filosilicato modificado preparado. En una realización más preferida, el filosilicato se purifica con una disolución de agua:etanol, en particular, la disolución se añade al filosilicato modificado, y la mezcla se mantiene con agitación a una temperatura comprendida entre 50 °C-90 °C. El producto se filtra y se mide la conductividad de las aguas madre. Este proceso se repite hasta que las aguas madre tengan una conductividad inferior a 5-30 µS/cm.

10

**[0027]** En una realización más preferida, la etapa de aislamiento comprende una etapa de secado del filosilicato después de la purificación. La etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 °C-90 °C. Puede llevarse a cabo en un horno convencional, por liofilización o por atomización. Generalmente, el proceso de secado dura al menos 12 horas. Después de la etapa de secado, el filosilicato puede molerse, y tamizarse. Generalmente, se tamiza a un tamaño de partícula inferior a 25 micrómetros. Como se ha mencionado anteriormente, el filosilicato modificado de la invención puede usarse en el refuerzo de polímeros. Preferentemente, en el refuerzo de polímeros usados en envases alimentarios. Preferentemente, en el refuerzo de polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), poliestirenos (PS), poli(cloruros de vinilo) (PVC), ionómeros (I), poli(tereftalatos de etileno) (PET), poli(acetatos de vinilo) (PVAc), policarbonatos (PC), poliamidas (PA), poli(alcoholes vinílicos) (PVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC). Más preferentemente PP, PE o PET.

15

20

**[0028]** La incorporación de un filosilicato modificado de la invención en un polímero biodegradable, en particular polímero poliláctico (PLA), produce un nanocompuesto polimérico que muestra no solo propiedades mecánicas mejoradas, sino también propiedades de barrera mejoradas y resistencia térmica. El hecho de que el nanocompuesto polimérico muestre excelentes propiedades de barrera es ventajoso, por una parte, para su uso para el almacenamiento de bebidas acuosas (por ejemplo, agua, zumo, leche), ya que se minimiza la pérdida de vapor de agua a través de la pared de las botellas. Por otra parte, también es ventajoso para su uso para el almacenamiento de alimentos. Los recipientes para alimentos deben presentar una buena propiedad de barrera contra la difusión de oxígeno en el recipiente, para evitar que se echen a perder los productos alimenticios causado por la presencia de oxígeno en su interior. Además, el nanocompuesto polimérico de la presente invención muestra excelente resistencia mecánica y menos rigidez, que es una ventaja para el almacenamiento a largo plazo en envases, evitando la deformación del nanocompuesto polimérico y la fisuración.

25

30

35

**[0029]** Por tanto, también son parte de la invención un nanocompuesto polimérico que comprende un polímero poliláctico y una composición de filosilicato modificado que comprende un agente de modificación que es cationes hexadeciltrimetilamonio que están intercalados entre las capas del filosilicato y un agente de modificación adicional seleccionado del grupo que consiste en acetilcolina y colina.

40

45

**[0030]** En toda la descripción y reivindicaciones, la palabra “comprenden” y variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetivos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no pretenden ser limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con los dibujos y puestos entre paréntesis en una reivindicación son únicamente para intentar aumentar la inteligibilidad de la reivindicación, y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la reivindicación. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento

## 50 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio y acetilcolina o colina

Ejemplo 1a: Montmorillonita con 5,5 de CIC de HDTA y 0,5 de CIC de ACO

55

**[0031]** Se compró montmorillonita de sodio purificada (Closiste® Na<sup>+</sup>) de Southern Clay Products, con el contenido de humedad entre el 4 y el 9 % la CIC de la montmorillonita de sodio fue 92,6 mequiv/100 g.

60

**[0032]** Se suministraron sales de amonio cuaternario por Acros Organics. Se compró cloruro de colina (CO), cloruro de acetilcolina (ACO) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTA) con 99 % de pureza, y bromuro de trimetiloctadecilamonio del 98 % de Fluka.

65

**[0033]** Para la producción del filosilicato modificado modificado con acetilcolina y cationes hexadeciltrimetilamonio, 20 gramos de montmorillonita de sodio purificada se dispersaron en agua a 70 °C bajo agitación energética. Después, se añadieron 200 ml de etanol. Después, la mezcla se sometió a tratamiento ultrasónico.

5 **[0034]** Entonces, se disolvieron 1,48 gramos de cloruro de acetilcolina en 250 ml de etanol a 70 °C. Después de eso, se añadió lentamente suspensión de filosilicato. Una vez se había finalizado esta etapa, 37,12 gramos del modificador bromuro de hexadeciltrimetilamonio se disolvieron en 250 ml de etanol, y se añadió la disolución previamente preparada. Después de eso, la disolución se mantuvo durante al menos 12 horas (a 70 °C) con  
10 agitación continua. Se llevó a cabo una reacción de intercambio catiónico entre los cationes hidratados (dentro de las capas de montmorillonita) y los iones alquilamonio en esta disolución acuosa-etanólica.

10 **[0035]** La siguiente etapa consiste en purificar el filosilicato modificado preparado. Con este fin se preparó 1 l de disolución 50:50 en vol de agua:etanol. Después de filtrar la mezcla a vacío, se añadió disolución fresca al filosilicato modificado, y la mezcla se mantuvo con agitación a 70 °C al menos 2 horas. El procedimiento se repitió hasta que la disolución filtrada estuvo por debajo de 5 µS/cm de conductividad.

15 **[0036]** La siguiente etapa incluye secar el filosilicato a 70 °C durante al menos 12 horas. Finalmente, el filosilicato se molió y se tamizó a un tamaño de partícula inferior a 25 micrómetros. El filosilicato modificado obtenido es un Cloisite (CLO) con 5,5 de CIC de HDTA y 0,5 de CIC de ACO.

Ejemplo 1b: Montmorillonita con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de ACO

20 **[0037]** Se obtuvo un CLO con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de ACO siguiendo el proceso del Ejemplo 1b, pero usando el haluro de ACO disuelto en 250 ml de etanol. La masa de ACO fue 0,84 gramos y la masa de HDTA fue 38,81 gramos.

Ejemplo 1c: Montmorillonita con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de CO

25 **[0038]** Se obtuvo un CLO con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de CO siguiendo el proceso del Ejemplo 1b, pero usando 0,65 gramos de haluro de CO disuelto en 250 ml de etanol.

Ejemplo 2. Preparación de montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio

30 **[0039]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes hexadeciltrimetilamonio, se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 1, pero a partir de 40,50 gramos de bromuro de hexadeciltrimetilamonio que se ha disuelto en 500 ml de etanol. El filosilicato modificado obtenido es un CLO con 6 de CIC de HDTA.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de montmorillonita modificada con cationes trimetiloctadecilamonio (ODTA)

35 **[0040]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes (ODTA) se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 2, pero a partir de 43,62 gramos de bromuro (ODTA). El filosilicato modificado obtenido es un CLO con 6 de CIC de ODTA.

40 Ejemplo comparativo 2: Preparación de montmorillonita modificada con ACO

**[0041]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes (ACO) se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 2, pero a partir de 10,09 gramos de cloruro (ACO). El filosilicato modificado obtenido es un CLO con 3 de CIC de ACO.

45

Ejemplo comparativo 3: Preparación de montmorillonita modificada con CO

50 **[0042]** Para la producción de la montmorillonita modificada con cationes (CO) se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 2, pero a partir de 7,76 gramos de cloruro (CO). El filosilicato modificado obtenido es un CLO con 3 de CIC de CO.

Ejemplo 3: Caracterización térmica de filosilicatos con mezcla de modificadores

55 **[0043]** La presencia de modificadores en los filosilicatos obtenidos en los Ejemplos 1a, 1b y 2 se verificó con caracterización térmica por TGA, véase la FIG. 1, y su estabilidad se comparó con filosilicatos obtenidos en los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

60 **[0044]** Los filosilicatos preparados con una mezcla de modificadores presentan diferentes cambios de peso, que son la contribución de ambos modificadores. Para fines de comparación, se incluyó en esta figura filosilicatos modificados con solo un modificador (hexadeciltrimetilamonio, acetilcolina o colina). Se observó que el filosilicato modificado, montmorillonita con octadeciltrimetilamonio, fue el menos térmicamente estable, con gran diferencia con los otros filosilicatos modificados.

65 **[0045]** Como la mayor parte del contenido de los filosilicatos modificados con una mezcla de modificadores (hexadeciltrimetilamonio y acetilcolina) fue bromuro de hexadeciltrimetilamonio, podría pensarse que estos

filosilicatos tendrían el mismo comportamiento que el bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Sin embargo, se produjo un efecto inesperado, y el filosilicato modificado con una mezcla de modificadores resultó ser más térmicamente estable en el intervalo de temperaturas entre 285 y 388 °C.

5 Ejemplo 4. Preparación de nanocompuestos de PLA-filosilicato

Ejemplo 4a: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,5 de CIC de HDTA y 0,5 de CIC de ACO)

10 **[0046]** Se obtuvieron muestras de nanocompuestos de PLA con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1a, y PLA 4042.

15 **[0047]** Para este fin se usó una DSM Xplore Microcompounder (15 cc). Se mezclaron pellas de PLA (secadas durante la noche a 60 °C) con 4 % en peso de filosilicato modificado en esta micro-prensa extrusora de doble husillo co-rotatoria. La temperatura de procesamiento fue 200 °C. La velocidad de rotación del husillo se mantuvo a 100 r.p.m., y el tiempo de residencia se fijó a 10 min. Después de la extrusión, los materiales fundidos se transfirieron mediante un cilindro precalentado, 200 °C, a la mini-máquina de moldeo por inyección (4 cc) (DSM Xplore) para obtener muestras de especímenes similares a hueso (norma ISO 527; tipo de sonda 5A-B)

20 Ejemplo 4b: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de ACO)

**[0048]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1b.

25 Ejemplo 4c: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de CO)

**[0049]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1c.

30 Ejemplo 4d: PLA4042-filosilicato (montmorillonita con HDTA)

**[0050]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 2.

35 Ejemplo 4e: PLA2002-filosilicato (montmorillonita con 5,75 de CIC de HDTA y 0,25 de CIC de ACO)

**[0051]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con PLA2002 y el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 1b.

40 Ejemplo 4f: PLA2002-filosilicato (montmorillonita con HDTA)

**[0052]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con PLA2002 y el filosilicato modificado preparado en el Ejemplo 2.

45 Ejemplo comparativo 4: Preparación de PLA4042-filosilicato (montmorillonita con ODTA)

**[0053]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con los filosilicatos modificados preparados en el Ejemplo comparativo 1.

50 Ejemplo comparativo 5: Preparación de PLA2002-filosilicato (montmorillonita con ODTA)

**[0054]** Se llevó a cabo el mismo proceso del Ejemplo 4, pero con PLA2002 y con los filosilicatos modificados preparados en el Ejemplo comparativo 1.

55 Ejemplo 5: Caracterización de los nanocompuestos de PLA-filosilicato del Ejemplo 4

Propiedades mecánicas

60 **[0055]** Se evaluaron las propiedades mecánicas usando una máquina de ensayo universal (modelo M350-20CT), siguiendo la norma ISO-527.

**[0056]** Los resultados presentados en la FIG. 2 muestran el módulo de Young y el alargamiento en el punto de rotura de PLA (nanocompuestos obtenidos en el Ejemplo 4a, 4b y 4c).

65 **[0057]** Como puede observarse en la FIG. 2, el módulo de Young aumentó en el caso del nanocompuesto de PLA frente a PLA puro, y también se observó un aumento en el alargamiento en el punto de rotura (mejor resultado

obtenido con nanocompuestos preparados en el Ejemplo 4b) con respecto a PLA puro. Esto fue un resultado inesperado, ya que un aumento en el módulo de Young generalmente implica una disminución en el alargamiento en el punto de rotura.

5 **[0058]** Resultados comparativos de nanocompuestos basados en PLA 4042 se muestran en la FIG. 3. Puede observarse que el uso de filosilicato modificado de la presente invención produce un aumento en el módulo de Young, y también un aumento en el alargamiento en el punto de rotura, como se produjo previamente con respecto al nanocompuesto del Ejemplo comparativo 4. El alargamiento en el punto de rotura alcanza mayores valores cuando se usaron los nanocompuestos preparados en el Ejemplo 4f y 4b.

10

Tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR)

**[0059]** Se evaluaron muestras siguiendo la norma ASTM E96 a 23 °C y 50 % de HR (humedad relativa) (método del desecante).

15

**[0060]** Se muestran resultados en la Tabla 1. Cuando más pequeño sea el valor de la permeabilidad del vapor de agua, más excelente será la propiedad de barrera.

**[0061]** La máxima reducción en WVTR a estas condiciones se alcanzó con la muestra en la que el agente de modificación es HDTA.

20

Tabla 1. Permeabilidad del vapor de agua de muestras inyectadas basadas en PLA 4042.

Muestra	WVTR (g·mm/m <sup>2</sup> ·día)
PLA4042	5,08
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4d	1,33
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4b	2,31
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo comparativo 4	3,17

**[0062]** Se observó que la WVTR se redujo cuando se añaden los filosilicatos. Los nanocompuestos de la invención muestran una mayor reducción de WVTR que los filosilicatos del estado de la técnica más próximo. Los mejores resultados se alcanzaron con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4d, con una mejora del 74 %.

25

**[0063]** Se prepararon las mismas muestras con calidad PLA 2002; los resultados se presentaron en la Tabla 2.

30 Tabla 2. Resultados de WVTR a 23 °C y 50 % de HR para los materiales compuestos preparados con PLA2002.

Muestra	WVTR (g·mm/m <sup>2</sup> ·día)
PLA2002	5,56
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4f	1,85
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4e	3,48
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo comparativo 5	5,24

**[0064]** Los nanocompuestos de la invención muestran una alta reducción de WVTR cuando se añaden los filosilicatos. Esta reducción es superior a la del PLA puro y a la mostrada por el filosilicato del estado de la técnica más próximo (Ejemplo comparativo 5). Los mejores resultados se alcanzaron con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4f, con una mejora del 67 %.

35

Evaluación de la tasa de transmisión de oxígeno con respecto a muestras preparadas con calidad de termoconformado de PLA (PLA2002D).

40 **[0065]** Se evaluó la tasa de transmisión de oxígeno siguiendo la norma ASTM D3985: "Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor". El equipo experimental fue un OX-TRAN 2/20 SM. Las condiciones de medición fueron 23 °C y 50 % de humedad relativa. La prueba se realizó con oxígeno (100 %).

45 **[0066]** Los resultados se presentan en la Tabla 3.

**[0067]** Los resultados muestran la reducción en la permeabilidad de oxígeno de los nanocompuestos de la invención. La mejor mejora se observa con el nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4b, con una reducción en la permeabilidad del oxígeno de casi el 15 %.

50

Tabla 3. Resultados de la permeabilidad del oxígeno a 23 °C y 50 % de HR sobre las muestras preparadas con calidad de PLA4042.

MUESTRA	Tasa de transmisión ml / [m <sup>2</sup> -día]	Permeabilidad ml*mm/m <sup>2</sup> *día*MPa	Mejora con respecto a PLA puro %
PLA4042	11,6	176,8	-
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4b	9,7	150,4	14,9
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo 4f	10,9	167,4	5,3
Nanocompuesto preparado en el Ejemplo comparativo 4	11,36	176,9	-0,1

Propiedades térmicas

5 **[0068]** Se usó una técnica de calorimetría diferencial de barrido para mostrar qué ocurre con los diferentes nanocompuestos (Ej. 4a, 4b, 4d y Ej. comparativo 4) y PLA 4042 cuando alcanzan la temperatura de fusión de los nanocompuestos y el polímero.

10 **[0069]** Las diferentes muestras se calentaron a una tasa controlada y se produjo una representación del flujo de calor frente a la temperatura (FIG. 4).

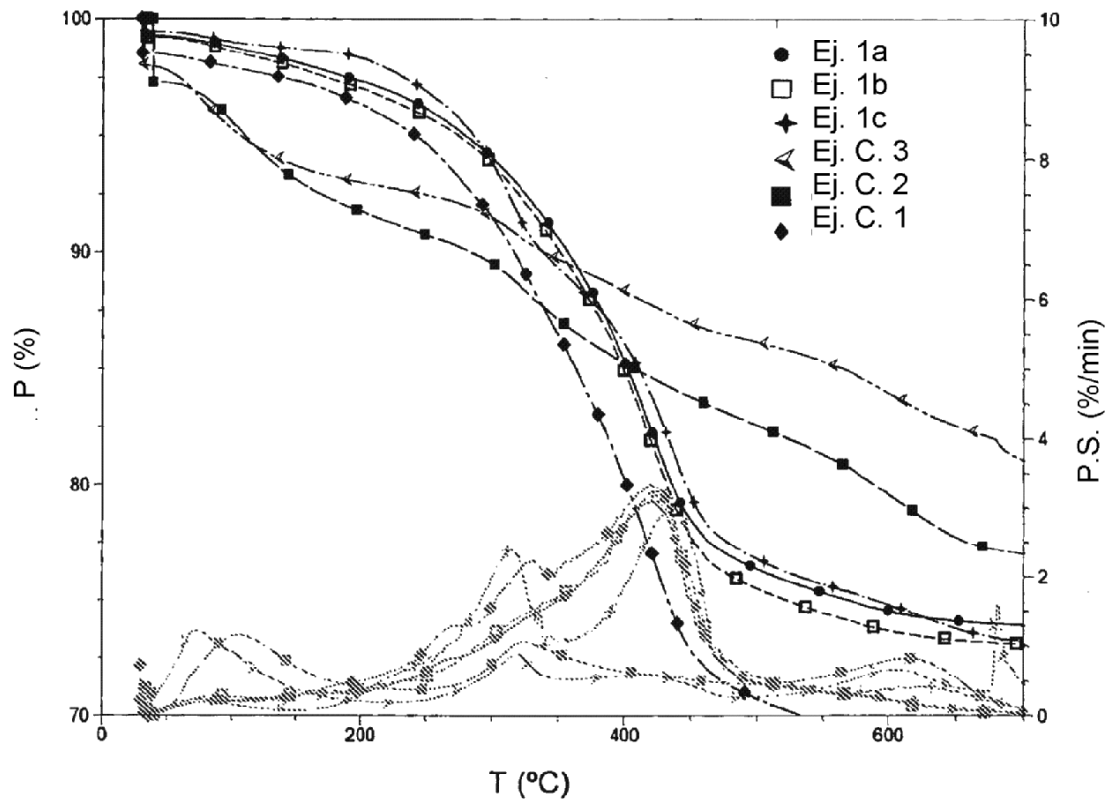
**[0070]** Para fines de comparación, se incluyó en esta figura PLA 4042 puro. Se observó que los nanocompuestos de la invención tuvieron punto de fusión superior a PLA. Los nanocompuestos de la invención presentan propiedades térmicas similares (Ej. 4d) o mejores (Ej. 4a) que el nanocompuesto con octadeciltrimetilamonio.

15

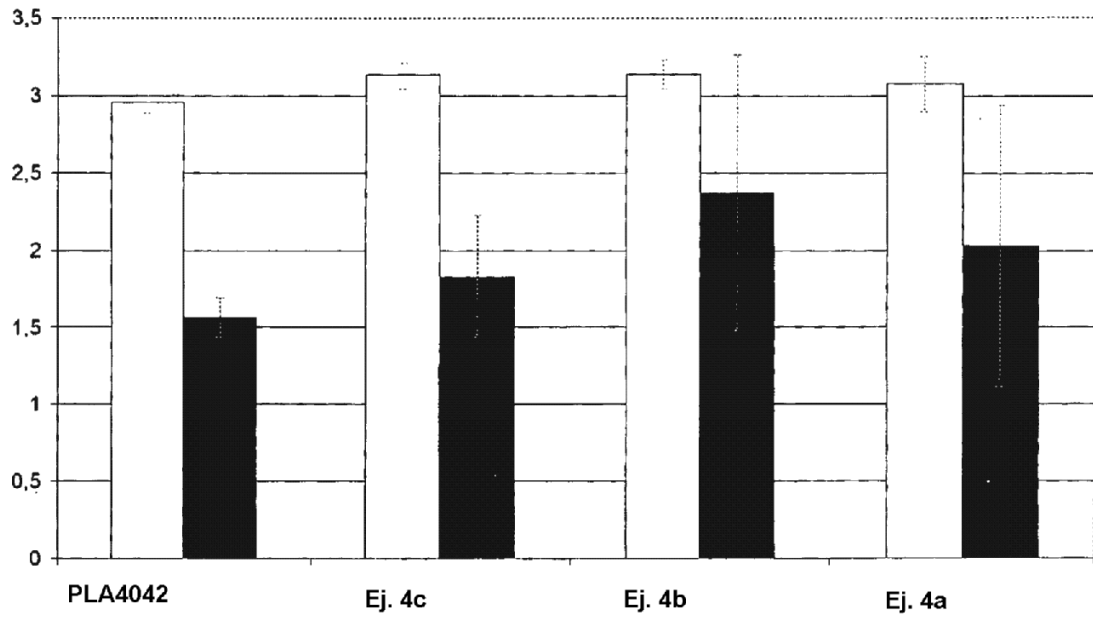


## REIVINDICACIONES

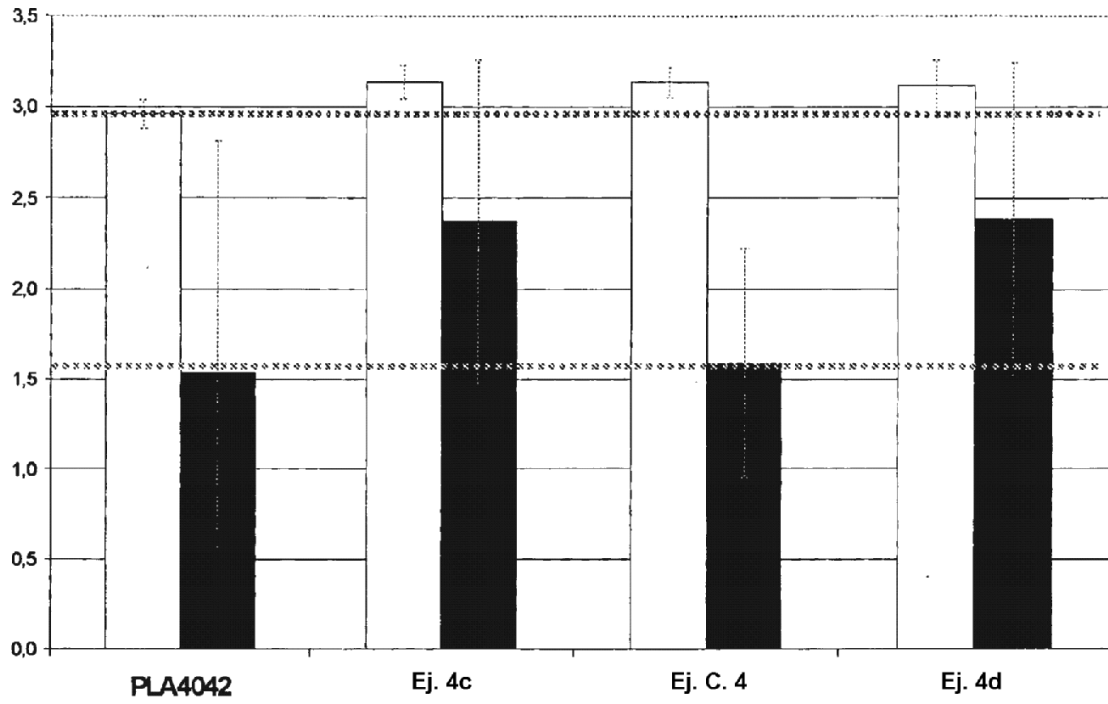
1. Una composición de filosilicato modificado que comprende un agente de modificación en forma de iones hexadeciltrimetilamonio que están intercalados entre las capas del filosilicato y un agente de modificación adicional  
5 seleccionado del grupo que consiste en acetilcolina y colina; en la que la acetilcolina o colina está presente a una concentración comprendida de 0,1 - 1 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes a una concentración comprendida de 0,4 - 9,9 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
- 10 2. La composición de filosilicato modificado según la reivindicación 1, en el que la acetilcolina o colina está presente a una concentración comprendida de 0,20 - 0,75 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes a una concentración comprendida de 5,25 - 5,80 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
- 15 3. La composición de filosilicato modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que la acetilcolina o colina está presente a una concentración comprendida de 0,25 - 0,50 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato y los iones hexadeciltrimetilamonio están presentes a una concentración comprendida de 5,55 - 5,75 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato.
- 20 4. Un proceso para la preparación del filosilicato modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende:
- (a) dispersar el filosilicato en agua y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; (b) aplicar una onda ultrasónica; (c) realizar un  
25 intercambio catiónico con sal de colina o sal de acetilcolina a una concentración comprendida de 0,1 - 1 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato; (d) realizar un intercambio catiónico con sal de hexadeciltrimetilamonio a una concentración comprendida de 0,4 - 9,9 meq/100 g del valor de la capacidad de intercambio catiónico del filosilicato; (e) mantener la mezcla de la etapa (d) a una temperatura comprendida entre 20 °C y 120 °C; (f) aislar el compuesto obtenido en la etapa (d), en el que la  
30 etapa a), b), c) y d) puede llevarse a cabo en cualquier orden.
5. El proceso según la reivindicación 4, en el que el filosilicato está disperso en agua y etanol.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-5, en el que la sal de colina o la sal de acetilcolina añadida  
35 es haluro de colina o haluro de acetilcolina.
7. El proceso según la reivindicación 6, en el que el haluro de colina o haluro de acetilcolina añadido es cloruro de colina o cloruro de acetilcolina.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en el que el haluro de hexadeciltrimetilamonio añadido es  
40 bromuro de hexadeciltrimetilamonio.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-8, en el que la mezcla de la etapa (d) se mantiene a una temperatura comprendida entre 65 °C y 75 °C.
- 45 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-9, en el que la etapa de intercambio catiónico se realiza primero con la colina o la acetilcolina y después se realiza con el haluro de hexadeciltrimetilamonio.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en el que la etapa de aislamiento comprende purificar  
50 el filosilicato modificado preparado.
12. El proceso según la reivindicación 11, en el que el filosilicato se purifica con una disolución de agua:etanol y la mezcla se mantiene con agitación a una temperatura comprendida entre 50 °C-90 °C.
13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-12, en el que la etapa de aislamiento comprende una  
55 etapa de secado del filosilicato después de la purificación, la etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 °C-90 °C.
14. Uso del filosilicato modificado como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, como agente de refuerzo  
60 de polímeros.



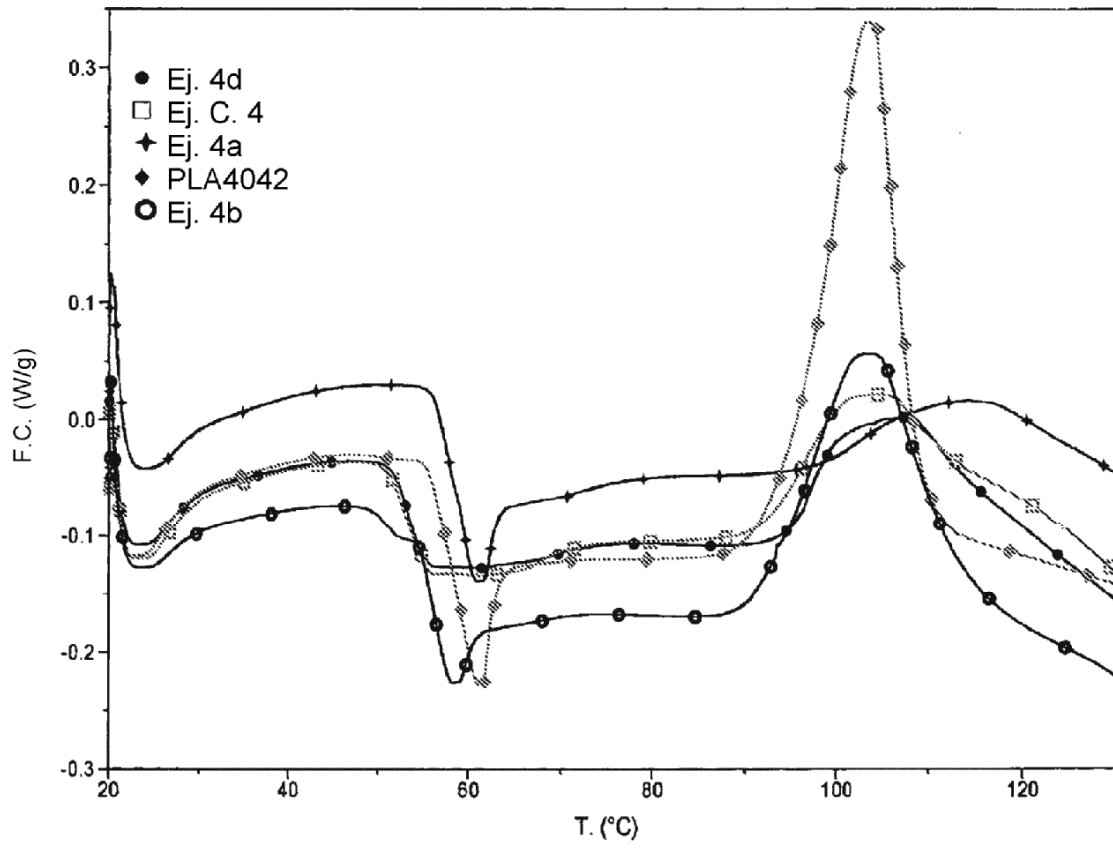
**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**