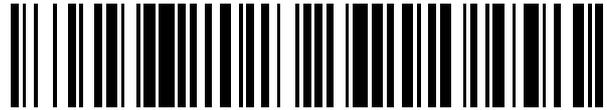


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 306**

51 Int. Cl.:

**C08F 214/08** (2006.01)

**C08L 27/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012 E 12812936 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2794696**

54 Título: **Proceso para la preparación de un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno/arcilla**

30 Prioridad:

**21.12.2011 EP 11306730**

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

**25.02.2016**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)  
Rue de Ransbeek, 310  
1120 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

**VINAS, JÉRÔME;  
DUFILS, PIERRE-EMMANUEL y  
VANDERVEKEN, YVES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 561 306 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

Proceso para la preparación de un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno/arcilla

5 La presente solicitud reivindica la prioridad del documento de solicitud de Patente Europea nº 11306730.0, presentado el 21/12/2011.

Campo técnico

10 La invención se refiere a un proceso para preparar materiales compuestos que comprenden un polímero de cloruro de vinilideno y un material de arcilla. El proceso comprende polimerizar cloruro de vinilideno en la superficie de un material de arcilla bajo el control de un agente RAFT/MADIX. La invención también se refiere al material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno obtenido a partir del proceso y a las composiciones obtenibles a partir del mismo.

15 Antecedentes en la técnica

Los polímeros de cloruro de vinilideno se preparan por lo general mediante un proceso de polimerización por radicales; véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Poly(vinylidene chloride). Editado por WILEY. Weinheim: Wiley VCH-Verlag, 2005.

20 En la década pasada, se desarrollaron diversas técnicas controladas de polimerización por radicales. Entre estas, la transferencia de cadena por fragmentación adición reversible (RAFT) y el diseño macromolecular mediante intercambio de xantato (MADIX) han proporcionado una ruta ventajosa a los denominados procesos de polimerización vivos; véase, por ejemplo, PERRIER, S., *et al.* Macromolecular design via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)/Xanthates (MADIX) polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2005, Vol. 43, Pág. 5347-5393.

25 El uso de agentes de polimerización controlada por radicales RAFT/MADIX, denominados en lo sucesivo en el presente documento "agentes RAFT/MADIX", se ha desvelado, por ejemplo, en el documento de Patente WO 98/058974 A (RHODIA CHIMIE) del 30.12.1998 y en el documento de Patente WO 98/01478 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) del 15.01.1998.

30 Se ha desvelado el uso de un agente RAFT en la preparación de materiales compuestos por partículas sólidos encapsulados en polímero, por ejemplo, en el documento de Patente WO 2006/037161 A (THE UNIVERSITY OF SYDNEY) del 13.04.2006 que sin embargo no desvela la preparación de materiales compuestos que comprenden un polímero de cloruro de vinilideno.

35 BEIJA, J. D., *et al.* RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer inorganic nanohybrids. *Progress in Polymer Science.* 2011, Vol. 36, Pág. 845-886, también desvela la preparación de nanohíbridos de polímero/inorgánicos usando polimerización controlada por radicales RAFT/MADIX, aunque sin embargo no se desvelan nanohíbridos en los que el polímero es un polímero de cloruro de vinilideno.

40 Sumario de la invención

De ese modo, un primer objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende una arcilla encapsulada en un polímero de cloruro de vinilideno.

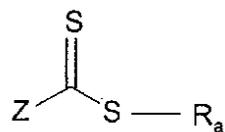
50 Un segundo objetivo de la presente invención es un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende una arcilla encapsulada en una matriz de polímero de cloruro de vinilideno.

55 Un tercer objetivo de la presente invención es una composición que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno, en particular una composición de revestimiento.

Descripción de la invención

60 De acuerdo con un primer objetivo de la presente invención se proporciona un proceso para preparar un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende: proporcionar una dispersión de un material de arcilla en una fase líquida, comprendiendo dicha dispersión un agente RAFT/MADIX, seleccionado entre el grupo que consiste en:

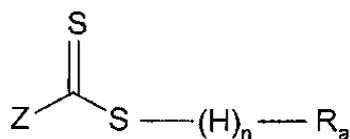
65 (i) agentes RAFT/MADIX de fórmula general (II):



(II)

donde  $\text{R}_a$  es un grupo orgánico opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrófilos y Z es cualquier grupo que puede promover suficiente reactividad del grupo tiocarbonilo hacia la adición de radicales; y

5 (ii) agentes RAFT/MADIX de fórmula general (III):



(III)

donde Z y  $\text{R}_a$  son como se han definido anteriormente; y donde cada H es independientemente un resto polimerizado de un monómero etilénicamente insaturado y n es un número entero de 1 a 200;

10 -proporcionar cloruro de vinilideno y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo a dicha dispersión; y

15 -polimerizar el cloruro de vinilideno y opcionalmente dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado bajo el control de dicho agente RAFT/MADIX para formar polímero de cloruro de vinilideno que comprende al menos un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan del cloruro de vinilideno en la superficie de dicho material de arcilla.

La expresión "material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno" se usa en la presente memoria descriptiva para indicar un material compuesto que comprende una arcilla encapsulada en el polímero de cloruro de vinilideno. Con la expresión "arcilla encapsulada en el polímero de cloruro de vinilideno" se pretende indicar en el presente documento que el polímero de cloruro de vinilideno rodea completamente, homogénea o no homogéneamente, el material de arcilla o que el polímero de cloruro de vinilideno rodea solo en parte el material de arcilla.

25 El material de arcilla puede consistir en una o varias partículas sólidas individuales agregadas conjuntamente al menos parcialmente rodeadas por una capa de cloruro de vinilideno que forma básicamente la superficie exterior del material de arcilla. El espesor del polímero que rodea el material de arcilla puede ser relativamente constante. Sin embargo, puede ocurrir que el espesor del polímero de encapsulación pueda variar gradualmente alrededor del perímetro del material de arcilla. Por ejemplo, el material de arcilla puede no estar ubicado en el centro exacto de un revestimiento esférico de polímero. La uniformidad y la continuidad del revestimiento de polímero de cloruro de vinilideno que rodea el material de arcilla se puede determinar generalmente de forma visual, por ejemplo mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

35 El espesor del revestimiento de polímero de cloruro de vinilideno que encapsula el material de arcilla es preferentemente al menos 1 nm, más preferentemente al menos 2 nm, lo más preferentemente al menos 5 nm, aún más preferentemente al menos 10 nm. No existe ningún límite particular en lo que se refiere al espesor del polímero de cloruro de vinilideno que puede encapsular el material de arcilla, dictándose generalmente el espesor final por la aplicación destinada para el material compuesto.

40 El material de arcilla puede ser de cualquier tipo, forma o tamaño con la condición de que se pueda dispersar en la fase líquida.

Las arcillas son filosilicatos de origen natural. En general, las arcillas son aluminosilicatos caracterizados por estructuras estratificadas de tipo lámina y consisten en unidades tetraédricas de sílice  $\text{SiO}_4$  unidas a unidades octaédricas de alúmina  $\text{AlO}_6$  de una diversidad de formas. Distintos metales, tales como magnesio, pueden reemplazar al aluminio en la estructura cristalina. Dependiendo de la composición de la arcilla, las láminas o capas portan una carga sobre la superficie y en los bordes. Esta carga se equilibra mediante contraiones que se localizan como parte del espacio interlaminar de la arcilla. El espesor de las capas o láminas puede ser del orden de 1 nm y el intervalo de relación de aspecto puede variar de 50 a 1500. También están disponibles arcillas sintéticas o arcillas modificadas químicamente. Se pueden usar arcillas de origen natural y sintéticas o modificadas en el proceso de la invención.

Entre las arcillas naturales se puede hacer mención a las arcillas del grupo de las esmectitas, por ejemplo, las arcillas bentonitas, por ejemplo montmorillonita, hectorita, laponita, saponita, mica, vermiculita, nontronita, beidelita, volkonskoita, caolinita, serpentinita y saponita.

- 5 Entre las arcillas sintéticas se puede hacer mención a los silicatos sintéticos, mica sintética, saponita sintética, y hectorita sintética. Entre las arcillas modificadas se puede hacer mención a gibbsita, montmorillonita fluorada y mica fluorada. La gibbsita puede ser preferente.

10 Por lo general, el tamaño medio de partícula del material de arcilla, según se mide mediante dispersión dinámica de luz, por ejemplo usando el método que se describe en la Norma ISO 22412:2008(E), es ventajosamente de al menos 3 nm, preferentemente al menos 3 nm, más preferentemente al menos 5 nm. El tamaño medio de partícula del material de arcilla es preferentemente no mayor de 100 micrómetros, habitualmente no mayor de 10 micrómetros, e incluso más habitualmente no mayor de 5 micrómetros. Se han obtenido buenos resultados cuando el tamaño medio de partícula del material de arcilla es de 1 a 300 nm, preferentemente de 5 a 200 nm, más preferentemente de 10 a 150 nm. También se ha descubierto que es adecuado un tamaño medio de partícula del material de arcilla en el intervalo de 20 a 100 nm para proporcionar materiales compuestos con propiedades ventajosas.

20 La expresión "polímero de cloruro de vinilideno" se usa en el presente documento para indicar un polímero que comprende al menos un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de cloruro de vinilideno. Por lo general, la cantidad de cloruro de vinilideno en el polímero de cloruro de vinilideno varía de un 50 a un 99,5 % en peso, preferentemente de un 60 a un 98 % en peso y más preferentemente de un 65 a un 95 % en peso.

25 Algunos ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con cloruro de vinilideno que se pueden usar en el proceso de la presente invención son, por ejemplo, cloruro de vinilo, ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, vinil éteres, ácidos acrílicos, sus ésteres y amidas, ácidos metacrílicos, sus ésteres y amidas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, estireno, derivados de estireno, tales como ácido estirenosulfónico y sus sales, ácido vinil fosfónico y sus sales, butadieno, olefinas tales como, por ejemplo, etileno y propileno, ácido itacónico, anhídrido maleico, pero también emulgentes copolimerizables tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o una de sus sales, por ejemplo la sal sódica, ácido 2-sulfoetilmacrílico (2-SEM) o una de sus sales, por ejemplo la sal sódica, y el éster de fosfato de polipropilenglicol terminado en metacrilato (tal como el producto SIPOMER<sup>®</sup> PAM-200 de Rhodia) o una de sus sales, por ejemplo la sal sódica, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).

35 Preferentemente, el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno usado en el proceso de la invención se selecciona entre el grupo que consiste en cloruro de vinilo, anhídrido maleico, ácido itacónico, estireno, derivados de estireno, y los monómeros acrílicos o metacrílicos correspondientes a la fórmula general (I):



en la que R<sub>1</sub> se elige entre hidrógeno y -CH<sub>3</sub> y R<sub>2</sub> se eligen entre -CN y -COR<sub>3</sub>, en el que R<sub>3</sub> se elige entre -OH, -OR<sub>4</sub>, en el que R<sub>4</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificado que porta opcionalmente uno o más grupos -OH, un grupo epoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y un grupo alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> y en el que R<sub>3</sub> también se elige entre los radicales -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> en los que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, que son iguales o diferentes, se eligen entre hidrógeno y grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, que portan opcionalmente uno o más grupos -OH, los tensioactivos copolimerizables y el éster de fosfato de polipropilenglicol terminado en metacrilato o una de sus sales mencionados anteriormente, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).

50 Más preferentemente, el monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno usado en el proceso de la invención se selecciona entre el grupo que consiste en cloruro de vinilo, anhídrido maleico, ácido itacónico, los monómeros acrílicos o metacrílicos seleccionados entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, N-metilolacrilamida, N,N-di(alquilo)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o una de sus sales, ácido 2-sulfoetilmacrílico (2-SEM) o una de sus sales, y el éster de fosfato de polipropilenglicol terminado en metacrilato o una de sus sales, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).

60 Incluso más preferentemente, el al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno se selecciona entre el grupo que consiste en anhídrido maleico, ácido itacónico, los monómeros acrílicos o metacrílicos seleccionados entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, N-metilolacrilamida, N,N-di(alquilo)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) o una de sus sales, ácido 2-sulfoetilmacrílico (2-SEM) o una de sus

sales, y el éster de fosfato de polipropilenglicol terminado en metacrilato o una de sus sales, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).

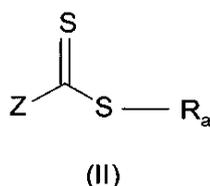
Más preferentemente, el al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno se selecciona entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, N-metilolacrilamida, N,N-di(alquilo)acrilamida, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).

El proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de un agente de raza RAFT/MADIX. La expresión "agente de RAFT/MADIX", que para evitar cualquier duda pretende indicar "agente RAFT o MADIX", se usa en la presente memoria descriptiva para referirse a una clase de compuestos que contienen el grupo funcional  $-X(=S)-S-$ , en el que X es fósforo o carbono, preferentemente carbono. Los agentes MADIX se caracterizan por la presencia de un grupo funcional xantato, en concreto el grupo  $-O-C(=S)-S-$ .

Los agentes RAFT/MADIX son capaces de actuar como un agente de transferencia de cadena reversible en polimerizaciones por radicales libres, induciendo de ese modo reacciones de transferencia de fragmentación adición reversible para crear un equilibrio entre los radicales en propagación (es decir, la cadena del polímero creciente) y las denominadas especies latentes (que contienen el fragmento del agente de transferencia de cadena) que se pueden volver activas de nuevo. El mecanismo generalmente aceptado de la polimerización por radicales controlada de RAFT/MADIX se muestra en el Esquema I.

En el proceso de la invención se puede usar cualquier agente RAFT/MADIX conocido en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes de agentes RAFT/MADIX adecuados son los que se desvelan en el documento de Patente WO 98/058974 A (RHODIA CHIMIE) de 30.12.1998 y en el documento de Patente WO 98/01478 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) de 15.01.1998 y en FAVIER, A., *et al.* Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the Reversible-Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT) process. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, Vol. 27, Pág. 653-692.

En una primera realización del proceso de la invención, los agentes RAFT/MADIX adecuados para su uso en el proceso incluyen los de fórmula general (II):



donde  $R_a$  es un grupo orgánico opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrófilos y Z es cualquier grupo que puede promover suficiente reactividad del grupo tiocarbonilo hacia la adición por radicales.

$R_a$  se puede seleccionar entre alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido con uno o más grupos hidrófilos seleccionados entre  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-CN$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$ ,  $-SOR$ ,  $-SO_2R$ ,  $-OP(OH)_2$ ,  $-P(OH)_2$ ,  $-PO(OH)_2$ ,  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-(OCH_2-CHR)_w-OH$ ,  $-(OCH_2-CHR)_w-OR$ ,  $-CONH_2$ ,  $CONHR^1$ ,  $CONR^1R^2$ ,  $NR^1R^2$ ,  $-NR^1R^2R^3$ , donde R se selecciona entre alquilo  $C_1-C_6$ , w es de 1 a 10,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  se seleccionan independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$  y arilo que están opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes hidrófilos seleccionados entre  $-CO_2H$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-(COCH_2CHR)_w-OH$ ,  $-CONH_2$ ,  $-SOR$  y  $SO_2R$ , y sales de los mismos, donde R y w son como se han definido anteriormente.

Preferentemente  $R_a$  se selecciona, sin limitación, entre el grupo que consiste en:  $-CH(CH_3)CO_2H$ ,  $-CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ ,  $-C(CH_3)_2CO_2H$ ,  $-CH_2(C_6H_5)$ ,  $-C(CN)(CH_3)CO_2H$ ,  $-C(CN)(CH_3)(CH_2)_2CO_2H$ .

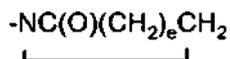
Como se usa en el presente documento, los términos "arilo" y "heteroarilo" se refieren a cualquier sustituyente que incluye o consiste en uno o más anillos aromáticos o heteroaromáticos, respectivamente, y que se une a través de un átomo del anillo. Los anillos pueden ser sistemas de anillos mono o policíclicos, aunque son preferentes anillos mono o bicíclicos de 5 o 6 miembros. El término "alquilo", usado solo o en combinación, como en "alquenilalquilo", "alquilio", "alquilamino" y "dialquilamino" representa alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico, preferentemente alquilo o cicloalquilo  $C_1-C_{20}$ . El término "alcoxi" representa alcoxi de cadena lineal o ramificado, preferentemente alcoxi  $C_1-C_{20}$ . Algunos ejemplos de alcoxi incluyen metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi y los diferentes isómeros de butoxi. El término "alquenilo" representa grupos formados a partir de alquenos de cadena lineal, ramificados o cíclicos que incluyen grupos alquilo o cicloalquilo etilénicamente mono, di o poliinsaturados como se ha definido previamente, preferentemente alquenilo  $C_2-C_{20}$ . El término "acilo" solo o en combinación, como en "aciloxi", "acilitio", "acilamino" o "diacilamino", representa carbamoilo, un grupo acilo alifático y un grupo acilo que contiene un anillo

aromático, que se denomina acilo aromático o un anillo heterocíclico que se denomina acilo heterocíclico, preferentemente acilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

5 En la fórmula (II) anterior Z se puede seleccionar entre alcoxi opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido, arilalquilo opcionalmente sustituido, alquiltio opcionalmente sustituido, arilalquiltio opcionalmente sustituido, dialcoxi- o diariloxi-fosfinilo [-P(=O)OR<sup>4</sup><sub>2</sub>], dialquil- o diaril-fosfinilo [-P(=O)R<sup>4</sup><sub>2</sub>], donde R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente sustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido, arilalquilo opcionalmente sustituido, alcarilo opcionalmente sustituido, acilamino opcionalmente sustituido, acilimino opcionalmente sustituido, amino opcionalmente sustituido, una cadena del polímero formada mediante cualquier mecanismo, por ejemplo polímeros de óxido de polialqueno tales como polietilenglicol o polipropilenglicol soluble en agua, y derivados protegidos en un extremo con alquilo de los mismos. Algunos sustituyentes opcionales para los grupos R<sup>4</sup> y Z incluyen epoxi, hidroxilo, alcoxi, acilo, aciloxi, carboxi (y sus sales), ácido sulfónico (y sus sales), alcoxi- o ariloxi-carbonilo, isocianato, ciano, sililo, halo, y dialquilamino.

Preferentemente, Z se selecciona entre alcoxi opcionalmente sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquiltio opcionalmente sustituido, arilalquiltio opcionalmente sustituido, dialcoxi- o diariloxi-fosfinilo [-P(=O)OR<sup>4</sup><sub>2</sub>], dialquil- o diaril-fosfinilo [-P(=O)R<sup>4</sup><sub>2</sub>], donde R<sup>4</sup> es como se ha definido anteriormente.

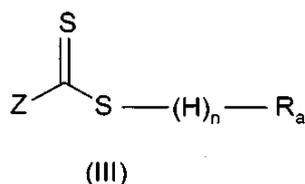
20 Más preferentemente Z se selecciona, sin limitación, entre el grupo que consiste en: -OR<sup>5</sup>, -SR<sup>5</sup>, donde R<sup>5</sup> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, -NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> donde R<sup>5</sup> es como se ha definido y R<sup>6</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido, y



25 en el que e es un número entero de 2 a 4.

30 Más preferentemente, Z se selecciona, sin limitación, entre el grupo que consiste en -SCH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -S(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>CO<sub>2</sub>H en el que u es un número entero de 2 a 11, -SC<sub>z</sub>H<sub>2z+1</sub>, -OC<sub>z</sub>H<sub>2z+1</sub>, en el que z es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 2 a 12, tal como 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>).

35 En una segunda realización del proceso de la invención, los agentes RAFT/MADIX adecuados para su uso en el proceso incluyen los de fórmula general (III):



donde Z y R<sub>a</sub> son como se han definido anteriormente.

40 En la fórmula (III) cada H es independientemente un resto polimerizado de un monómero etilénicamente insaturado y n es un número entero de 1 a 200, por lo general de 1 a 100, preferentemente de 1 a 60, más preferentemente de 1 a 50, aún más preferentemente de 1 a 20, y lo más preferentemente de 1 a 10.

45 Los agentes RAFT/MADIX de fórmula (III) se pueden preparar llevando a cabo la reacción de polimerización controlada de al menos un monómero etilénicamente insaturado precursor de H en presencia de un agente RAFT/MADIX de fórmula (II), en condiciones de polimerización desveladas en la técnica.

50 Los agentes RAFT/MADIX de fórmulas (II) y (III) tienen por lo general características estructurales que les permiten asociarse físicamente al material de arcilla. Generalmente, el agente RAFT/MADIX se asocia físicamente al material de arcilla al ser adsorbido sobre su superficie más exterior, y la afinidad del agente RAFT/MADIX por la superficie del material de arcilla se puede controlar de diversas formas.

55 Por ejemplo, con respecto a la fórmula (III), la afinidad superficial del agente RAFT puede derivar de uno o más del grupo -Z, el grupo -(H)<sub>n</sub>, y el grupo -R<sub>a</sub>. La afinidad superficial proporcionada por los grupos Z, -(H)<sub>n</sub>, y R<sub>a</sub> resultará por lo general de uno o más de estos mismos grupos que comprenden grupos, secciones, o regiones que tienen una combinación de propiedades hidrófilas e hidrófobas.

Ventajosamente, se puede proporcionar dicha afinidad superficial por el grupo  $-(H)_n-$  en el agente RAFT/MADIX de fórmula (III).

5 En un aspecto preferente de la invención, el grupo  $-(H)_n-$  comprende unidades reiterativas que derivan de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) y de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2).

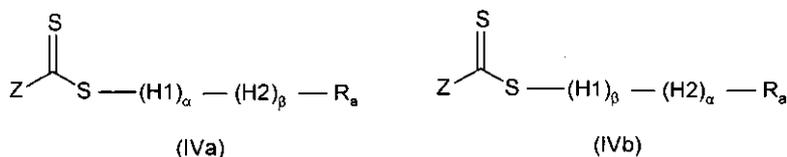
10 Los términos "hidrófilo" e "hidrófobo" se usan en la presente memoria descriptiva con su significado reconocido habitualmente, es decir, se refieren a compuestos y/o partes funcionales de compuestos "provistos con la tendencia a unir o absorber agua" (hidrófilo) o "incapaces de disolverse en agua" (hidrófobo).

El grupo  $-(H)_n-$  puede comprender unidades reiterativas que derivan de un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) y de un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2).

15 El grupo  $-(H)_n-$  puede comprender alternativamente unidades reiterativas que derivan de más de un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) y/o de más de un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2). En un aspecto ventajoso de esta realización, el grupo  $-(H)_n-$  comprende unidades reiterativas que derivan de dos monómeros etilénicamente insaturados que tienen carácter hidrófilo (h1) y de un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2). Sin embargo, son posibles otras combinaciones y están dentro del alcance de la presente invención.

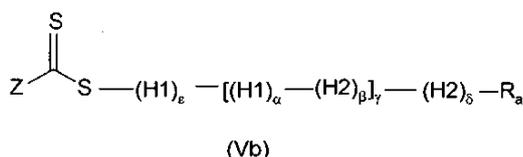
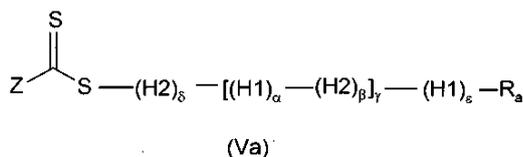
25 Las unidades reiterativas que derivan de los monómeros h1 y/o h2 en el grupo  $-(H)_n-$  se pueden disponer en una estructura de copolímero aleatorio, alternante, en gradiente o en bloque. La expresión "dispuesto en una estructura aleatoria" pretende indicar una distribución de los monómeros que es aleatoria y la proporción de los mismos es estadísticamente igual dentro del grupo  $-(H)_n-$ . La expresión "dispuesto en una estructura alternante" pretende indicar una distribución en la que los monómeros que comprenden el grupo  $-(H)_n-$  se unen conjuntamente de forma alternativa. La expresión "dispuesto en una estructura en bloque" pretende indicar una distribución en la que se observa una unión de secuencias de mayor o menor longitud formadas por el mismo monómero o monómeros. La expresión "dispuesto en una estructura en gradiente" pretende indicar una estructura de al menos dos monómeros en la que la proporción relativa de un monómero con respecto al otro u otros aumenta o disminuye a lo largo de toda la cadena.

35 En una realización el agente RAFT/MADIX podría tener una disposición en bloque de las unidades reiterativas hidrófilas e hidrófobas como se representa mediante las fórmulas (IVa) y (IVb):



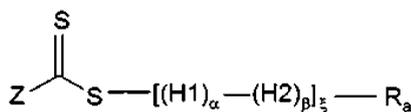
40 donde H1 representa un bloque hidrófilo que comprende unidades reiterativas que derivan de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1); H2 representa un bloque hidrófobo que comprende unidades reiterativas que derivan de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2); y  $\alpha$  y  $\beta$  son independientemente un número entero de 1 a 99, preferentemente de 1 a 50, más preferentemente de 1 a 30, lo más preferentemente de 1 a 15.

45 En otra realización, el agente RAFT/MADIX se podría caracterizar por una disposición aleatoria de las unidades reiterativas hidrófilas e hidrófobas como se representa mediante las fórmulas (Va) y (Vb):

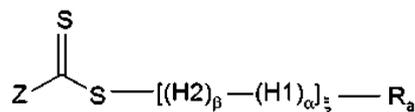


donde H1, H2,  $\alpha$  y  $\beta$  son como se han definido anteriormente, y  $\delta$  y  $\epsilon$  son independientemente un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, cada unidad de repetición  $\gamma$  puede ser igual o diferente, y en el que  $\gamma$  es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5, más preferentemente de 1 a 3.

- 5 En aún otra realización, el agente RAFT/MADIX podría tener las siguientes estructuras alternantes (VIa) y (VIb):



(VIa)



(VIb)

- 10 donde H1, H2,  $\alpha$  y  $\beta$  son como se han definido anteriormente, y  $\xi$  es un número entero de 1 a 50, preferentemente de 2 a 25, más preferentemente de 2 a 10.

15 Cada uno de H1 y/o H2 en una cualquiera de las fórmulas (IVa), (IVb), (Va), (Vb), (VIa) y (VIb) puede comprender independientemente solo una unidad reiterativa que deriva de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) o carácter hidrófobo (h2).

20 Cada H1 y/o H2 en una cualquiera de las fórmulas (IVa), (IVb), (Va), (Vb), (VIa) y (VIb) puede comprender unidades reiterativas que derivan de más de un tipo de monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) o carácter hidrófobo (h2).

Los grupos Z y  $\text{R}_a$  en una cualquiera de las fórmulas (IV), (V) y (VI) son como se han definido anteriormente para los agentes RAFT/MADIX de fórmula (II).

25 En uno cualquiera de los agentes RAFT/MADIX de fórmulas (II) a (VI) el grupo Z puede ser una cadena del polímero formada mediante cualquier mecanismo. Tal cadena del polímero puede ser igual o diferente al grupo  $-(\text{H})_n-$  del agente RAFT/MADIX de fórmula (III) o de cualquiera de sus variantes en las fórmulas (IVa), (IVb), (Va), (Vb), (VIa) y (VIb) como se han definido anteriormente.

30 Siempre que el agente RAFT/MADIX exhiba afinidad superficial por el material de arcilla, la presente invención pretende incluir la totalidad de tales estructuras. A este respecto, para mejorar la afinidad del agente RAFT/MADIX por la superficie del material de arcilla, puede ser ventajoso emplear un agente RAFT/MADIX que tenga una carga iónica global opuesta a la carga iónica presente sobre la superficie del material de arcilla.

35 Preferentemente, el agente RAFT/MADIX usado en los procesos de la invención comprende una sucesión aleatoria de regiones hidrófilas (H1) y de regiones hidrófobas (H2) como se muestra en las fórmulas (Va) o (Vb). Algunos monómeros etilénicamente insaturados adecuados que tiene carácter hidrófilo (h1) se seleccionan por lo general entre los que comprenden al menos un grupo funcional ácido carboxílico, sulfónico, sulfúrico, fosfónico, fosfórico, sus sales o precursores de los mismos.

40 Entre los monómeros (h1) que comprenden al menos un grupo funcional carboxílico o un precursor del mismo se puede hacer mención, por ejemplo, de ácidos carboxílicos  $\alpha$ - $\beta$ -etilénicamente insaturados y los correspondientes anhídridos, tales como ácido acrílico, anhídrido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, N-metacrilolilalanina, N-acriloilglicina, *p*-carboxiestireno, y sus sales solubles en agua. Entre los monómeros (h1) que comprenden al menos un grupo funcional carboxílico, pueden ser favorables ácido acrílico o metacrílico.

45 Entre los monómeros (h1) que comprenden al menos un grupo funcional sulfúrico o sulfónico, o precursores de los mismos, se puede hacer mención, por ejemplo, a ácido vinil sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido 3-[N-(2-metacriloiloxietil)-N,N-dimetilamonio]propano sulfónico, ácido 3-[N,N-dimetilvinilbencilamonio]propano sulfónico, ácido 3-[2-(N-metacrilamido)-etildimetilamonio]propano sulfónico, ácido 3-(metacrililoixi)propano sulfónico, ácido 3-(acrililoixi)propano sulfónico, ácido 2-(metacrililoixi)etano sulfónico, ácido 2-(acrililoixi)etano sulfónico, éster de bis(3-sulfopropilo) del ácido 2-metilensuccínico, ácido 3-[N-(3-metacrilamidopropil)-N,N-dimetil]amonio]propano sulfónico, ácido (2-vinilpiridinio)propano sulfónico y sus correspondientes sales y análogos de sulfato. Se pueden elegir monómeros que comprenden precursores de grupos funcionales ácido sulfónico, por ejemplo, entre *p*-estirenosulfonato de *n*-butilo, *p*-estirenosulfonato de neopentilo, que produce un grupo funcional ácido sulfónico, o su sal, por hidrólisis después de polimerización.

55 Algunos ejemplos destacables de monómeros (h1) que comprenden un ácido fosfónico o precursor de ácido fosfónico son, por ejemplo:

derivados de ésteres del ácido N-metacrilamidometilfosfónico, en particular el éster de *n*-propilo, el éster de metilo, el éster de etilo, el éster de *n*-butilo o el éster de isopropilo, y sus derivados de monoácido y diácido fosfónico tales como diácido N-metacrilamidometilfosfónico;

5 derivados de ésteres del ácido N-metacrilamidoetilfosfónico, tales como éster de dimetilo del ácido N-metacrilamidoetilfosfónico o éster de di(2-butil-3,3-dimetilo) del ácido N-metacrilamidoetilfosfónico, y sus derivados de monoácido y diácido fosfónico, tales como diácido N-metacrilamidoetilfosfónico;

10 derivados de ésteres del ácido N-acrilamidometilfosfónico, tales como éster de dimetilo del ácido N-acrilamidometilfosfónico, éster de dietilo del ácido N-acrilamidometilfosfónico o N-acrilamidometilfosfonato de bis(2-cloropropilo), y sus derivados de monoácido y diácido fosfónico, tales como ácido N-acrilamidometilfosfónico;

15 derivados de ésteres de dialquilo de vinilbencilfosfonato, en particular los derivados de ésteres de di(*n*-propilo), di(isopropilo), dietilo, dimetilo, di(2-butil-3,3'-dimetilo) y di(*t*-butilo), y sus formas alternativas de monoácido y diácido fosfónico, tales como diácido vinilbencilfosfónico; 2-(4-vinilfenil)etanofosfonato de dietilo; derivados de acrilato y metacrilato de dialquilfosfonoalquilo, tales como éster de dimetilo del ácido 2-(acriloiloxi)etilfosfónico y éster de dimetilo del ácido 2-(metacriloiloxi)etilfosfónico, éster de dietilo del ácido 2-(metacriloiloxi)propilfosfónico, éster de

20 dimetilo del ácido 2-(metacriloiloxi)etilfosfónico, éster de dimetilo del ácido 2-(metacriloiloxi)propilfosfónico, éster de diisopropilo del ácido 2-(acriloiloxi)etilfosfónico o éster de dietilo del ácido 2-(acriloiloxi)etilfosfónico, y sus formas alternativas de monoácido y diácido fosfónico, tales como ácido 2-(metacriloiloxi)etilfosfónico, ácido 2-(metacriloiloxi)etilfosfónico, ácido 2-(metacriloiloxi)propilfosfónico, ácido 2-(acriloiloxi)propilfosfónico y ácido 2-(acriloiloxi)etilfosfónico; ácido vinilfosfónico, opcionalmente sustituido con grupos ciano, fenilo, éster o acetato, ácido vinilidenfosfónico, en forma de una sal o en forma de su éster de isopropilo, o bis(2-cloroetil)vinilfosfonato.

25 Los monómeros etilénicamente insaturados (h1) también se pueden elegir entre los análogos de fosfato de los monómeros que comprenden fosfonato descritos anteriormente. Se puede hacer mención, como monómeros que comprenden fosfato específicos, a: fosfato de 2-(metacriloiloxi)etilo, fosfato de 2-(acriloiloxi)etilo, fosfato de 2-(metacriloiloxi)propilo, fosfato de 2-(acriloiloxi)propilo, y acrilatos o metacrilatos de omega fosfatos de polietilenglicol o acrilatos o metacrilatos de omega fosfatos de polipropilenglicol.

30 Entre los monómeros etilénicamente insaturados no iónicos que tienen carácter hidrófilo (h1) se puede hacer mención a acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, N,N-dimetilacrilamida, N-vinil-2-pirrolidona.

35 Entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen carácter hidrófilo (h1) que comprenden grupos funcionales catiónicos, se puede hacer mención a metacrilato de dimetilaminoetilo y sus sales de amonio cuaternario, N-vinilpiridina y sus sales de amonio cuaternario, cloruro de vinilbencilo y sus sales de amonio cuaternario.

Los monómeros etilénicamente insaturados preferentes que tienen carácter hidrófilo (h1) se seleccionan entre los que tienen un grupo funcional aniónico o un precursor del mismo.

40 Ventajosamente, el monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) se selecciona, sin limitación, entre el grupo que consiste en ácidos acrílicos o metacrílicos, ácido vinil fosfónico, ácido vinil sulfónico, ácido estireno sulfónico, y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, sus sales o sus precursores.

45 Por lo general, los monómeros etilénicamente insaturados preferentes que tiene carácter hidrófilo (h1) se caracterizan por que contienen grupos funcionales cuyo ácido correspondiente tiene una constante de disociación ácida pKa de menos de 6, preferentemente de menos de 5, más preferentemente de menos de 4,5 e incluso más preferentemente de menos de 4.

50 Algunos monómeros etilénicamente insaturados adecuados que tienen carácter hidrófobo (h2) son, por ejemplo, los seleccionados entre el grupo que consiste en: estireno y derivados de estireno, tales como  $\alpha$ -metilestireno, *p*-metilestireno o *p*-(*t*-butil)estireno; ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de *t*-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de isobutilo; vinil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> nitrilos, por ejemplo acrilonitrilo o metacrilonitrilo; ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos, tales como acetatos, propionatos, estearatos de vinilo o alilo; haluros de vinilo, haluros de vinilideno, o haluros vinilaromáticos, por ejemplo cloruro de

55 vinilo, cloruro de vinilideno o pentafluoroestireno;  $\alpha$ -olefinas, tales como etileno; monómeros de dieno conjugado, por ejemplo butadieno, isopreno, cloropreno; y monómeros capaces de generar cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS). Entre los monómeros etilénicamente insaturados que tienen carácter hidrófobo (h2) puede ser preferente el acrilato de *n*-butilo.

60 Los expertos en la materia entenderán que el carácter hidrófilo/hidrófobo del agente RAFT/MADIX se seleccionará dependiendo de la naturaleza del material de arcilla y de la fase líquida en la que se lleva a cabo el proceso.

Algunos ejemplos no limitantes de combinaciones específicas de monómeros hidrófilos/hidrófobos para la preparación del grupo -(H)<sub>n</sub>- son por ejemplo ácido acrílico/acrilato de *n*-butilo.

65

Algunos ejemplos específicos de agentes RAFT/MADIX de fórmula (III) que se han descubierto útiles en los procesos de la invención son, por ejemplo: un agente de poli[(acrilato de butilo)<sub>p</sub>-co-(ácido acrílico)<sub>q</sub>]-RAFT en el que las unidades reiterativas que derivan de acrilato de butilo y ácido acrílico se distribuyen aleatoriamente y en el que  $2 \leq p \leq 20$ , preferentemente  $2 \leq p \leq 15$ , y  $2 \leq q \leq 25$ , preferentemente  $3 \leq q \leq 20$ .

5 Se puede usar cualquier fase líquida en los procesos de la invención con la condición de que el material de arcilla y el agente RAFT/MADIX se puedan dispersar en la misma.

10 En términos prácticos, la fase líquida funciona como un medio de reacción en el que se polimerizan el cloruro de vinilideno y el uno o más monómeros etilénicamente insaturados para formar un polímero de cloruro de vinilideno en la superficie del material de arcilla. El monómero o monómeros pueden estar presentes en la fase líquida como una fase líquida separada, pueden ser completamente solubles en la fase líquida, o la propia fase líquida puede consistir básicamente en el monómero o monómeros.

15 De hecho, el proceso se puede llevar a cabo en una fase líquida que comprende básicamente cloruro de vinilideno y cualquier monómero etilénicamente insaturado polimerizable con cloruro de vinilideno.

20 Alternativamente, el proceso se puede llevar a cabo en presencia de una fase líquida diferente de cloruro de vinilideno y el monómero etilénicamente insaturado opcional. La fase líquida puede estar formada por un disolvente orgánico o puede ser agua.

En una realización preferente del proceso de la invención, la fase líquida es agua y el proceso produce una dispersión acuosa del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno.

25 Cuando la fase líquida es agua, el proceso puede ser un proceso de polimerización por radicales en emulsión, que es un proceso de polimerización por radicales que se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de agentes emulgentes e iniciadores de radicales que son solubles en agua.

30 Alternativamente, cuando la fase líquida es agua el proceso puede ser un proceso de polimerización en suspensión, que es un proceso de polimerización por radicales en el que se emplean iniciadores solubles en aceite y se produce una emulsión de gotitas de monómeros en virtud de una agitación mecánica enérgica y la presencia de agentes emulgentes o de suspensión.

35 Cuando el método de la invención se lleva a cabo usando una fase líquida continua que no consiste básicamente en cloruro de vinilideno y el uno o más monómeros etilénicamente insaturados opcionales, es preferente que el monómero o monómeros se introduzcan en la fase líquida después de que el material de arcilla y el agente RAFT/MADIX interaccionen de modo que proporcione una dispersión estable.

40 De acuerdo con el proceso de la invención, se polimerizan cloruro de vinilideno y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado bajo el control del agente RAFT/MADIX para formar un polímero en la superficie del material de arcilla.

45 De acuerdo con el proceso de la invención, se polimerizan cloruro de vinilideno y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado bajo el control del agente RAFT/MADIX de una cualquiera de las fórmulas (II), (III), (IVa), (IVb), (Va), (Vb), (VIa) y (VIb) para formar un polímero en la superficie del material de arcilla.

50 La polimerización requerirá habitualmente la iniciación a partir de una fuente de radicales libres. La fuente de radicales de iniciación se puede proporcionar mediante cualquier método adecuado de generación de radicales libres, tal como la escisión homolítica inducida térmicamente del compuesto o compuestos adecuados (iniciadores térmicos tales como peróxidos, peroxiésteres, o compuestos azoicos), sistemas de iniciación redox, sistemas de iniciación fotoquímicos o radiación de alta energía tal como haz de electrones, radiación X o gamma. El sistema de iniciación se elige de modo que, en las condiciones de reacción, no exista ninguna interacción adversa considerable del iniciador o los radicales de iniciación con el agente RAFT/MADIX en las condiciones de la reacción.

55 Se pueden añadir otros aditivos convencionales a la fase líquida durante el proceso de polimerización, tales como dispersantes, oxidantes, tensioactivos, reguladores de pH, como se conoce convencionalmente en la técnica.

60 Ventajosamente, sería posible llevar a cabo un proceso de polimerización en emulsión de cloruro de vinilideno sobre la superficie de un material de arcilla sin la adición de ningún tensioactivo cuando el agente RAFT/MADIX se selecciona entre los de fórmulas (III), (IVa), (IVb), (Va), (Vb), (VIa) y (VIb).

65 El proceso de la invención se puede operar en modo discontinuo, semicontinuo o continuo. Cuando la fase líquida consiste básicamente en cloruro de vinilideno y cualquier monómero etilénicamente insaturado opcional que se polimerizan para formar el polímero, el método se opera preferentemente en modo discontinuo, y cuando la fase líquida no consiste básicamente en el cloruro de vinilideno y cualquier monómero etilénicamente insaturado opcional

que se polimerizan para formar el polímero, el método se opera preferentemente en los modos semicontinuo o continuo.

5 Al final del proceso, el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno se puede aislar en forma de un sólido a partir de la fase líquida o, por ejemplo, cuando la fase líquida es agua, se usa en forma de una dispersión acuosa.

Se pueden usar técnicas convencionales para el aislamiento del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de la fase líquida.

10 El material compuesto se puede someter a tratamientos de acabado adicionales antes de su uso, tales como un tratamiento para la retirada del agente RAFT/MADIX como se desvela, por ejemplo, en el documento de Patente WO 02/090397 A (RHODIA CHIMIE) de 14.11.2002.

15 Por lo tanto, un segundo objetivo de la presente invención es un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende un material de arcilla encapsulado en un polímero de cloruro de vinilideno.

20 Las definiciones y preferencias definidas previamente dentro del contexto del proceso para la preparación de un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno también se aplican al material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno, con particular referencia a la composición del polímero de cloruro de vinilideno y la naturaleza y el tamaño del material de arcilla.

25 En una primera realización, el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno comprende un material de arcilla, que tiene y un polímero de cloruro de vinilideno que comprende al menos un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de cloruro de vinilideno y como máximo un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados seleccionados entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, N-metilolacrilamida.

30 El material de arcilla puede ser ventajosamente gibbsita.

La partícula de arcilla puede tener un tamaño medio de partícula de 1 a 250 nm, preferentemente de 2 a 150 nm.

35 La cantidad del material de arcilla en el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno es por lo general de al menos un 0,05 % en peso con respecto al peso total del material compuesto, incluso al menos un 0,1 % en peso. La cantidad del material de arcilla no excede generalmente un 50 % en peso, más habitualmente no excede un 45 % en peso. Se ha descubierto que los materiales compuestos de polímero de cloruro de vinilideno que comprenden de un 1 % en peso a un 40 % en peso, e incluso de un 1 % en peso a un 30 % en peso del material de arcilla son adecuados para la mayoría las aplicaciones.

40 Un objetivo adicional de la presente invención es una composición que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno como se ha definido anteriormente.

45 En un aspecto, la composición puede ser una composición sólida, que comprende por lo general el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno y al menos un polímero. Por lo general, el polímero usado en la composición se seleccionará entre, pero no se limitará a, los polímeros que son compatibles con los polímeros de cloruro de vinilideno. Por ejemplo, el otro polímero puede ser un polímero de cloruro de vinilideno, cuya composición puede ser igual o diferente de la composición del polímero de cloruro de vinilideno del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno.

50 En otro aspecto, la composición puede ser una composición líquida que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno y una fase líquida.

55 La fase líquida puede ser igual o diferente de la fase líquida usada en el proceso para la preparación del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno. En un aspecto particularmente ventajoso del proceso de la invención, cuando la fase líquida no consiste básicamente en cloruro de vinilideno y cualquier monómero etilénicamente insaturado opcional, el proceso se puede usar convenientemente para preparar directamente una dispersión del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno en un líquido que esté lista para uso. Alternativamente, la composición líquida se puede preparar por dispersión o suspensión del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno en un líquido.

60 El proceso de la invención hace posible obtener materiales compuestos de polímero de cloruro de vinilideno que pueden dar lugar a la formación de películas de alta calidad, que tienen propiedades de barrera mejoradas, en particular permeabilidad al oxígeno y permeabilidad al vapor de agua, y/o estabilidad UV, estabilidad térmica, y estabilidad a la radiación  $\beta$  mejoradas.

Por lo tanto, los objetivos adicionales de la presente invención son el uso de los materiales compuestos de polímero de cloruro de vinilideno de la invención para la preparación de películas, así como las películas que comprenden un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno como se ha definido anteriormente.

5 En una realización, las películas se pueden preparar por extrusión de una composición de polímero sólida que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno. Alternativamente, las películas se pueden preparar mediante técnicas de revestimiento convencionales a partir de una composición fundida que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno o partir de una dispersión (en agua o en un disolvente apropiado) del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno.

10 A continuación, la invención se describirá con mayor detalle por referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es meramente ilustrativo y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

## 15 Ejemplos

### MATERIALES

Se purificó ácido acrílico (AA, Aldrich, 99 %) a través de columnas de retiro de inhibidores. Se desfilaron acrilato de butilo (BA, Aldrich,  $\geq 99$  %), cloruro de vinilideno (VDC, Aldrich, 99 %) y metacrilato de metilo (MA, Aldrich, 99 %) a presión reducida para retirar inhibidores.

Se preparó tritocarbonato de dibencilo (DBTTC) de acuerdo con ALI, *et al. Langmuir*. 2009, Vol. 25, nº 18, Pág. 10523.

25 Se preparó una dispersión de nanopartículas de gibbsita de acuerdo con WIERENGA, A. M, *et al. Aqueous dispersions of colloidal gibbsite platelets: synthesis, characterisation and intrinsic viscosity measurements. Colloids Surf. A*. 1998, Vol. 134, Pág. 359-371.

Preparación de un material compuesto que comprende un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo y partículas de gibbsita usando un agente poli[(acrilato de butilo)<sub>p</sub>-co-(ácido acrílico)<sub>q</sub>]-RAFT.

Parte (a): Preparación de un agente poli[(acrilato de butilo)<sub>p</sub>-co-(ácido acrílico)<sub>q</sub>]-RAFT con p = 5 y q = 5 usando tritocarbonato de dibencilo (Fórmula (II) en la que Z = -SCH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) y R<sub>a</sub> = -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))

35 En una receta habitual para la preparación de poli(BA<sub>p</sub>-co-AA<sub>q</sub>)-DBTTC RAFT, se preparó una solución de ácido acrílico (5,45 g), acrilato de butilo (9,69 g), azobisisobutironitrilo (0,22 g) y DBTTC (4,4 g) en 25 g de 1,4-dioxano en un matraz de fondo redondo de 100 ml. La solución se agitó magnéticamente y se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, el matraz se calentó a 70 °C durante 5 horas (96 % de conversión de BA, 96 % de conversión de AA).

40 El agente poli(BA<sub>p</sub>-co-AA<sub>q</sub>)-DBTTC RAFT se aisló en forma seca por secado de la solución resultante durante una noche en un horno de vacío a 50 °C.

Espectroscopía por RMN <sup>1</sup>H confirmó la composición del agente RAFT como poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-RAFT.

45 Parte (b): Adsorción del agente poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC en la superficie de nanopartículas de gibbsita dispersas

Se disolvió el agente poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC RAFT (0,6 g) preparado en la parte (a) en agua desionizada por ajuste del pH a 8 con hidróxido sódico y se añadió a la dispersión de nanopartículas de gibbsita que contenía 1,0 g de nanopartículas de gibbsita. La solución (140,1 g totales de agua) se agitó durante una noche.

50 La adsorción con éxito el agente poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC RAFT en la superficie de las partículas de gibbsita se evidenció mediante la evolución del potencial Zeta. El potencial Zeta de la gibbsita es aproximadamente 52 mV. Después de la adsorción del agente poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC RAFT, el potencial zeta de la dispersión fue aproximadamente -49 mV.

55 Las medidas de potencial Zeta se llevaron a cabo en un analizador de tamaño de partícula Malvern Nano ZS. Se mezclaron volúmenes determinados de la dispersión de nanopartículas de gibbsita y soluciones acuosas de trabajo del agente poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC RAFT y se diluyeron en agua desionizada y se agitaron durante una noche de modo que se obtuvieran muestras que contenían cantidades conocidas de nanopartículas de gibbsita y concentraciones conocidas en aumento del agente macro-RAFT. Para cada muestra, el potencial Zeta se calculó tomando un promedio de tres medidas.

60 Parte (c): Copolimerización en emulsión de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo en presencia de un iniciador térmico de radicales libres

65

## ES 2 561 306 T3

Se llevó a cabo la copolimerización en emulsión de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo (en una proporción en masa de 9:1) en presencia de poli(BA<sub>5</sub>-co-AA<sub>5</sub>)-DBTTC adsorbido en la superficie de las partículas de gibbsita obtenidas en la parte (b).

- 5 Se purgaron con argón durante 30 minutos las partículas de gibbsita modificadas obtenidas en la parte (b) (56,98 g), una emulsión de monómeros (VDC: 12,83 g y MA: 1,26 g), y agua (2,98 g).

Se purgó con argón durante 30 minutos una solución acuosa de iniciador (0,0314 g de persulfato de amonio).

- 10 Después de la inyección de la dispersión acuosa de iniciador en el reactor, la temperatura se aumentó a 70 °C, con agitación (la velocidad de agitación se ajustó a 250 rpm).

- 15 La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de 100 ml, equipado con un agitador mecánico de 4 aspas de acero inoxidable y sensores de presión interna y temperatura. Se retiró el oxígeno del reactor purgándolo mediante tres ciclos de vacío (10-2 mbar) interrumpidos con nitrógeno. Se restauró el vacío en el reactor antes de efectuar la carga inicial. Se estableció una sobrepresión de 3 bares de argón en el recipiente.

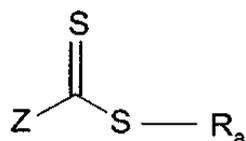
- 20 La reacción en su conjunto duró 6 horas. Se destilaron los monómeros residuales por calentamiento del látex durante 1 hora a 60 °C a presión reducida.

Se obtuvo un látex que comprendía nanopartículas de gibbsita encapsuladas en un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende: proporcionar una dispersión de un material de arcilla en una fase líquida, comprendiendo dicha dispersión un agente RAFT/MADIX, seleccionado entre el grupo que consiste en:

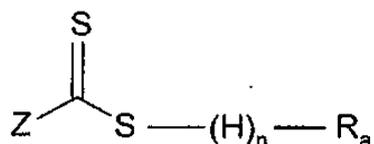
(i) agentes RAFT/MADIX de fórmula general (II):



(II)

10 en la que  $\text{R}_a$  es un grupo orgánico opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrófilos y Z es cualquier grupo que pueda promover suficiente reactividad del grupo tiocarbonilo hacia la adición de radicales; y

(ii) agentes RAFT/MADIX de fórmula general (III):



(III)

15 en la que Z y  $\text{R}_a$  son como se han definido anteriormente; y en la que cada H es independientemente un resto polimerizado de un monómero etilénicamente insaturado y n es un número entero de 1 a 200;

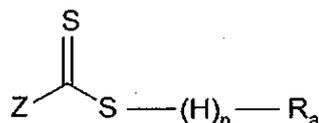
20 - proporcionar cloruro de vinilideno y opcionalmente al menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo a dicha dispersión; y  
- polimerizar el cloruro de vinilideno y opcionalmente dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado bajo el control de dicho agente RAFT/MADIX para formar polímero de cloruro de vinilideno que comprende al menos un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de cloruro de vinilideno en la superficie de dicho material de arcilla.

25 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de arcilla se selecciona entre el grupo que consiste en montmorillonita, hectorita natural y sintética, laponita, saponita, mica, vermiculita, nontronita, beidelita, volkonskoita, caolinita, serpentinita, saponita natural y sintética, gibbsita, montmorillonita fluorada y mica fluorada.

30 3. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el material de arcilla es gibbsita.

4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que la fase líquida es agua.

35 5. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el que el agente RAFT/MADIX es de fórmula (III):



(III)

40 en la que  $\text{R}_a$  se selecciona entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido con uno o más grupos hidrófilos seleccionados entre  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{OP}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{P}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-(\text{OCH}_2\text{-CHR})_w\text{-OH}$ ,  $-(\text{OCH}_2\text{-CHR})_w\text{-OR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHR}^1$ ,  $\text{CONR}^1\text{R}^2$ ,  $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $-\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , donde R se selecciona entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , w es de 1 a 10,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  y arilo que están opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes hidrófilos seleccionados entre  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-(\text{COCH}_2\text{CHR})_w\text{-OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SOR}$  y  $\text{SO}_2\text{R}$ , y sales de los mismos, en los que R y w son como se han definido; en la que Z se selecciona entre alcoxi opcionalmente

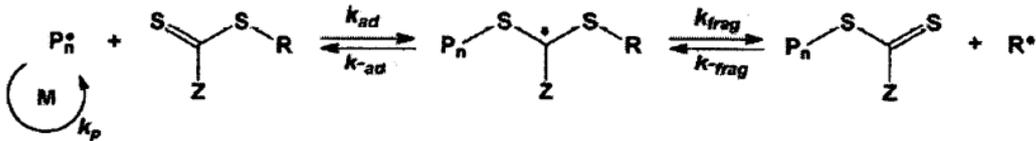
- sustituido, ariloxi opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido, arilalquilo opcionalmente sustituido, alquiltio opcionalmente sustituido, arilalquiltio opcionalmente sustituido, dialcoxi- o diariloxi-fosfinilo  $[-P(=O)OR^{4}_{2}]$ , dialquil- o diaril-fosfinilo  $[-P(=O)R^{4}_{2}]$ , donde  $R^{4}$  se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo  $C_{1}-C_{18}$  opcionalmente sustituido, alqueno  $C_{2}-C_{18}$  opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido, arilalquilo opcionalmente sustituido, alcarilo opcionalmente sustituido, acilamino opcionalmente sustituido, acilimino opcionalmente sustituido, amino opcionalmente sustituido, una cadena de polímero formada mediante cualquier mecanismo; y en la que cada H es independientemente un resto polimerizado de un monómero etilénicamente insaturado y n es un número entero de 1 a 300.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que  $-(H)_{n}-$  comprende unidades reiterativas que derivan de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) y de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófobo (h2).
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene carácter hidrófilo (h1) contiene grupos funcionales cuyo ácido correspondiente tiene una constante de disociación ácida pKa de menos de 6.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en el que  $R_{a}$  se selecciona entre el grupo que consiste en:  $-\text{CH}(\text{CH}_{3})\text{CO}_{2}\text{H}$ ,  $-\text{CH}(\text{CO}_{2}\text{H})\text{CH}_{2}\text{CO}_{2}\text{H}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_{3})_{2}\text{CO}_{2}\text{H}$ ,  $-\text{CH}_{2}(\text{C}_{6}\text{H}_{5})$ ,  $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_{3})\text{CO}_{2}\text{H}$ ,  $-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_{3})(\text{CH}_{2})_{2}\text{CO}_{2}\text{H}$  y Z se selecciona entre el grupo que consiste en:  $-\text{SCH}_{2}(\text{C}_{6}\text{H}_{5})$ ,  $-\text{S}(\text{CH}_{2})_{u}\text{CO}_{2}\text{H}$  en el que u es un número entero de 2 a 11,  $-\text{SC}_{z}\text{H}_{2z+1}$ ,  $-\text{OC}_{z}\text{H}_{2z+1}$ , en los que z es un número entero de 1 a 12, preferentemente de 2 a 12,  $-\text{SCH}_{2}\text{CH}_{2}\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_{2}\text{CF}_{3}$ ,  $-\text{N}(\text{C}_{6}\text{H}_{5})(\text{CH}_{3})$ .
9. Un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno que comprende una arcilla encapsulada en un polímero de cloruro de vinilideno obtenible mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el contenido del material de arcilla es al menos un 0,05 % en peso y como máximo un 50 % en peso con respecto al peso total del material compuesto.
11. El material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que el polímero de cloruro de vinilideno comprende al menos un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de cloruro de vinilideno y como máximo un 50 % en peso de unidades reiterativas que derivan de uno o más monómeros etilénicamente insaturados seleccionados entre el grupo que consiste en acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato del 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-di(alquil)acrilamida, acrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOAA), metacrilato de poli(óxido de etileno) metil éter (PEOMA).
12. Una composición que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 y un polímero o una fase líquida.
13. Uso del material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 o de una composición de la reivindicación 12 para la preparación de películas.
14. Uso de un material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 o de una composición de la reivindicación 12 para la preparación de un revestimiento.
15. Un artículo que comprende el material compuesto de polímero de cloruro de vinilideno de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 o una composición de la reivindicación 12.

**Esquema I: Mecanismo de polimerización RAFT/MADIX (de A. Favier, M-T Charreye, Macromol. Rapid Commun., 2006, 27, 653)**

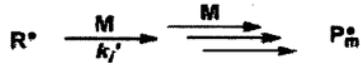
*Iniciación:*



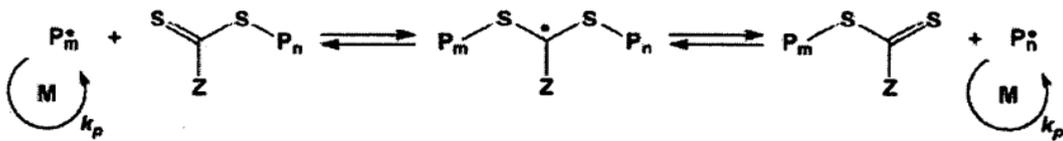
*Transferencia de cadena:*



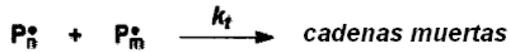
*Re-iniciación:*



*Equilibrio entre las cadenas activa y latente:*



*Terminación:*



**Figura 1**