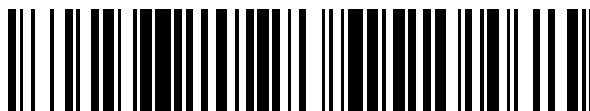


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 780**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2002** **PCT/US2002/33701**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2003** **WO03051282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2002** **E 02803291 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 1448688**

54 Título: **Nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible y su uso**

30 Prioridad:

23.10.2001 US 37173
10.04.2002 US 120181

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
31.07.2017

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)**
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US

72 Inventor/es:

TWARDOWSKA, HELENA y
DAMMANN, LAURENCE, G.

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 627 780 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

Nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible y su uso

La invención se refiere a una nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible
5 que comprende una arcilla inorgánica tratada *in situ* con un agente de intercalación
y un agente orgánico no acuoso, químicamente reactivo, promotor de la
intercalación, donde la cantidad de agente promotor de la intercalación es suficiente
para facilitar la intercalación y dispersar dicha arcilla inorgánica. La nanodispersión
de arcilla inorgánica termoendurecible comprende una arcilla inorgánica dispersada
10 en un agente de intercalación y un agente promotor de intercalación. Las
nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles se utilizan para preparar
artículos de nanocompuestos.

Un material compuesto es un material sólido que resulta de la combinación de dos
o más materiales diferentes con sus propias características únicas para obtener un
15 nuevo material, siendo las propiedades combinadas para el uso previsto superiores
a las de los materiales iniciales por separado. El material compuesto se forma,
típicamente, embebiendo un material fibroso, por ejemplo fibra de vidrio, en una
matriz polimérica. Mientras que las propiedades mecánicas de un haz de fibras son
reducidas, la resistencia de las fibras individuales se refuerza en la matriz
20 polimérica que actúa como adhesivo y une las fibras entre sí. Las fibras unidas
proporcionan rigidez y dan al compuesto resistencia estructural, mientras que la
matriz polimérica impide que las fibras se separen cuando el compuesto se somete
a estrés medioambiental.

La matriz polimérica del material compuesto se forma a partir de una resina
25 termoplástica o termoendurecible que se mezcla con fibras utilizadas para obtener
un material compuesto. Los polímeros termoplásticos "se ablandan" con el
calentamiento y recuperan sus características plásticas con el enfriamiento. Este
proceso reversible se puede repetir a menudo muchas veces. Los polímeros son
termoplásticos debido a que no están reticulados químicamente. Ejemplos de
30 resinas termoplásticas incluyen poliestirenos, resinas acrílicas, nylon y polietilenos
lineales.

Los polímeros termoendurecibles "se endurecen" de modo irreversible por una
reacción de curado y no se ablandan ni funden con el calentamiento. La razón de
que no se ablandan ni fundan con el calentamiento es que se reticulan
35 químicamente cuando se endurecen. Ejemplos de resinas termoendurecibles

incluyen resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturado, resinas formadoras de poliuretano y resinas epoxídicas.

Los nanocompuestos son compuestos formados por materiales aglutinantes en la matriz polimérica que tienen un tamaño del orden de nanómetros. Los materiales
5 utilizados típicamente para formar nanocompuestos son arcillas inorgánicas modificadas. Los productos nanocompuestos moldeados termoplásticamente son particularmente útiles debido a que tienen mejores propiedades mecánicas, por ejemplo resistencia a la tracción (psi), módulo (ksi), alargamiento (%) y temperatura de deformación por calor (°C), si se comparan con productos compuestos
10 convencionales moldeados de modo termoplástico que no son útiles para algunas aplicaciones, por ejemplo el uso a altas temperaturas. Por otro lado, los productos compuestos convencionales moldeados de modo termoplástico tienen grandes propiedades mecánicas, por lo que normalmente no es necesario utilizar productos nanocompuestos moldeados termoendurecibles para conseguir mejores
15 propiedades mecánicas.

Arcillas inorgánicas típicas utilizadas para preparar nanocompuestos incluyen filosilicatos como montmorillonita, nontronita, deidellita, volconskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita y keniaita; vermiculita y similares. Las arcillas inorgánicas son típicamente estructuras multicapa donde las capas quedan muy
20 próximas y contienen cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo sodio, potasio o calcio, entre las capas de la arcilla inorgánica. La distancia entre las capas de la arcilla es la llamada "separación d". Para preparar nanocompuestos a partir de la arcilla inorgánica, se trata convencionalmente la arcilla inorgánica, que es hidrófila, con agua para "esponjar" la arcilla inorgánica y así expandir la
25 separación d entre las capas de la arcilla inorgánica. La arcilla esponjada se trata entonces con un agente de intercalación, por ejemplo una sal de amonio cuaternario, para convertir la arcilla inorgánica en organofílica (es decir hacer que la arcilla inorgánica sea compatible con resinas y/o monómeros termoplásticos o termoendurecibles) y aumentar todavía más la separación d mediante el
30 intercambio de los cationes de la arcilla inorgánica con los cationes del agente de intercalación. Entonces se recupera la arcilla inorgánica intercalada y se seca. El proceso del tratamiento es engorroso y aumenta considerablemente el coste de producción de las arcillas inorgánicas intercaladas. Después se mezcla la arcilla inorgánica intercalada seca con una resina o un monómero termoplástico o
35 termoendurecible, que exfolian (separan) algunas o todas las capas de la arcilla inorgánica. En el caso de las resinas termoendurecidas, se cura la mezcla mediante el contacto con un catalizador de curado y/o endurecedor.

Para conformar un objeto a partir de una arcilla inorgánica exfoliada, se mezcla típicamente un material de carga con la arcilla inorgánica exfoliada. Como ejemplo de materiales de carga sirven sílices, talco, carbonato cálcico y aluminas. Después se da forma a la mezcla introduciéndola en un molde. Las mezclas termoplásticas se inyectan en el molde en estado fundido a temperaturas elevadas y forman, después del enfriamiento, un objeto de nanocompuesto. Las mezclas termoendurecibles se introducen en el molde en estado líquido o fluido, a continuación se curan (reticulan) con un catalizador de endurecimiento y/o de curado para producir un objeto de nanocompuesto conformado.

10 Tal como ya se ha mencionado más arriba, los objetos típicamente nanocompuestos no se forman con polímeros termoendurecibles, puesto que los compuestos preparados a partir de polímeros termoendurecibles ya tienen buenas propiedades mecánicas. Además, el uso de las arcillas inorgánicas intercaladas pretratadas resulta costoso en sistemas de termoendurecimiento. Sin embargo, si fuera posible reducir significativamente el coste de los objetos de nanocompuesto termoendurecible, éstos reemplazarían los objetos compuestos termoendurecidos convencionales, por ejemplo compuestos de láminas moldeadas (SMC), debido a sus superiores propiedades.

Esta invención se refiere a nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles que comprenden una arcilla inorgánica tratada *in situ* con un agente de intercalación y un agente promotor de intercalación orgánico, químicamente reactivo, no acuoso, donde la cantidad del agente promotor de la intercalación es la suficiente para permitir la intercalación y para dispersar dicha arcilla inorgánica. La nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible comprende una arcilla inorgánica que contiene cationes inorgánicos dispersos en un agente de intercalación y un agente promotor de la intercalación. Antes de añadir el agente promotor de la intercalación, la arcilla inorgánica no se pretrata con agua para que aumente de volumen.

Las capas de la arcilla inorgánica de la nanodispersión tienen una mayor separación d, según se ha demostrado por difracción de rayos X. La arcilla inorgánica de la nanodispersión es una arcilla inorgánica parcial o totalmente intercalada, es decir los cationes inorgánicos de la arcilla inorgánica desplazan parcial o totalmente los cationes de la sal de amonio cuaternario, pero siguen en la nanodispersión de arcilla inorgánica.

35 El agente promotor de la intercalación ayuda en la separación de las capas de la arcilla inorgánica de modo que se puede producir la intercalación. También ayuda

como agente de dispersión para dispersar la arcilla inorgánica intercalada en la nanodispersión.

La nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible parcial o totalmente intercalada se produce *in situ*, es decir se mezclan todos los componentes
5 necesarios para preparar la nanodispersión y se alcanza el estado requerido sin necesidad de eliminar agua u otros componentes. Así, se reduce el coste de preparación de las dispersiones de nanocompuestos. Debido a que no se utiliza agua para formar la arcilla inorgánica intercalada, no es necesario eliminarla por secado. La resina y/o el monómero químicamente reactivos utilizados para permitir
10 la intercalación no deben eliminarse del sistema, por el contrario, reaccionan en presencia de un catalizador de endurecimiento y/o de curado apropiado para llegar a formar parte del objeto de nanocompuesto curado. El uso de estas dispersiones de nanocompuestos reduce el coste de producción de los artículos de nanocompuestos termoendurecibles.

15 Preferentemente, la nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible se prepara mezclando en primer lugar el agente promotor de intercalación con la sal de amonio cuaternario. A continuación, se añade esta mezcla a la arcilla inorgánica y se mezcla para intercalar la arcilla inorgánica.

Las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles se utilizan para
20 preparar artículos de nanocompuestos termoendurecibles. Los artículos de nanocompuestos termoendurecibles preparados con la nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible de esta invención tienen las mismas o mejores propiedades, en particular mayor resistencia a la tracción y al alargamiento, en comparación con artículos de nanocompuestos endurecibles preparados con las
25 arcillas inorgánicas pretratadas, para lo cual se utiliza agua como agente de aumento de volumen en la intercalación.

La descripción y ejemplos detallados explican realizaciones específicas de la invención que permiten a un técnico del sector poner en práctica la invención, incluyendo el mejor modo. Se considera que son posibles muchas realizaciones
30 equivalentes de la invención además de ésta especialmente descrita.

La arcilla inorgánica en capas utilizada para aplicar esta invención incluye filosilicatos, por ejemplo montmorillonita, nontronita, deidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita y keniaita; vermiculita y similares. Otros ejemplos representativos incluyen minerales de illita, por ejemplo ledikita;
35 hidróxidos dobles estratificados o hidróxidos mixtos de metal; cloruros. También se pueden utilizar en la invención otros materiales estratificados o agregados con una

carga pequeña o sin carga en la superficie de las capas, con la condición de que puedan intercalarse para expandir su separación entre capas. También se pueden utilizar mezclas de uno o más de estos materiales.

Los materiales estratificados preferidos son aquellos que tienen cargas en las
 5 capas e iones intercambiables, como son cationes sodio, potasio y calcio, que pueden intercambiarse preferiblemente por intercambio de iones, con iones, preferentemente, cationes como cationes de amonio, o compuestos organosilanos reactivos que provocan que las partículas multi-lamelares o estratificadas se exfolien o hinchen. La carga negativa en la superficie de los materiales
 10 estratificados es, típicamente, como mínimo aproximadamente de 20 miliequivalentes, de preferencia como mínimo de 50 miliequivalentes y de mayor preferencia desde aproximadamente 50 a aproximadamente 120 miliequivalentes por 100 gramos del material multicapa.

Como arcillas inorgánicas se consideran particularmenteminerales de arcilla
 15 esmética como montmorillonita, nontronita, beidellita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita y keniaita, donde la hectorita y montmorillonita tienen desde aproximadamente 20 miliequivalentes a aproximadamente 150 miliequivalentes por cada 100 gramas del material, siendo especialmente preferentes. La arcilla inorgánica particularmente preferida es montmorillonita.

20 Aunque también se pueden utilizar otros agentes de intercalación conocidos en el sector técnico, preferentemente el agente de intercalación una sal de amonio cuaternaria. Las sales de amonio cuaternarias (agentes catiónicos surfactivos) tienen típicamente de 6 a 30 átomos de carbono en los grupos alquílicos, es decir grupos alquílicos como octadecilo, hexadecilo, tetradecilo, dodecilo o fracciones
 25 similares, siendo las sales de amonio cuaternario preferentes sales trimetil octadecil amónicas, dimetil dioctadecil amónicas, trimetil hexadecil amónicas, dimetil dihexadecil amónicas, trimetil tetradecil amónicas, dimetil ditetradecil amónicas y similares. La cantidad de sal de amonio cuaternario puede variar en un amplio rango, pero típicamente se emplea en cantidad suficiente para reemplazar del 30
 30 al 100 por cien de cationes de la arcilla inorgánica por los cationes del agente de intercalación. La cantidad de sal de amonio cuaternaria es típicamente de 10 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de arcilla inorgánica, y preferiblemente de 20 a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de arcilla inorgánica. La sal de amonio cuaternaria puede añadirse directamente a la
 35 arcilla inorgánica, pero, de preferencia, se mezcla primero con el monómero y/o la resina utilizada para permitir la intercalación.

El agente promotor de intercalación es un monómero y/o polímero químicamente reactivo. El agente promotor de intercalación (1) se endurece en presencia de un catalizador de curado y/o curativo termoendurecedor apropiado, (2) es compatible con la arcilla inorgánica y la sal de amonio cuaternaria utilizada para preparar la
 5 arcilla inorgánica parcial o totalmente intercalada, y (3) tiene un tamaño lo suficientemente pequeño para poder entrar efectivamente en el espacio entre las capas de la arcilla inorgánica a intercalar. Para el propósito de la descripción de esta invención, una "resina" es esencialmente un líquido polimérico orgánico no gelificado que, cuando se endurece, se convierte en un plástico termoendurecible.
 10 "No gelificado" significa que la resina no está reticulada. Si se utiliza una resina para permitir la intercalación, las moléculas de la resina han de ser lo suficientemente pequeñas para poder entrar en el espacio entre las capas de la arcilla inorgánica utilizada para formar la nanodispersión. Típicamente estas resinas tienen un peso molecular medio de 100 a 10.000, preferiblemente de 250 a 5.000, en especial de
 15 300 a 3.000.

El agente promotor de la intercalación puede añadirse primero a la arcilla o mezclarse con el agente de intercalación antes de añadirlo a la arcilla. La cantidad del agente promotor de intercalación químicamente reactivo, de preferencia un monómero y/o una resina, puede variar dentro de un amplio rango, sin embargo se
 20 utiliza típicamente en una cantidad necesaria para conseguir una viscosidad de la nanodispersión intercalada de 200 a 100.000 cps a 25°C, medida con un viscosímetro Brookfield, preferiblemente de 500 a 50.000 cps, y de mayor preferencia de 2.000 a 20.000 cps. El agente promotor de la intercalación oscila, en cuanto al peso, típicamente entre 100 y 5.000 partes en peso con respecto a 100
 25 partes de arcilla inorgánica, preferiblemente entre 300 y 2.000 y de mayor preferencia entre 300 y 2.000 con respecto a 100 partes de arcilla inorgánica.

Ejemplos de monómeros reactivos con una resina termoendurecible incluyen estireno, vinil ésteres, resinas epoxídicas y monómeros acrílicos o metacrílicos.

La nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible puede curarse con calor, por contacto con radiación ultravioleta y/o con un catalizador, u otros medios apropiados. Sin embargo, en muchos casos, se añade un agente de curado a la nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible antes de curarla. Con el fin de definirlo, en esta invención un "agente de curado" es un monómero y/o una resina diferente del agente promotor de la intercalación, que, sin embargo,
 30 reacciona con el agente promotor de intercalación. El agente de curado puede promover todavía más la intercalación y la exfoliación. El agente de curado reacciona con el agente promotor de la intercalación y cura *in situ*; o cura en

presencia de un catalizador y/o de calor, según el sistema. La selección del agente de curado depende del agente promotor de intercalación elegido para facilitar la intercalación.

Ejemplos de monómeros que se pueden utilizar como agente de curado incluyen
 5 monómeros acrílicos, monómeros de vinilo (por ejemplo acetato de vinilo), isocianatos (particularmente poliisocianatos orgánicos), poliamidas y poliaminas. Ejemplos de resinas que se pueden utilizar como agente de curado incluyen resinas fenólicas (por ejemplo resinas fenólicas resol; resinas fenólicas de novolaca; y resinas fenólicas derivadas de resorcinol, cresol, etc.), resinas de poliamida; resinas
 10 epoxídicas, por ejemplo resinas derivadas de bisfenol A, bisfenol F o derivados de las mismas, resinas epoxídicas derivadas de diglicidil éter de bisfenol A o un poliol con epiclorhidrina, aminas polifuncionales, por ejemplo polialquilenpoliamina; resinas de poliéster insaturado, por ejemplo productos de reacción de (a) ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos (por ejemplo los ácidos maleico,
 15 fumárico, anhídrido maleico, ácido o anhídrido citracónico y ácido o anhídrido itacónico) y (b) un alcohol dihídrico como etilen-, propilen-, dietilen- y dipropilenglicol; resinas alílicas, por ejemplo resinas derivadas de ftalatos de dialilo; resinas de urea; resinas de melamina, resinas de furano; y resinas de viniléster incluyendo (met)acrilatos epoxídicos, por ejemplo productos de reacción del ácido (met)acrílico
 20 y compuestos con contenido en epoxi.

Por ejemplo, si se utiliza estireno para facilitar la intercalación, un agente de curado apropiado sería una resina de poliéster insaturada y un peróxido sería un catalizador de curado apropiado. Por otro lado, si se utiliza un poliol como resina para facilitar la intercalación, un poliisocianato sería un agente de curado apropiado
 25 y una amina terciaria sería un catalizador de curado apropiado. Si se utiliza una resina epoxídica para facilitar la intercalación, una polialquilenpoliamina sería un agente de curado apropiado o una poliamida como agente de curado y un catalizador de amina terciaria. La química necesaria para seleccionar el agente promotor de intercalación, el agente de curado, el catalizador de curado, la cantidad
 30 de estos compuestos y las condiciones de reacción es bien conocida en la técnica relacionada con la preparación de materiales compuestos.

Preferentemente, (a) se utiliza estireno como monómero para facilitar la intercalación, un poliéster insaturado se utiliza como agente de curado y un peróxido se utiliza como catalizador de curado a altas temperaturas, (b) se utiliza
 35 una resina epoxídica como resina para facilitar la intercalación, una poliamida se utiliza como agente de curado, (c) un poliol se utiliza como resina para facilitar la intercalación, un poliisocianato se utiliza como agente de curado y una amina

terciaria se utiliza como catalizador de curado, o (d) se utiliza una resina epoxídica como resina para facilitar la intercalación y una amina polifuncional como agente de curado.

Opcionalmente, las nanodispersiones de arcilla inorgánica contienen cargas, por ejemplo carbonato cálcico, talco, caolín, carbono, sílice y alúmina. Los materiales de carga se utilizan típicamente en cantidades de 10 partes a 100 partes de carga por cada 100 partes de nanodispersión de arcilla inorgánica.

Las dispersiones de nanocompuestos de arcilla inorgánica termoendurecibles pueden contener también otros aditivos, por ejemplo, agentes de nucleación, lubricantes, plastificantes, agentes prolongadores de cadena, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes antiestáticos, pigmentos, agentes ignífugos y similares. Los aditivos opcionales y la cantidad utilizada dependen de la aplicación y de las características deseadas.

Las dispersiones de nanocompuestos termoendurecibles de arcilla inorgánica son útiles para preparar artículos moldeados, en particular hojas y paneles. Las hojas y paneles pueden conformarse mediante procesos convencionales, como puede ser procesamiento al vacío o compresión en caliente. Las hojas y los paneles pueden utilizarse para revestir otros materiales, por ejemplo madera, vidrio, material cerámico, metales o plásticos. También se pueden laminar con otras películas plásticas u otras películas protectoras. Son particularmente útiles para producir partes de vehículos recreativos, automóviles, barcos y paneles de construcción.

Se utilizan las siguientes abreviaturas:

ACM = Ancamide 350A, una poliamida suministrada por Air Products.

BP = peróxido de benzoílo, un catalizador de curado.

CL-10A = una arcilla inorgánica modificada, preparada por esponjamiento de CLNA con agua y después intercalación con ETQ, de modo que la relación del peso de CLNA/DMBTAC es de aproximadamente 70:30, comercialmente suministrado por Southern Clay Products.

CL-ETQ = una arcilla inorgánica modificada preparada por esponjamiento de CLNA con agua y después la intercalación con ETQ, de modo que la relación de peso de CLNA/ETQ es de aproximadamente 70:30 preparado en el laboratorio.

CLNA = una arcilla inorgánica sin tratar, que no ha sido tratada con agua o una sal de amonio cuaternaria (es decir sin intercalación), comercialmente suministrada por Southern Clay Products.

Resina DCPD = resina de poliéster insaturado de dicitlopentadieno (D1657-HV1) producida por Ashland Specialty Chemical, una división de Ashland Inc.

DMBTAC = dimetil bencil cloruro de amonio sebo, un agente de intercalación.

ELG (%) = alargamiento de un objeto moldeado en ensayo de medida Instron Model 4204.

ER = resina epoxídica conocida como 354 LV suministrada por Dow Chemical Company.

ETQ = Ethoquad C12B75, dihidroxietil bencil cocoalquil cloruro de amonio suministrado por Akzo Nobel.

HDT (°C) = temperatura de termodistorsión medida por Heat Distortion Tester Vista 6.

10 STY = monómero de estireno.

T/S = resistencia al alargamiento de un objeto moldeado, medida por Instron Model 4204.

VBDMO = vinilbencil dimetil oleil cloruro de amonio, un agente de intercalación.

15 Ejemplos

Aunque la invención ha sido descrita en referencia a una realización preferente, los expertos de la técnica entenderán que se pueden introducir diferentes cambios y los elementos correspondientes pueden ser sustituidos por equivalentes sin salirse del alcance de la invención. Además, se pueden hacer muchas modificaciones para la adaptación a una situación en particular o a un material dentro de las enseñanzas de la invención sin salirse del alcance esencial de la misma. Se pretende, por tanto, que la invención no quede limitada a la realización en particular descrita como mejor forma contemplada para poner en práctica esta invención, sino que la invención incluya todas las realizaciones que queden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las unidades en esta solicitud se indican en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes se consideran en peso, a no ser que se indique expresamente otra cosa.

Como anotación preliminar, los datos indican que la arcilla inorgánica intercalada no puede prepararse eficazmente mediante la sola adición de un agente de intercalación, es decir una sal de amonio cuaternaria, a la arcilla inorgánica. De acuerdo con la técnica anterior, se añade típicamente agua a la arcilla para esponjarla (aumento de la separación d) para que se pueda intercalar eficazmente la sal de amonio cuaternaria en la arcilla inorgánica. Véase la tabla 1 que resume experimentos que muestran el efecto de diferentes variables sobre el aumento de la separación d. Esta separación d se determinó mediante ensayos de difracción de rayos X con un difractómetro Siemens D 500 utilizando una fuente de rayos X de cobre monocromo a 30 mA/40 KV.

Tabla I

Valores de separación d de materiales de arcilla inorgánica			
Ejemplo	Descripción de la muestra	separación	intensidad
Control	arcilla orgánica sin tratar (CLNA)	10,3	muy alta
		4,8	media
		4,5	alta
		4,0	media
		3,1	muy alta
A	CLNA en estireno	12,4	alta
		4,5	alta
		4,0	baja
		3,1	alta
B	CLNA en VBDMO	11,7	alta
		4,5	alta
		4,0	baja
		3,1	alta
C	Arcilla tratada con VBDMO en agua	18,8	alta
		4,5	media
		4,0	baja
		2,5	media

- Los datos de la tabla I indican que el aumento de la separación d es pequeño o nulo cuando se utiliza estireno o VBDMO solo. Sin embargo, hay un aumento en la separación d si se utiliza agua junto con VBDMO para esponjar la arcilla.

Control: pieza moldeada preparada sin arcilla inorgánica

Se preparo una placa moldeada 20,3 x 25,4 x 0,33 cm (8" x 10" x 1/8") añadiendo un 1% de peróxido de BP a 75 partes de resina DCPD y 25 partes de estireno, mediante conformación y curado a altas temperaturas como sigue:

- 10
 - (a) 0,5 hr. a 57°C.
 - (b) 0,5 hr. a 63°C.
 - (c) 1 hr. a 71°C.
 - (d) 2 hrs. a 82°C.
 - (e) después del curado durante 2 hrs. a 150°C.
- 15 La pieza moldeada se sometió a un ensayo físico y mecánico. En la tabla III se indican las propiedades de la pieza moldeada.

Ejemplo comparativo D: preparación de un artículo nanocompuesto con una arcilla comercial preparada con agua como agente de esponjamiento

Se repitió el procedimiento indicado en el control, excepto que se añadió CI-10A a la resina de poliéster. CL-10A es una arcilla inorgánica esponjada con agua y tratada con DMBTAC (después de la intercalación se eliminó el agua por secado). Según se indica en la Tabla I, aumentó la separación d al utilizar agua junto con el agente de intercalación. En la tabla III se indican los resultados del moldeo.

Ejemplos 1-3: preparación *in situ* de una dispersión de arcilla inorgánica parcialmente intercalada y un artículo nanocompuesto preparado a partir de estireno y poliéster insaturado

Se preparó un artículo nanocompuesto a partir de estireno y poliéster insaturado de acuerdo con el procedimiento indicado en el control, excepto que se utilizó una nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada de acuerdo con esta invención para preparar el artículo moldeado. La nanodispersión de arcilla inorgánica se preparó como sigue:

Preparación de una nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada

Se preparó una nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada mediante la disolución de 6 partes de DMBTAC (90% de sólidos en etanol) en 60 g de estireno según se indica en la Tabla III y se mezcló. La mezcla tenía un aspecto transparente y una viscosidad baja. Se añadieron varias partes de CLNA (arcilla inorgánica sin tratar) a la mezcla según se indica en la Tabla III para formar una nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada. La mezcla se agitó durante aproximadamente 15 minutos. La viscosidad aumentó significativamente durante el proceso de mezcla, lo que indicaba la intercalación de la arcilla. Las propiedades de la nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada se indican en la Tabla II. Los datos indican que la arcilla se ha intercalado parcialmente o por completo.

Tabla II

(valores de separación d de materiales de arcilla inorgánica modificada)		
Nanodispersión	separación	intensidad
Ejemplo 1	35,0	Muy alta
	17,2	Media
	4,5	Media
	4,0	Baja
	2,8	Media

Ejemplo 2	39,0	Alta
	20,0	Media
	4,5	Media
	4,0	Muy baja
	2,5	Muy baja

Los datos de la tabla II indican que la arcilla inorgánica de las nanodispersiones preparadas de acuerdo con esta invención mostraron un aumento en la separación d, incluso cuando no se utilizó agua como agente de esponjamiento. Si se comparan los datos de la Tabla II con los de la Tabla I, queda claro que la separación d aumenta más si se utiliza el agente promotor de intercalación (estireno) en lugar de agua.

Preparación de una nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible

Se añadieron ochenta partes de resina DCPD a las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles parcialmente intercaladas. Los componentes se mezclaron mediante agitación bajo alto esfuerzo cortante durante 15 minutos a 6.000 r.p.m. A continuación, se añadieron 100 partes adicionales de resina DCPD y se mezclaron cuidadosamente durante 15 minutos para obtener nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles. Las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles eran prácticamente transparentes y estables durante el almacenamiento.

Preparación de artículos de nanocompuestos termoendurecibles con las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecible

Se utilizaron las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoendurecible para preparar artículos de nanocompuestos termoendurecibles. Los artículos nanocompuestos termoendurecibles se prepararon por adición de un 1% de peróxido de benzoílo a las dispersiones de arcilla inorgánica termoendurecibles y curado a elevada temperatura como sigue:

- (a) 0,5 hr. a 57°C.
- (b) 0,5 hr. a 63 °C.
- (c) 1 hr. a 71°C.
- (d) 2 hrs. a 82°C.
- (e) después del curado durante 2 hrs. a 150°C.

Los artículos de nanocompuestos termoendurecibles se sometieron a ensayos físicos y mecánicos. Las propiedades de los objetos de nanocompuestos termoendurecibles se muestran en la Tabla III.

Tabla III

propiedades físicas y mecánicas de objetos de nanocompuestos preparados con poliéster insaturado							
Ejemplo	Relación DCPD/STY	CLNA (%)	DMBTAC (%)	T/S (psi)	MOD (ksi)	ELG (%)	HDT (°C)
Control	3:1	0	0	6460	524	1,29	85
D	3:1	3,5	1,5	5394	629	0,93	90
1	3:1	3,5	1,5	6337	620	1,15	88
2	3:1	4	2	6191	620	1,05	88
3	3:1	4	1	5992	625	1,08	86
¹ CL-10A es un producto comercial. El CLNA se intercala con DMBTAC después de esponjar la arcilla inorgánica con agua.							

5

Los resultados de la Tabla III muestran que los artículos de nanocompuestos termoendurecibles preparados con las nanodispersiones de acuerdo con el proceso de esta invención tuvieron un 20% de aumento en el módulo y un ligero aumento en la temperatura de distorsión térmica con solamente una pequeña reducción en el alargamiento si se comparan con los objetos realizados con el Control. Por otro lado, los artículos de nanocompuestos termoendurecibles preparados con las nanodispersiones realizadas de acuerdo con el proceso de esta invención mejoraron en aproximadamente un 20% la resistencia a la tracción si se comparan con los artículos preparados con los nanocompuestos en los que se utilizó arcilla orgánicamente tratada, Cloisite 10A (ejemplo de comparación D). Las demás propiedades eran similares.

Sin embargo, el coste de producción de las nanodispersiones utilizadas para poner en práctica esta invención supone de la mitad a una tercera parte del coste de producción de nanocompuestos donde se utiliza agua para esponjar la arcilla inorgánica antes de mezclarla con el agente de intercalación. Esto es debido a que, al no utilizar agua, no es necesario eliminarla mediante técnicas costosas de secado antes de la intercalación con el agente de intercalación. Por otro lado, si se pone en práctica la invención en cuestión, la resina y/o el monómero reactivo utilizados para permitir la intercalación no deben eliminarse antes de la exfoliación, debido a que el proceso se realiza *in situ* y se produce la reacción con el material a curar en presencia de un agente de curado apropiado.

Ejemplos 4-5 y Ejemplo comparativo E: Comparación de las propiedades de artículos moldeados preparados con arcilla exfoliada *in situ* y preparados por tratamiento separado

En estos ejemplos se siguió el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el agente de intercalación era VBDMO. En los ejemplos 4-5 se preparó *in situ* la nanodispersión de arcilla inorgánica, mientras que en el ejemplo E se esponjó la arcilla inorgánica con agua por medios convencionales para tratarla después con VBDMO (el agua se eliminó mediante secado). En la Tabla IV se resumen los resultados.

Tabla IV

propiedades mecánicas de un objeto moldeado de nanocompuesto preparado con poliéster insaturado/estireno						
Ejemplo	CLNA(%)	VBDMO(%)	T/S (psi)	MOD(ksi)	ELG (%)	HDT (°C)
4	3,5	1,75	6570	663	1,12	94
5	3,5	0,88	6740	619	1,15	93
E2	3,5	1,5	5549	624	0,85	96
2 CL-30B es un producto comercialmente disponible. El CLNA se intercala con VBDMO después de esponjar la arcilla inorgánica con agua.						

Los datos de la Tabla IV indican que la resistencia a la tracción y al alargamiento del artículo de nanocompuestos preparados con nanodispersiones preparadas *in situ* (Ejemplos 4-5) son mayores que para los preparados con arcilla tratada con agua como agente de esponjamiento (Ejemplo comparativo E).

Otros ensayos indican que la velocidad de agitación y la temperatura no son críticas. La aplicación de una agitación con gran fuerza cortante, además, no mejora la calidad de la dispersión o las propiedades del poliéster. La temperatura de intercalación o exfoliación no parece tener un efecto significativo, pero el mejor rango de temperaturas para reducir la viscosidad durante la preparación de la nanodispersión oscila entre 50°C y 60°C.

Control, Comparación F y Ejemplo 6: Preparación de una placa de ensayo con resina epoxídica/poliamida

El Control, la Comparación F y el Ejemplo 6 se realizaron todos de forma similar, excepto que el Control no contenía ninguna arcilla inorgánica y la Comparación Ejemplo F utilizaba arcilla tratada con CL-ETQ en lugar de una nanodispersión de arcilla inorgánica de acuerdo con esta invención. La concentración de la arcilla

inorgánica es la misma en los Ejemplos F y 6 debido a que CL-ETQ contiene del 25 al 30% de un agente de intercalación.

- 5 Se preparó una placa de ensayo mezclando 23 partes de ER con 0,8 partes de ETQ. A continuación, se mezclaron éstas con 1,8 partes de CLNA a 60°C durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se desgasificó en un horno al vacío. El producto era una nanodispersión de arcilla inorgánica parcialmente intercalada.

- 10 Después se añadieron 13,7 partes de ANV a la nanodispersión de arcilla inorgánica intercalada y se mezclaron cuidadosamente para formar una nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible. Con esta nanodispersión de arcilla inorgánica parcialmente exfoliada se conformó una placa con una prensa Caver de Laboratorio. Después de curó durante 2 minutos a 150°C y después del curado se sometió a 150°C durante 1 hora.

Tabla V

propiedades mecánicas de un artículo moldeado de nanocompuesto preparado con resina epoxídica/poliamida					
Ejemplo	CLNA(%)	CL-ETQ (%)	T/S (psi)	MOD(ksi)	ELG(%)
Control	0	0	7704	360	4,8
F	0	6,0	6980	420	2,3
6	4,5	0	82155	424	4,5

- 15 La nanodispersión de arcilla inorgánica del Ejemplo 6 preparada *in situ* proporcionó una mejor resistencia a la tracción y al alargamiento que la arcilla inorgánica preparada con la arcilla inorgánica del ejemplo F comparativo (CL-ETQ) que se esponjó con agua antes de la intercalación, de acuerdo a la práctica convencional.

Reivindicaciones

1. Proceso para preparar una nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible que comprende los pasos de mezclar *in situ*
 - una arcilla inorgánica que contiene cationes inorgánicos y que no ha sido pretratada con agua para esponjar la arcilla, con
 - una sal de amonio cuaternaria como agente de intercalación y
 - un agente promotor de intercalación orgánico, reactivo químicamente, no acuoso, seleccionado de entre un monómero, un polímero y combinaciones de los mismos,donde la cantidad del agente promotor de intercalación es la suficiente para permitir la intercalación y dispersar dicha arcilla inorgánica.
2. Proceso según la reivindicación 1, donde el agente promotor de intercalación y el agente de intercalación se mezclan antes de añadirlos a la arcilla inorgánica.
3. El proceso según la reivindicación 1, donde la arcilla inorgánica es una arcilla de montmorillonita.
4. Proceso según la reivindicación 1, donde el agente promotor de intercalación se selecciona del grupo consistente en monómeros de estireno, monómeros acrílicos, resinas epoxi y polioles.
5. Proceso según la reivindicación 1, donde la nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible comprende además un catalizador de curado y/o que cura.
6. Proceso según la reivindicación 5, donde el agente promotor de intercalación es estireno, el agente de curado es un poliéster insaturado y el catalizador de curado es un peróxido.
7. Proceso según la reivindicación 5, donde el agente promotor de intercalación es una resina epoxídica, el agente de curado es una poliamida y el catalizador de curado es una amina terciaria.
8. Proceso según la reivindicación 5, donde el agente promotor de intercalación es un poliol, el agente de curado es un poliisocianato orgánico y el catalizador de curado es una amina terciaria.

9. Proceso según la reivindicación 5, donde el agente promotor de intercalación es una resina epoxídica y el agente de curado es una amina polifuncional.
10. Proceso según la reivindicación 3, que se realiza a temperaturas de 25°C a 80°C.
- 5 11. Proceso según la reivindicación 10, donde se sustituye del 20 al 100 por ciento de los cationes de la arcilla inorgánica catiónica por los cationes de la sal de amonio cuaternaria.
12. Nanodispersión de arcilla inorgánica termoendurecible que se obtiene por un proceso consistente en los pasos:
10 mezclar *in situ*
 - una arcilla inorgánica que contiene cationes inorgánicos y que no ha sido pretratada con agua para esponjar la arcilla, con
 - una sal de amonio cuaternaria como agente de intercalación y
 - un agente promotor de intercalación orgánico, reactivo químicamente, no
15 acuoso, seleccionado de entre un monómero, un polímero y combinaciones de los mismos, yopcionalmente añadir un material de carga, un agente de curado y/o un catalizador de curado,
donde la cantidad del agente promotor de intercalación es la suficiente para
20 permitir la intercalación y dispersar dicha arcilla inorgánica.
13. Proceso para preparar un artículo de nanocompuesto termoendurecible que comprende:
 - (a) introducir la composición de la reivindicación 12 en un molde para formar un objeto; y
 - 25 (b) curar la forma preparada en (a).
14. Artículo de nanocompuesto termoendurecible que se obtiene por el proceso según la reivindicación 13.