

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 633**

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C01B 33/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2005 PCT/US2005/047122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2006 WO06101560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2005 E 05855644 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 1858967**

54 Título: **Arcillas preactivadas con sitios de polimerización intercalados**

30 Prioridad:

16.03.2005 US 81334

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

21.05.2018

73 Titular/es:

**PMC ORGANOMETALLIX, INC. (100.0%)
1288 Route 73 South, Suite 401
Mt. Laurel NJ 08054, US**

72 Inventor/es:

**RODAK, NICHOLAS, J.;
EDGEcombe, BRIAN y
MACY, NOAH, E.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 668 633 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

Arcillas preactivadas con sitios de polimerización intercalados

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a arcillas para su uso como cargas en materiales compuestos. Más particularmente, se refiere a arcillas que son orgánicamente modificadas para potenciar su incorporación en tales materiales compuestos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los materiales compuestos pueden incluir una carga dispersa en una matriz de polímero. La carga, especialmente si es una inorgánica tal como arcilla, puede contribuir a las propiedades mecánicas del material compuesto, tales como rigidez. En materiales compuestos tradicionales, ciertas otras propiedades, tales como la resistencia al impacto, pueden sufrir como resultado de la incorporación de la carga. Más recientemente, una nueva clase de materiales compuestos, conocidos como nanocompuestos, ha recibido atención considerable. A diferencia de los materiales compuestos convencionales, que tienden a perder la resistencia al impacto al aumentar los niveles de carga, los nanocompuestos generalmente retienen altos niveles de resistencia al impacto mientras que potencia las propiedades térmicas, físicas y mecánicas del material compuesto con respecto a las del polímero original solo. En nanocompuestos, estos potenciamientos de la propiedad del material se observan frecuentemente a niveles de carga inorgánica mucho más bajos que son normalmente usados para cargas convencionales. Polímeros industrialmente útiles cuyas propiedades pueden potenciarse mediante la formación de nanocompuestos incluyen poli(met)acrilatos, poliestirenos, poliolefinas, nailon, poliésteres, policarbonatos, copolímeros (de bloque) que contienen estas unidades, y fluoropolímeros tales como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), etc.

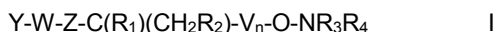
20 Las cargas comúnmente usadas para la preparación de nanocompuestos incluyen arcillas tales como montmorillonita, bentonita, laponita, y otros aluminosilicatos de tipo mica. Las propiedades deseables de los nanocompuestos que contienen arcilla pueden ser debidas, al menos parcialmente, a interacciones íntimas entre el polímero hospedador y las galerías intersticiales de la arcilla, especialmente cuando la última se ha vuelto más organófila mediante reacciones de intercambio catiónico con cationes orgánicos.

25 Pueden prepararse nanocompuestos ya sea por polimerización *in situ* (en disolución, emulsión, por lotes, en bloque, etc.), intercalación de fundido, colada en disolución, u otras técnicas. Durante estos procesos, el humedecimiento de la superficie de la arcilla con el polímero puede potenciarse por la presencia de los modificadores orgánicos catiónicos, que se intercalan en las galerías de la arcilla. Esta intercalación de cationes facilita la intercalación de polímeros originales en los espacios intersticiales entre las capas de arcilla, ayudando así a la exfoliación de laminillas de arcilla. El catión óptimo para facilitar este proceso depende de varios factores, que incluyen el tipo de polímero(s) que va a incorporarse en el material compuesto, estabilidad durante el procesamiento de materiales, y propiedades de nanocompuestos deseadas, y, por tanto, se desea ser capaces de proporcionar cationes intercalantes que sean funcionalizados con cualquiera de una variedad de grupos orgánicos, normalmente alguna fracción de modificadores catiónicos, ya sea una molécula catiónica pequeña (monomérica) o grande (oligo- o polimérica) que es de una composición similar a la de los polímeros que se mezclarán con la arcilla para formar el nanocompuesto. Sin embargo, esta característica de composición del modificador catiónico no descarta otras posibles características que un experto en la materia puede usar, tales como interacciones polares y no polares, de van der Waals, o covalentes, para conferir y potenciar propiedades deseables del material final.

40 El documento WO 2004/000809 A1 se refiere a alcoxiaminas catiónicas, que son útiles como iniciadores/reguladores de la polimerización en un proceso de polimerización por radicales libres controlado para producir nanopartículas intercaladas y/o exfoliadas de arcillas naturales o sintéticas. Sin embargo, este documento no revela un proceso de dos etapas como se reivindica en la presente invención.

SUMARIO DE LA INVENCION

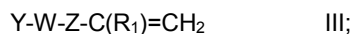
45 La presente solicitud se refiere a una composición que incluye una arcilla que tiene capas y sitios intercambiables y, dispuesta entre las capas, una alcoxiamina catiónica según la fórmula I.



50 En la fórmula I, Y es un resto de amonio cuaternario heterocíclico, $^+NX_1X_2X_3$ o $^+PX_1X_2X_3$, en los que X_1 , X_2 y X_3 son cada uno individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, y cualquiera de éstos sustituido con uno o más de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo; W es un enlace directo o un grupo espaciador de alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C1-C20; Z está seleccionado de O, NH, O-CO, NH-CO y fenileno; V es una unidad de repetición de monómero vinílico; n es un número entero de 0 a 100.000; R_1 y R_2 son como se definen para X_1 , X_2 y X_3 ; y R_3 y R_4 se seleccionan cada uno individualmente de alquilo C1-C10 o juntos forman parte de un anillo de piperidina o pirrolidina sin sustituir o sustituido con alquilo, a condición de que al menos uno de R_3 y R_4 esté sustituido alfa con respecto a N con $PO(OR_7)_2$, en el que cada R_7 se selecciona individualmente del grupo que consiste en H, alquilo inferior, arilo, arilalquilo y alquilarilo.

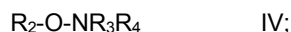
La invención proporciona un método de preparación de una arcilla modificada. El método incluye realizar las etapas de:

a) poner en contacto una arcilla con un compuesto según la fórmula III:



5 y a partir de aquí

b) poner en contacto la arcilla con una alcoxiamina según la fórmula IV:



en las fórmulas III y IV, Y, W, Z y R₁-R₄ son como se definen inmediatamente anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 La FIG. 1A muestra una estructura microscópica propuesta de una composición según la invención.

La FIG. 1B muestra la conversión de un compuesto catiónico insaturado en una alcoxiamina catiónica, según la invención.

La FIG. 2 (A y B) muestra trazados del análisis termogravimétrico para dos arcillas modificadas con cationes alquilfosfonio y arilfosfonio, respectivamente.

15 La FIG. 2C muestra un trazado del análisis termogravimétrico para una arcilla de montmorillonita modificada con una mezcla de un compuesto catiónico insaturado y un diluyente catiónico.

La FIG. 2D muestra un trazado del análisis termogravimétrico para la arcilla de montmorillonita de la FIG. 2C, después de la conversión del compuesto catiónico insaturado en una alcoxiamina catiónica, según la invención.

20 La FIG. 3 es un gráfico de los datos del análisis termogravimétrico para arcillas modificadas con tres niveles de catión tetrafenilfosfonio Ph₄P⁺.

La FIG. 4 muestra los análisis de RMN ³¹P de un catión [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio, en forma de su sal de bromuro (Muestra 177-1), y de una arcilla de montmorillonita intercalada con ese catión (Muestra 177-2).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 La invención proporciona métodos de preparación de arcillas modificadas, y métodos de su uso para preparar nanocompuestos. Las arcillas se modifican con una alcoxiamina catiónica, que reemplazando cationes de metal alcalino en ella, pueden intercalar o incluso exfoliar la arcilla. La alcoxiamina catiónica puede ser monomérica, que es un aducto de una fuente de nitrógeno (normalmente una alcoxiamina neutra) con un compuesto catiónico insaturado. El término "arcilla preactivada", como se usa en el presente documento, significa una arcilla que contiene un compuesto tal. La alcoxiamina catiónica también puede ser polimérica, que es el producto de reacción de un aducto monomérico tal en una arcilla preactivada con uno o más monómeros vinílicos para proporcionar un oligómero o polímero terminado con catión o funcionalizado. Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna o explicación, se cree que el extremo catiónico de un polímero tal llega a anclarse a la superficie de la arcilla, proporcionando la cadena de polímero un sitio para compatibilizar la asociación con polímero en bloque adicional que no lleva el grupo catiónico, en el que la arcilla se dispersa para formar el nanocompuesto.

35 La FIG. 1A es una ilustración hipotética de cómo los cationes, en este caso cationes fosfonio, pueden intercalarse en arcillas para proporcionar sitios anclados para compatibilizar polímeros añadidos (mostrados como líneas en zigzag) para formar nanocompuestos de polímero/arcilla. En la FIG. 1A, al menos alguno de Ph₃P⁺-R es una alcoxiamina catiónica monomérica o polimérica, o una mezcla de éstas. Si la alcoxiamina catiónica es polimérica, el polímero puede formarse por cualquiera de varios métodos conocidos en la técnica, que incluyen polimerización en emulsión, disolución, o en bloque. La FIG. 1B ilustra cómo una alcoxiamina catiónica intercalada a modo de ejemplo puede prepararse sobre la superficie de una capa de arcilla, por interacción de un compuesto catiónico intercalado insaturado con una alcoxiamina neutra. En estas condiciones, al menos algo de la alcoxiamina catiónica se dispone de alguna forma específica determinada por el modificador de fosfonio reactivo entre las capas o laminillas de la arcilla. La exposición del modificador de arcilla catiónica preactivada reaccionada con alcoxiamina a los monómeros vinílicos reactivos tales como aquellos mostrados más adelante en relación con la fórmula II produce, en condiciones de polimerización típicas, la intercalación o exfoliación de la arcilla, o ambos.

La arcilla modificada puede contener además diluyentes catiónicos que no son capaces de formar aductos con fuentes de nitrógeno o monómeros vinílicos, pero que ayudan en la intercalación o exfoliación de la arcilla reemplazando cationes de metal alcalino en sitios intercambiables. El porcentaje de sitios intercambiables ocupados por la alcoxiamina catiónica (y opcionalmente el diluyente catiónico) puede variar entre el 1 y el 100 %, dependiendo la composición preferida de varios factores tales como la estructura exacta del catión (cationes), el tipo de arcilla, el

tipo de polímero con el que la arcilla modificada va a hacerse compatible, y la aplicación de uso final del nanocompuesto resultante. Normalmente, al menos el 25 %, más normalmente al menos el 50 % de los sitios intercambiables en la arcilla, se asociarán a una alcoxiamina catiónica y/o un diluyente catiónico, mientras que en algunas realizaciones la cantidad es al menos el 75 %. Sin embargo, no hay límites o restricciones conocidas a la cantidad real de alcoxiamina incorporada mediante los medios indicados aquí. De la carga combinada de alcoxiamina catiónica y diluyente catiónico opcional, normalmente al menos el 1 % en moles, más normalmente al menos el 25 % en moles, y lo más normalmente al menos el 50 % en moles, es la alcoxiamina catiónica. En la mayoría de los casos, al menos el 25 % de los sitios intercambiables están asociados a la alcoxiamina catiónica.

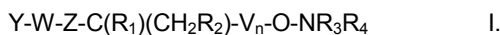
Las arcillas modificadas de la presente solicitud también pueden contener polímeros en bloque, proporcionándose así nanocompuestos. Tales materiales pueden prepararse polimerizando un monómero vinílico en presencia de una arcilla que ha sido intercalada o exfoliada con una alcoxiamina catiónica y opcionalmente mezclando el producto de una reacción tal con un polímero en bloque de otra fuente y/o de otra composición química, polímero que puede o que no puede contener grupos catiónicos derivados de un sistema de alcoxiamina catiónica unido análogo. Nanocompuestos preparados en cualquiera de estas formas normalmente presentan excelentes propiedades de rendimiento físico y térmico. Ahora se proporcionarán descripciones detalladas de los componentes y métodos de preparación de arcillas modificadas y nanocompuestos.

Arcilla

Arcillas adecuadas para su uso según la invención incluyen arcillas que existen de forma natural y sintéticas. Ejemplos adecuados incluyen esmectita natural y sintética, filosilicato, montmorillonita (MMT), bentonita, laponita, saponita, beidelita, montronita, hectorita, fluohectorita, estevensita, vermiculita, caolinita, halosita, mica, y óxidos de doble capa. De éstos, normalmente se seleccionará la montmorillonita, debido a su fácil disponibilidad. Normalmente, la arcilla se elige basándose en su relación de aspecto, perfil de metales traza, capacidad de intercambio catiónico, facilidad de adquisición, color o pureza, o capacidad de hinchamiento, que dependen del uso final deseado del nanocompuesto.

Alcoxiamina catiónica

Las arcillas modificadas tienen capas y sitios intercambiables y, dispuesta entre las capas, una alcoxiamina catiónica según la fórmula I:



Los compuestos de fórmula I pueden prepararse por cualquier método, que incluye formación *in situ* en presencia de arcilla por métodos que se tratan más adelante en Preparación de arcillas modificadas. En la fórmula I, Y puede ser un resto de amonio cuaternario heterocíclico, $^+NX_1X_2X_3$ o $^+PX_1X_2X_3$, en los que X_1 , X_2 y X_3 son cada uno individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado de alquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, y cualquiera de éstos sustituido con uno o más de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. W es un enlace directo o un grupo espaciador de alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C1-C20; Z está seleccionado de O, NH, O-CO, NH-CO y fenileno; V es una unidad de repetición de monómero vinílico; n es un número entero; R_1 y R_2 son como se definen para X_1 , X_2 y X_3 ; y R_3 y R_4 se seleccionan cada uno individualmente de alquilo C1-C10 o juntos forman parte de un anillo de piperidina o pirrolidina sin sustituir o sustituido con alquilo, a condición de que al menos uno de R_3 y R_4 esté sustituido alfa con respecto a N con $PO(OR_7)_2$, en el que cada R_7 se selecciona individualmente del grupo que consiste en H, alquilo inferior, arilo, arilalquilo y alquilarilo. El valor de n puede ser cero, o puede ser de 1 a 100.000. Normalmente, n estará entre 1 y 10.000. En algunas realizaciones, es entre 1 y 50. El valor específico de n puede determinarse por las propiedades de las arcillas catiónicamente hinchadas en el medio de polimerización real y/o por las propiedades de material deseadas para una aplicación de uso final dada. En algunas realizaciones, R_2 es $C(R_8)_2-COOH$, $C(R_8)_2-COO-(alquilo inferior, arilo, arilalquilo o alquilarilo)$, o $C(R_8)_2-CON-(alquilo inferior, arilo, arilalquilo o alquilarilo)_2$ en las que R_8 es H o un grupo alquilo inferior.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a sustituyentes de hidrocarburo saturado lineal o ramificado que tienen de uno a aproximadamente veinte átomos de carbono o, preferentemente, uno a aproximadamente doce átomos de carbono. Ejemplos de tales sustituyentes incluyen metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, *iso*-amilo y hexilo. El término "alquilo inferior" significa metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, *iso*-butilo y *terc*-butilo. Los sustituyentes de alquilo pueden ellos mismos estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como alcoxi, hidroxilo, amino, halógeno, nitro, acilo, ciano, carboxi o tioalquilo, por ejemplo. A menos que se especifique de otro modo, el término "alquilo sustituido" o su equivalente incluye la sustitución por uno o más grupos alquilo.

El término "arilo" se refiere a un sistema aromático carbocíclico que contiene uno o más anillos, que pueden unirse juntos de una manera lateral o pueden condensarse, tales como fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indano y bifenilo. Los sustituyentes de arilo también pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes, tales como alquilo, haloalquilo, alcoxi, hidroxilo, amino, halógeno, nitro, alquilamino, acilo, ciano, carboxi, tioalquilo, alcoxycarbonilo, por ejemplo. Un sustituyente de alquilo que a su vez comprende un sustituyente de arilo en una posición sustituible se denomina en el presente documento "arilalquilo", siendo ejemplos no limitantes bencilo, difenilmetilo, trifenilmetilo, feniletilo y

difeniletilo. En cambio, un sustituyente de arilo que a su vez comprende un sustituyente de alquilo en una posición sustituible se denomina en el presente documento "alquilarilo". Radicales alquilarilo a modo de ejemplo son tolilo, xililo, etilfenilo, y similares.

5 Restos de amonio cuaternario heterocíclicos adecuados para su uso como el grupo Y en la fórmula I incluyen, por ejemplo, cationes imidazolío y triazolío y derivados sustituidos de los mismos. La sustitución del grupo imidazolío o triazolío puede ser con cualquiera de una variedad de grupos alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo, y/o la sustitución puede estar en forma de uno o más anillos condensados. Ejemplos incluyen bencimidazoles sustituidos o sin sustituir. También pueden usarse cationes oxazolío y oxazolío sustituido para el grupo Y.

10 El grupo Y también puede ser un grupo amonio o fosfonio orgánico. Fosfonios que llevan de 1 a 4 sustituyentes de arilo son especialmente útiles. En algunas realizaciones preferidas, el grupo W es arilo o bencilo. En algunas realizaciones de la invención, X₁, X₂ y X₃ son cada uno individualmente arilo C5-C10, heteroarilo C5-C10, o alquil inferior sustituido con arilo C5-C10 o heteroarilo C5-C10. En ciertas realizaciones preferidas, cada uno de X₁, X₂ y X₃ es fenilo.

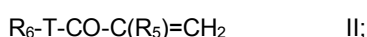
15 El grupo Y normalmente incluye uno o más grupos aromáticos o heteroaromáticos, para facilitar la exfoliación de la arcilla en la matriz de polímero. Uno o más de estos grupos puede estar sustituido con alquilo, perfluoroalquilo, polar, hidrocarburo, o restos aromáticos. Tal sustitución puede seleccionarse para proporcionar o potenciar interacciones entrópicas, iónicas, covalentes, de dipolo y/o de enlace de hidrógeno entre cualquiera de la arcilla y la alcoxiamina catiónica, o entre el modificador y el polímero original en el proceso de exfoliación.

20 En la elección del grupo catiónico Y, debe prestarse atención al hecho de que las temperaturas requeridas para lograr la mezcla exhaustiva y exfoliación completa de la arcilla durante el procesamiento, es decir, mezcla del fundido, frecuentemente se encuentran por encima del umbral de la estabilidad térmica del catión amonio intercalado (aproximadamente 170-180 °C). Así, los cationes amonio pueden descomponerse a al menos cierto grado en estas condiciones, frecuentemente con alteración del color simultánea. En algunos casos, esto puede ser no deseable. En tales situaciones, pueden ser preferibles cationes organofosfonio análogos. Éstos alteran eficazmente las propiedades superficiales de la arcilla, pero normalmente poseen estabilidades térmicas mucho más altas (hasta 370-400 °C) que sus homólogos de amonio. Iones fosfonio sustituidos aromáticos son particularmente útiles. Adicionalmente, la tendencia de los cationes fosfonio al intercambio de cationes en los espacios intersticiales de las arcillas está frecuentemente relacionada con su contenido aromático, teniendo los iones fosfonio un mayor número de sustituyentes aromáticos que tienden a humedecer la arcilla mejor que aquellos con menos. Los cationes arilfosfonio también reducen la cantidad de agua intersticial residual que, tras la formación del nanocompuesto, pueden acelerar la degradación del polímero original mediante hidrólisis, etc. Además, la sustitución de los anillos aromáticos con funcionalidad apropiada puede mejorar la exfoliación de partículas de arcilla en la matriz de polímero original mediante interacciones polares, iónicas, covalentes, u otras.

35 En términos de la estructura general de la alcoxiamina catiónica, esa porción indicada por el segmento W-Z-C(R₁)(CH₂R₂) en la fórmula I puede ser cualquier combinación de W, Z, R₁ y R₂ descritos anteriormente. Normalmente, R₁ será metilo o H. La combinación de W y Z normalmente será CH₂-Φ-CH₂-OCO, CH₂-Φ, Φ-CH₂-OCO, o Φ, donde Φ representa fenileno. R₂ normalmente será un grupo alquilo terciario opcionalmente sustituido, y más normalmente un grupo alquilo terciario con un carbono de carbonilo o un carbono de fenilo unido al carbono terciario. Ejemplos no limitantes adecuados de R₂ incluyen C(CH₃)₂COOH y C(CH₃)₂C₆H₅.

40 Monómero vinílico

La polimerización de cualquier monómero vinílico puede efectuarse usando alcoxiaminas catiónicas ancladas para formar un polímero catiónicamente terminado, proporcionando el monómero la unidad de repetición V en la fórmula I. Ejemplos no limitantes de monómeros vinílicos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato tales como metacrilato de metilo, amidas acrílicas tales como acrilamida, amidas metacrílicas tales como metacrilamida, acrilonitrilo, estireno, estirenos sustituidos, acetato de vinilo, éteres de enol, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. También son adecuados estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, y monómeros según la fórmula II:



50 en la que R₅ es H, alquilo inferior o arilo; R₆ es H, alquilo inferior, arilo o perfluoroalquilo; y T es O, NH o S. Normalmente, la unidad de repetición del monómero vinílico V como se muestra en la fórmula I anterior para la alcoxiamina catiónica se elegirá para compatibilidad con el polímero en bloque, aunque no necesita ser el caso. Si la unidad de repetición V se elige para compatibilidad, puede ser una unidad de repetición que se encuentra en el polímero en bloque, o puede ser una que no se encuentra allí. Puede ser proporcionada por un único monómero, o por una mezcla de monómeros.

55 Diluyente catiónico

La arcilla modificada también puede incluir, además de la alcoxiamina catiónica, un diluyente catiónico. Un diluyente tal puede usarse para intercambiar alguna fracción de los de cationes de metal alcalino en la arcilla, aumentando así

el grado de intercalación, adaptando la funcionalidad superficial de las laminillas de la arcilla, hinchamiento y grado de exfoliación de laminillas. Diluyentes catiónicos adecuados incluyen cualquiera de una variedad de compuestos amonio o fosfonio que llevan grupos alquilo, arilo, arilalquilo, o alquilarilo, o combinaciones de estos, o materiales oligoméricos que contienen heteroátomos tales como oligo(oxialquilenos) o sus análogos poliméricos. En general, los diluyentes catiónicos pueden ser compuestos de fórmula Y-R₁, donde Y y R₁ son como se han definido anteriormente. Un diluyente catiónico adecuado es bromuro de esteariltrifenilfosfonio. Otros diluyentes catiónicos adecuados cubren un amplio intervalo, e incluyen cationes amonio o fosfonio cuaternario que tienen sustituyentes de arilo y/o alquilo, teniendo tales sustituyentes normalmente de uno a 20 átomos de carbono cada uno.

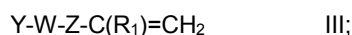
Polímero en bloque

Polímeros en bloque adecuados para mezclar con las arcillas modificadas de la presente solicitud para proporcionar nanocompuestos incluyen cualquiera que se use en la ciencia de los polímeros de material compuesto, por ejemplo termoplásticos, resinas de ingeniería, fluoropolímeros, y/o sus copolímeros al azar, alternos o en bloque. Ejemplos no limitantes adecuados incluyen poli(met)acrilatos, poliestirenos, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, sus copolímeros (de bloque), y fluoropolímeros tales como politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), etc. Poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) clorado y poliuretanos son otros ejemplos.

Preparación de arcillas modificadas

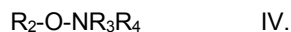
La modificación de la arcilla puede lograrse realizando las etapas de:

a) poner en contacto una arcilla con un compuesto catiónico insaturado según la fórmula III:



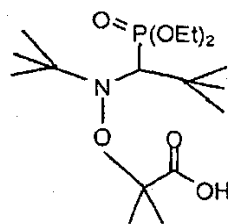
y a partir de aquí

b) poner en contacto la arcilla con una alcoxiamina según la fórmula IV:



Los grupos Y, W, Z, R₂, R₃ y R₄ son como se han definido anteriormente en relación con la alcoxiamina catiónica según la fórmula I.

En algunas realizaciones de la invención, la alcoxiamina IV es una que produce el radical nitróxido de *N-terc-butil-N*-[1-dietilfosfono-(2,2-dimetilpropilo)] (DEPN). Una clase particularmente eficaz de fuentes de nitróxido incluye compuestos tales como iBA-DEPN, mostrado a continuación, donde el radical DEPN está unido a un radical ácido isobutírico o un éster o amida del mismo. Si se usan ésteres o amidas, derivan preferentemente de alcoholes de alquilo inferior o aminas, respectivamente.



Esta fuente de nitróxido puede ser de uso particular en casos en los que se desee una baja temperatura de activación para el inicio de la polimerización, por ejemplo donde el monómero vinílico es un metacrilato, tal como metacrilato de metilo.

Hay un equilibrio dependiente de la temperatura entre una alcoxiamina y un par de radicales nitróxido/alquilo correspondiente, y así el compuesto según la fórmula IV es capaz de ser añadido por adición por radicales libres al doble enlace carbono-carbono de III para formar un aducto, concretamente una alcoxiamina catiónica. Este aducto es a su vez capaz de formar un par de radicales, y así puede usarse para iniciar la polimerización de un monómero vinílico. Esto puede proceder tan pronto como se forma la alcoxiamina catiónica, si la formación se realiza en presencia de un monómero vinílico. Si está presente una cantidad suficiente de monómero, la polimerización puede avanzar directamente al peso molecular deseado. Alternativamente, la formación puede realizarse en presencia de una cantidad más pequeña de monómero, favoreciendo así la formación de alcoxiaminas catiónicas que incorporan solo una o algunas unidades de monómero, y la arcilla modificada así preparada puede almacenarse hasta que esté lista para la adición y polimerización de monómero adicional. Como una tercera alternativa, ningún monómero en absoluto puede estar presente cuando la alcoxiamina catiónica se forma, y el monómero puede añadirse después, momento en el que puede empezar la polimerización. En todos estos casos, alguna fracción de las cadenas de polímero se inician por el aducto de alcoxiamina catiónica, de forma que un extremo de la cadena de polímero resultante posea un grupo catiónico derivado del compuesto catiónico insaturado de fórmula III. El grado de

funcionalización superficial se determina frecuentemente al menos parcialmente por la eficiencia de inicio de la alcoxiamina catiónica y por la capacidad de polimerización de (co)monómeros o reactividad, pero otros factores también pueden contribuir a la eficiencia del inicio global de las alcoxiaminas catiónicas así intercaladas. Las propiedades del material compuesto mejoradas normalmente se logran de esta forma. Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna o explicación, se cree que esta mejora es el resultado al menos parcialmente de la unión de cadenas de polímero a la arcilla, produciendo una asociación más fuerte entre el polímero y la arcilla.

Las etapas de a). poner en contacto la arcilla con un monómero catiónico y b). ponerlo en contacto con la alcoxiamina se realizan una después de la otra, según la invención. Si se añade un monómero libre, puede hacerse en cualquier momento. Las etapas a) y b) pueden ambas realizarse en ausencia de monómero vinílico, o en presencia del mismo. También puede estar presente un disolvente durante la preparación de la arcilla modificada.

En algunas realizaciones de la invención, la arcilla se pone en contacto y se intercala con un aducto preformado de un compuesto catiónico insaturado y una alcoxiamina, intercalando así la arcilla con una alcoxiamina catiónica. Según la invención, la arcilla se pondrá primero en contacto y así se intercalará con el compuesto catiónico insaturado para proporcionar una arcilla a la que se une un sitio insaturado, la alcoxiamina se añadirá entonces para convertir el sitio insaturado intercalado unido a una alcoxiamina catiónica unida, y el monómero libre se añadirá entonces para formar el polímero. En algunas situaciones, este último enfoque escalonado para preparar la alcoxiamina catiónica *in situ* en contacto con la arcilla puede proporcionar la ventaja de que los grupos alcoxiamina catiónicos pueden, en virtud de ser anclados a la arcilla, inmovilizarse y, por tanto, estabilizarse contra la descomposición o desproporción. Esto puede mejorar el rendimiento de especies activas presentes para iniciar la polimerización del monómero vinílico, produciendo una mayor proporción de cadenas de polímero que se une a la superficie de la arcilla, y puede ser de particular beneficio en casos en los que se usan monómeros de metacrilato. El aumentar la cantidad de unión normalmente produce mejoras en las propiedades del nanocompuesto. En algunas realizaciones de la invención, la polimerización puede ser ayudada usando iniciadores de radicales típicos junto con las alcoxiaminas catiónicas unidas.

Preparación de nanocompuestos

Pueden prepararse nanocompuestos polimerizando directamente cualquiera de los monómeros vinílicos descritos anteriormente en presencia de una arcilla preactivada. Un material compuesto de arcilla/polímero tal puede a su vez mezclarse con un polímero en bloque, copolímero (al azar, alternante o en bloque) o mezcla de homopolímeros de diferente identidad y propiedades físicas tales como peso molecular. El polímero en bloque puede o puede no ser de la misma composición que el preparado durante la polimerización iniciada por la alcoxiamina catiónica. La mezcla puede realizarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, que incluye como ejemplos no limitantes procesamiento del fundido tal como por extrusión en doble husillo, o colada en disolución. El % en peso de carga de arcilla (calculada sin el modificador) en los nanocompuestos puede variar a lo largo de un amplio intervalo, y dependerá, entre otras cosas, del tipo de arcilla, la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, la composición de la alcoxiamina catiónica y modificadores de diluyente, el tipo y la composición de polímero en el que se dispersa la arcilla, y la aplicación para la que se usará el nanocompuesto resultante. Normalmente, la carga de arcilla estará entre el 0,1 y el 75 % en peso, más normalmente entre el 1 y el 45 % en peso.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

La Tabla 1 muestra los datos del análisis termogravimétrico (TGA) y de difracción de rayos X (XRD) que se obtuvieron para arcillas de montmorillonita (MMT) intercaladas con diversos cationes. La muestra 1 fue arcilla MMT de pristina sin modificar. Los datos de XRD, dados en angstroms (Å), es la distancia *d*, es decir, la separación *d*, entre las laminillas o capas de arcilla individuales. Un número más alto indica elevada intercalación y separación de las laminillas de arcilla.

Tabla 1

Degradación térmica de arcillas de montmorillonita de cationes intercambiados a 800 °C

Muestra	Catión intercambiado	% de residuo (aire/N ₂)	% de pérdida de masa (aire/N ₂)	XRD
1	Ninguno	86,6/85,9	13,4/14,1	12,43
2	Bu ₄ N ⁺	86,6/86,1	13,4/13,9	12,98
3	BU ₄ P ⁺	82,5/79,4	17,5/20,6	9,88
4	Ph ₃ P ⁺ (Bu)*	68,9/66,9	31,1/33,1	19,31
5	Ph ₃ P ⁺ (Ph)*	68,8/69,3	31,2/30,7	18,32

Degradación térmica de arcillas de montmorillonita de cationes intercambiados a 800 °C

Muestra	Catión intercambiado	% de residuo (aire/N ₂)	% de pérdida de masa (aire/N ₂)	XRD
6	Ph ₃ P ⁺ (Bz)*	70,7/71,8	29,5/28,2	17,54

* Bu es butilo, Ph es fenilo y Bz es bencilo. Las Muestras 2-6 tuvieron el 75 % de cationes intercambiados, basado en 146 meq/100 g de arcilla calculados.

Como puede apreciarse de la Tabla 1, cationes fosfonio que llevan al menos tres grupos fenilo fueron particularmente eficaces en intercalarse en la arcilla, como se indica por números más altos de separación d.

La Tabla 2 muestra los resultados de los experimentos de degradación térmica que se realizaron en arcillas que se intercalaron con los equivalentes molares indicados de Ph₃P⁺(Ph), con respecto a 146 meq/g de arcilla calculados.

5

Tabla 2**Degradación térmica de arcillas de montmorillonita sustituidas con Ph₃P⁺ (Ph) frente a la temperatura**

Muestra	Equivalentes	% de residuo (100 °C)	% de residuo (200 °C)	% de residuo (800 °C)	XRD
1	0,0	91,5 (8,5)	91,1 (8,9)	86,6 (13,4)	12,43
2	0,5	95,4 (4,6)	94,9 (5,1)	73,1 (26,8)	17,93
3	1,0	97,2 (2,8)	96,5 (3,5)	68,8 (31,2)	18,32
4	2,0				18,18
5	3,0				18,22

Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican que los modificadores de fosfonio que contienen arilo fueron particularmente eficaces en la intercalación, ya que no se observó aumento de la separación d adicional por encima de 1 equivalente molar de cationes fosfonio con respecto a cationes inorgánicos intercambiados, y que tales arcillas modificadas fueron significativamente menos higroscópicas que las arcillas no intercaladas, como se demuestra por la disminución de la pérdida de masa por debajo de 100 °C al aumentar el porcentaje en peso de catión fosfonio intercalado.

10

Normalmente, los cationes fosfonio también poseen una tendencia más alta para la intercalación que sus análogos de amonio, como se observa por los datos de XRD en las Tablas 1 y 2, donde números más altos indican intercalación más alta y mayores posibilidades de exfoliación de las capas de arcilla para una longitud de cadena de carbono equivalente, o para un contenido de átomos total equivalente.

15

Los modificadores catiónicos sustituidos con perarilo, por ejemplo perfenilo, especialmente los compuestos de fosfonio, poseen una alta tendencia para la intercalación en las galerías intersticiales del filosilicato (arcilla) (Tabla 1, datos de XRD), además de buena estabilidad térmica. Datos seleccionados de la Tabla 1 se representan en la FIG. 3. Como se observa aquí, la incorporación de modificadores de onio fenilados también redujo significativamente la captación de agua por las arcillas modificadas, como se indica por los valores de % de residuo más altos (es decir, cantidades más bajas de agua perdidas durante el calentamiento) a temperaturas de 200 °C o menos. Los cationes onio sustituidos con alquilo (amonio), más comúnmente recomendados en la materia, son más higroscópicos. Esto puede ser debido a su densidad de carga más alta, pero en cualquier caso se informa por algunos colaboradores que es menos deseable que los materiales de matriz de polímero posean grupos sensibles al agua tales como ésteres o amidas. Los cationes amonio también sufren normalmente procesos degradativos (por ejemplo, eliminación de Hoffman) a elevadas temperaturas de procesamiento. Procesos degradativos análogos para producir productos secundarios perjudiciales no se producen con modificadores sustituidos de aril, alquil o arilalquilfosfonio. Los datos de la Fig. 3 también indican que la intercalación de modificadores catiónicos de fosfonio que contienen arilo parecen favorecer la exclusión de agua fisioadsorbida traza, en vista de la pérdida en % en peso más baja (debido a contenido más bajo de agua) a bajas temperaturas (por ejemplo, 100-200 °C) con carga de modificador creciente.

20

25

30

Similarmente, como se muestra en la FIG. 2, las arcillas MMT modificadas con fosfonio tuvieron elevada estabilidad térmica cuando contuvieron sustituyentes arilo (trazado B) frente a alquilo (trazado A). Por ejemplo, el trazado B (tetrafenilo) muestra una aparente aparición de descomposición >375 °C, mientras que el trazado A (tetrabutilo) muestra una significativa descomposición a aproximadamente 300 °C. Por tanto, la sustitución de arilo parece favorecer o facilitar la intercalación de catión fosfonio orgánico en comparación con la sustitución de alquilo, como se indica por la pérdida de masa más pequeña a bajas temperaturas para el tetrafenil-fosfonio.

35

La FIG. 4 muestra los análisis de RMN ³¹P en estado sólido del catión 2, [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio, en forma de su sal de bromuro (Muestra 177-1), y de una arcilla de MMT intercalada con el Catión 2 (Muestra 177-2).

En la Muestra 177-2, la arcilla MMT se intercambi6 el 100 % con el cati6n [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio solo (no se us6 ning6n otro cati6n fosfonio). Los recuadros en la FIG. 4 para cada muestra revelan una conservaci6n del desplazamiento qu6mico para el cati6n fosfonio independientemente del contra-an6n, ya sea bromuro (177-1) o un polian6n tal como la arcilla MMT (177-2), despu6s de emplear los procedimientos de intercambio cati6nico acuoso descritos.

Ejemplo 2

Se intercal6 arcilla Montmorillonite PGV (Muestra 1) con una mezcla de relaci6n molar 1:1 de los cationes esteariltrifenilfosfonio (Cati6n 1 de diluyente) y [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio (Cati6n 2 insaturado), proporcionados como las sales de bromuro, para formar arcillas precursoras modificadas con fosfonio (Muestras 2 y 4). Se intercambiaron un total del 75 % - 100 % de los cationes inorg6nicos intercalados con la composici6n de cati6n fosfonio. Las arcillas precursoras se trataron entonces con iBA-DEPN para formar arcillas preactivadas (Muestras 3 y 5). Se realizaron los an6lisis de XRD y TGA de estas muestras, dando los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Caracterizaci6n f6sica y t6rmica de arcillas intercaladas de fosfonio - MMT

Muestra	Arcilla	% de intercambio 1 de cati6n	Cationes intercambiados	Modo	Separaci6n d de XRD (Å)	% en peso de TGA ² Org ^{Exp}	% en peso de TGA Org-teor6a
1	MMT - PGV	0	NA	Arcilla virgen	12,43	13,4	-----
2	MMT - PGV	75	1 + 2	Precursor ³	18,30	31,5	34,8
3	MMT - PGV	75	1 + 2	Preactivadas	32,51, 18,43	40,1	40,3 ⁴
4	MMT - PGV	100	1 + 2	Precursor	18,55	39,37	42,20
5	MMT - PGV	100	1 + 2	Preactivadas	43,51, 18,91	51,86	50,43

Nota:

- Basado en la capacidad de intercambio cati6nico te6rico de 147 meq/100 g para la arcilla Montmorillonite PGV, disponible de Nanocor de Arlington Heights, IL.
- An6lisis de TGA escalonado a 10 °C/min desde ambiente hasta 800 °C en N₂.
- La arcilla se intercal6 con los cationes fosfonio **1** y **2**, pero no reaccion6 con iBA-DEPN.
- Se supone reacci6n cuantitativa de iBA-DEPN con el cati6n **2** fosfonio.

Los resultados en la Tabla 3 indican intercalaci6n significativa de la mezcla de los dos cationes fosfonio para la arcilla modificada con fosfonio precursora como se demuestra por una separaci6n d significativamente mayor. Por tanto, se observa que una porci6n significativa de la arcilla modificada es org6nica, que indica una alta eficiencia de carga para los cationes fosfonio como se muestra en la FIG. 2C. Se observa aumento de la separaci6n d adicional tras la reacci6n, o tras la preactivaci6n de la arcilla precursora con el iniciador de alcoxiamina, con un aumento adicional correspondiente en el porcentaje en peso de componente org6nico en la arcilla modificada con fosfonio preactivada como se muestra en la FIG. 2D.

Tabla 4: Caracterizaci6n t6rmica detallada de la arcilla MMT completamente intercalada

Muestra ¹	% en peso de H ₂ O ²	% en peso de org6nico			% en peso de inorg6nico		
		Exp. ³	Teor6a ⁴	% de concordancia ⁵	Exp. 3	Teor6a ⁴	% de concordancia ⁵
4 Precursor	1,14	39,37	42,40	93,3	60,63	57,80	95,1
5 Preactivada	0,43	51,86	50,43	97,2	48,14	49,57	97,1

Nota:

1. Las muestras 4 - 5 se toman de la Tabla 3 anterior.
2. Asignado como pérdida de masa a temperaturas $T < 100$ °C como se muestra en las Figuras 2C - 2D de TGA.
3. Determinado por TGA y luego corregido para el % en peso de pérdida de H_2O .
4. Calculado para una arcilla MMT PGV de Nanocor del 100 % de cationes intercambiados con una mezcla 50:50 de cationes **1 + 2** fosfonio.
5. Diferencia entre valores de Teoría y Experimentales respectivos y es sinónimo del % de rendimiento.

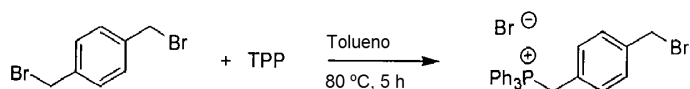
Los resultados en la Tabla 4 muestran un alto grado de concordancia entre la teoría y el experimento para tanto las arcillas modificadas con fosfonio precursoras como preactivadas que tienen el 100 % de cationes intercambiados. No sorprendentemente, la arcilla precursora (Muestra 4) contiene un nivel ligeramente más alto de agua fisioadsorbida, ya que es el producto aislado después del intercambio catiónico en una suspensión basada en acuosa de la arcilla MMT original como se recibió del proveedor, Nanocor. El mayor contenido de hidrocarburo de la arcilla MMT modificada con fosfonio preactivada con respecto al material intercalado con monómero precursor puede explicar este nivel más bajo de agua fisioadsorbida.

Ejemplo 3 – Síntesis de cationes fosfonio

Síntesis de bromuro de esteariltrifenilfosfonio: Cation 1

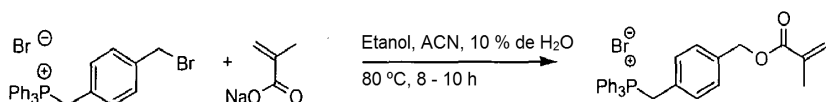
- 10 Se dispusieron en un matraz de 4 bocas de un litro 191,0 gramos (728,8 mmoles) de trifenilfosfina (TPP) y 166,7 gramos (500,0 mmoles) de bromuro de estearilo. Entonces se unieron un condensador de reflujo, una entrada de gas, un tapón de goma, un termómetro y su adaptador, y un agitador mecánico superior. El montaje de reactor se lavó con nitrógeno durante 15 minutos y entonces el matraz se cargó con 170 ml de tolueno anhidro. La disolución se desgasificó durante 5 minutos mientras se agitaba suavemente. La mezcla se calentó entonces a 110 °C durante 72 horas, durante las cuales precipitó un sólido cristalino blanco. Se aisló el sólido cristalino blanco, se lavó con dietil éter (2 x 100 ml) y se secó a vacío durante la noche. Los análisis de RMN 1H y ^{31}P del material purificado estuvieron de acuerdo con el producto deseado. RMN 1H ($CDCl_3$): $\delta = 7,725 - 7,507$ ppm (cm, 15), 3,467 ppm (m, 2H), 1,399 ppm (bdt, 2H), 1,021 ppm (s, 24H), 0,969 ppm (s, 4H), 0,634 ppm (bt, 3H). RMN C13C ($CDCl_3$): 134,778 ppm (d, JC-P = 13,5 Hz), 133,275 ppm (d, JC-P = 39,9 Hz), 130,243 ppm (d, JC-P = 50,7 Hz), 117,878 (d, JC-P = 341,4 Hz), 31,532 ppm (s), 29,309 - 28,383 ppm (cm), 22,302 ppm (s), 13,783 ppm (s). RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = 24,323$ ppm.

Síntesis de bromuro de [4-(bromometil)encil]trifenilfosfonio



- 25 Se dispusieron en una matraz de 4 bocas de un litro 124,7 gramos (475,4 mmoles) de TPP y 124,6 gramos (472 mmoles) de α,α' -dibromo-p-xileno. Entonces se unieron un condensador de reflujo, una entrada de gas, un tapón de goma, un termómetro y su adaptador, y un agitador mecánico superior. El montaje de reactor se lavó con nitrógeno durante 15 minutos y entonces el matraz se cargó con 600 ml de tolueno anhidro. La disolución se desgasificó durante 5 minutos mientras se agitaba suavemente. La mezcla se calentó entonces a 60-80 °C durante 5 horas, durante las cuales precipitó un sólido cristalino blanco. Después de 5 horas de calentamiento, la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se filtró por succión a través de un embudo con frita de vidrio. El sólido cristalino blanco se aisló, se lavó con pentano y se secó a vacío durante la noche. Los análisis de RMN 1H y ^{31}P del material purificado estuvieron de acuerdo con el producto deseado. RMN 1H ($CDCl_3$): $\delta = 7,865 - 7,515$ ppm (cm, 15H), 7,095 ppm (bs, 4H), 5,429 ppm (d, 2H, JH-P = 14,4 Hz), 4,343 ppm (d, 2H, JH-P = 1,6 Hz). RMN ^{31}P ($CDCl_3$): $\delta = 23,795$ ppm.

Síntesis de bromuro de [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio: Cation 2



- 35 Se dispusieron bromuro de [4-(bromometil)encil]trifenilfosfonio (100 g, 190,0 mmoles), metacrilato de sodio (20,53 g, 190,0 mmoles) y 4-(metoxi)fenol MEHQ (50 mg, 0,42 mmoles) en un reactor de 3 bocas de 1 litro. El reactor cargado se ajustó con un condensador de reflujo, un agitador mecánico superior y su adaptador, y un termómetro y su adaptador y una entrada de gas, ambos en un adaptador Claisen. El reactor ensamblado se lavó con una purga de gas nitrógeno durante 15 minutos y luego se cargó con etanol (250 ml), acetonitrilo (200 ml) y H_2O (50 ml). La mezcla resultante se agitó y el reactor se calentó a 80 °C durante 8 horas. Cuando la reacción estuvo completa (RMN ^{31}P), el disolvente se eliminó a presión reducida mediante evaporación rotatoria. Al sólido obtenido

se añadió etanol, seguido de evaporación a presión reducida para eliminar azeotrópicamente cualquier agua residual. El sólido se secó durante 24 horas a alto vacío y luego se suspendió en diclorometano con el fin de precipitar NaBr inorgánico, que se eliminó por filtración. La disolución de CH₂Cl₂ se secó entonces sobre MgSO₄ anhidro, se filtró para eliminar todos los insolubles, y entonces el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotatorio dando un material sólido blanco. Los análisis de RMN ¹H y ³¹P del material purificado estuvieron de acuerdo con el producto deseado. RMN ¹H (CDCl₃): δ = 7,720 - 7,452 ppm (cm, 15H), 7,064 - 6,990 ppm (cm, 4H), 6,025 ppm (bs, 1H), 5,505 - 5,494 ppm (t, 1H), 5,296 ppm (d, 2H, JH-P = 14,4 Hz), 4,999 ppm (d, 2H, JH-P = 1,8 Hz), 1,846 ppm (d, 3H, JH-P = 0,9 Hz), 1,985 ppm (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃): δ = 166,750 ppm (s, carbonilo), aromático: 135,955 ppm (d, JC-P = 144,0 Hz), 134,862 ppm (s), 134,474 (d, JC-P = 39,9 Hz), 131,420 ppm (d, JC-P = 21,3 Hz), 129,966 ppm (d, JC-P = 50,7 Hz), 126,840 ppm (d, JC-P = 32,1 Hz), 126,765 ppm (d, JC-P = 557,4 Hz), 117,290 ppm (d, JC-P = 341,4 Hz), alquilo: 65,322 ppm (s, -CH₂-), 30,094 ppm (d, -CH₂-, JC-P = 183,9 Hz), 18,067 ppm (s, -CH₃). RMN ³¹P: δ = 23,331 ppm. Análisis elemental C₃₀H₂₈PO₂Br (531,234) Calculado: Br: 15,04 %, hallado: Br: 14,79 %.

Ejemplo 4 - Procedimiento de intercambio catiónico

15 75 % de intercambio catiónico - Intercalación de catión fosfonio - Arcilla MMT

Se preparó el producto del título, que tiene el 75 % de sus cationes inorgánicos intercambiados con una relación molar 1:1 de cationes de fosfonio activos con respecto a de diluyente, del siguiente modo. Se ajustó un matraz de 4 bocas de 3 litros con un agitador mecánico superior y su adaptador, un termómetro y su adaptador, y un embudo de adición de 125 ml, y una entrada de gas. Entonces se cargaron 50 gramos de arcilla montmorillonita (calidad PGV, 146 meq/100 g de arcilla), seguido de 470 ml de H₂O desionizada. La rápida agitación mecánica garantizó la homogeneidad mientras que se calentaba la suspensión a 80 °C usando una manta calefactora. En un matraz redondo de 250 ml, se disolvieron 14,21 g (26,75 mmoles) de bromuro de [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio (531,42 g/mol) y 10,67 g (26,75 mmoles) de bromuro de esteariltrifenilfosfonio (399,3 g/mol) en 70 ml de H₂O desionizada y 70 ml de etanol, seguido de calentamiento para completar la disolución. Entonces se dispuso la disolución de sal de fosfonio en el embudo de adición y se añadió lentamente a la suspensión de arcilla agitada. (Nota: Debido a un significativo hinchamiento de la arcilla tras la adición de la disolución de sal, en algunos casos puede requerirse más agua para mejorar la agitación.) Después de agitar durante 3 horas a 80 °C, la disolución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente durante 1 hora. Entonces se centrifugó la suspensión de arcilla orgánicamente modificada resultante (50000 rpm durante 15 min). El agua se decantó y la arcilla modificada se dispuso en un matraz Erlenmeyer de 3 l con 400 ml de agua caliente y se agitó otra vez durante 1 hora a 80 °C. La mezcla se centrifugó otra vez (80000 rpm durante 45 min), y se decantó otra vez el H₂O. El residuo se secó al aire durante la noche, se molió dando un polvo granulado, y entonces se dispuso en una estufa de vacío a 60 °C durante 48 horas dando 54,0 gramos de arcilla MMT orgánicamente modificada secada. Los análisis por TGA, XRD y RMN ³¹P en estado sólido estuvieron de acuerdo con el producto deseado.

35 100 % de intercambio catiónico - Monómero polimerizable y catión de diluyente - Arcilla MMT

Se preparó el producto del título como se ha descrito anteriormente, excepto que se disolvieron 19,39 g (36,5 mmoles) de bromuro de [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio (531,42 g/mol) y 14,56 g (36,5 mmoles) de bromuro de esteariltrifenilfosfonio (399,3 g/mol) en 100 ml de H₂O desionizada y 100 ml de etanol.

Ejemplo 5 - Preactivación de alcoxiamina de arcillas orgánicamente modificadas

40 75 % de MMT intercambiada - Preactivación de iBA-DEPN

En un matraz de 3 bocas de 250 ml se dispusieron 6 gramos de arcilla MMT modificada con fosfonio (75 % de cationes intercambiados, 36,0 mmoles de Catión 2/100 g de arcilla; 2,16 mmoles de cationes [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio] y 2,16 mmoles de esteariltrifenilfosfonio) y 0,4 gramos (1,05 mmoles, 381,19 g/mol) de la alcoxiamina iBA-DEPN. Se añadieron un condensador de reflujo, entrada de gas, termómetro y su adaptador, y una barra de agitación recubierta de teflón y el reactor cerrado se lavó con gas nitrógeno durante 15 minutos. La arcilla modificada y la alcoxiamina iBA-DEPN se suspendieron entonces en 100 ml de acetato de metilo durante la noche, seguido de calentamiento a 60 °C durante 5 horas. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente, el disolvente se eliminó por un evaporador rotatorio. El producto preactivado en bruto se aclaró con 2 x 50 ml de dietil éter, se filtró a través de un embudo con frita de vidrio, y entonces se secó a vacío durante la noche. La evaporación de disolvente del filtrado de dietil éter no reveló alcoxiamina sin reaccionar. El análisis de TGA de la arcilla modificada con fosfonio aislada secada mostró pérdida de peso a temperaturas más altas de un modo de acuerdo con la presencia de una cantidad significativa de alcoxiamina catiónica. Véase la Tabla 4 para un análisis detallado de la pérdida de peso.

100 % de MMT intercambiada - Preactivación de iBA-DEPN

55 En un matraz de 3 bocas de 500 ml se dispusieron 40 gramos de arcilla MMT modificada con fosfonio (100 % de cationes intercambiados, 43,5 mmoles de Catión 2/100 g de arcilla; 17,4 mmoles de cationes [4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio] y 17,4 mmoles de esteariltrifenilfosfonio). El análisis de TGA de la arcilla modificada con fosfonio se muestra en la FIG. 2C. Entonces se suspendieron la arcilla modificada y 14,63 gramos

(38,4 mmoles, 381,19 g/mol) de alcoxiamina iBA-DEPN en 250 ml de acetato de metilo durante la noche, seguido de calentamiento a 60 °C durante 5 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, y la arcilla modificada se purificó y aisló como antes. El análisis de TGA de la arcilla modificada secada, mostrado en el trazado D de la Fig. 2, soporta la preactivación de monómero intercalado, como se indica por la gran cantidad de masa (aproximadamente el 50 % del total, frente a aproximadamente el 40 % en el trazado C) perdida tras el calentamiento a 800 °C. El trazado D también muestra un nuevo pico a aproximadamente 300 °C, de acuerdo con la formación de aducto de iBA-DEPN sobre el grupo 4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio anclado para formar una alcoxiamina catiónica anclada.

Ejemplo 6

10 Se prepararon nanocompuestos que contienen arcilla modificada y polimetacrilato de metilo (PMMA) y se evaluaron del siguiente modo, con los resultados mostrados a continuación en la Tabla 5.

Se hinchó la cantidad indicada de arcilla modificada con fosfonio en metacrilato de metilo (MMA) que contenía un agente de transferencia de cadenas, un iniciador de radicales libre de peróxido convencional y un potenciador de la viscosidad de PMMA de MW alto. La arcilla había sido tratada con una mezcla de relación molar 1:1 de la sal de fosfonio insaturada [bromuro de 4-(metacrilmetil)encil]trifenilfosfonio (Cación 2 insaturado) y esteariltrifenilfosfonio (Cación 1 de diluyente). El % en peso de las cargas de arcilla en las mezclas de reacción se muestra en la Tabla 5. A menos que se indique lo contrario más adelante, la polimerización se efectuó calentando la suspensión que contenía MMA y arcilla preactivada secuencialmente a 40 °C con un mantenimiento de 16 horas, a 60 °C con un mantenimiento de 16 horas, a 80 °C con un mantenimiento de 2 horas, y a 125 °C con un mantenimiento de 3 horas.

20 Ejemplo 7 - Polimerización en bloque usando iniciador de radicales no de nitróxido

Se cargó un frasco de 40 onzas (1,13 kg) con metacrilato de metilo (73,1 g, 730 mmoles), la arcilla modificada con fosfonio mostrada como la muestra 2 en la Tabla 3 (1,88 g) y 14 g de PMMA de peso molecular alto en forma de pella (V920, disponible de Arkema Inc. de Philadelphia, PA). El frasco que contenía la suspensión se agitó entonces mecánicamente durante la noche para efectuar la dispersión total de la arcilla modificada con fosfonio y la disolución del PMMA en el monómero. El frasco se agitó, se añadieron un agente de transferencia de cadenas y un iniciador de radicales libres adecuado, y el frasco se agitó otra vez durante 30 minutos adicionales. La mezcla resultante se dispuso entonces en un recipiente de reacción adecuado y se calentó usando un intervalo de temperatura entre 60 °C y 120 °C con el fin de lograr la conversión de más del 90 % del MMA en PMMA. El producto (muestra 2 de la Tabla 5) mostró elevada T_g y elevado módulo en comparación con la muestra 1, PMMA puro.

30 Ejemplo 8 - Polimerización en bloque usando arcilla preactivada con alcoxiamina

Los procedimientos para la polimerización en bloque usando iniciadores tales como iBA-DEPN fueron similares a las reacciones iniciadas por radicales no de nitróxido descritas en relación con el Ejemplo 7, excepto que la alcoxiamina se añadió en forma de su aducto suspendiendo una arcilla MMT-PGV preactivada tal como se describe en el Ejemplo 5 en metacrilato de metilo. Como se detalló más adelante en la Tabla 5, la muestra 4 usó la arcilla modificada con iBA-DEPN sin un iniciador de radicales convencional, mientras que la muestra 6 usó ambos. El frasco que contenía la suspensión se agitó entonces mecánicamente durante la noche para efectuar la dispersión total de la arcilla modificada con fosfonio y la disolución de PMMA en el monómero. Después de agitar, se añadió un agente de transferencia de cadenas, seguido de agitación durante 30 minutos adicionales. La temperatura en la estufa de calentamiento se mantuvo a 40 °C durante 16-18 horas. El producto viscoso o sólido, que contenía algo de metacrilato de metilo sin reaccionar, se suspendió en 100-150 ml de tolueno y luego se añadió gota a gota a hexanos rápidamente agitados (900 ml). El nanocompuesto de arcilla modificada con fosfonio/PMMA precipitado se recogió entonces en un embudo con frita de vidrio mediante filtración a vacío, se aclaró con 100 ml de hexanos, y luego se dispuso a alto vacío durante 24 h para secarse más.

Después de la polimerización, cada una de las muestras se trituró criogénicamente dando un sólido granulado y entonces se procesó fundido a 260 °C durante 10 min en una mezcladora de fundido de doble husillo a 100 rpm bajo una atmósfera de N_2 . Los nanocompuestos resultantes que contenían arcilla de montmorillonita y PMMA se evaluaron del siguiente modo. La temperatura de descomposición pico (T_{pd}) se determinó por análisis de TGA, usando 10 °C/min de rampa desde ambiente hasta 800 °C bajo N_2 . Se hicieron ciclos de series de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de -50 a 150 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Se realizó la prueba de análisis mecánico-dinámico a una frecuencia de 1 Hz, una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto, y a valores de deformación que oscilaban del 0,03 al 0,3 %. Todas las pruebas se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno, determinándose los resultados del módulo elástico G' (MPa) a 25 °C. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 - Caracterización térmica de nanocompuestos de arcilla modificada con fosfonio/PMMA preparados por polimerización en bloque (sin optimizar)

Muestra	% en peso de arcilla	Cationes	Modo de inicio	Rendimiento de PMMA	T _{pd} °C	T _g °C	G' (MPa) 25 °C
Radical libre convencional							
1	Ninguno	Ninguno	Ninguno: se usó PMMA comprado	NA	375	106,0	1550
2 ¹	5,0 - MMT PGV	1 + 2	Radical convencional, no alcoxiamina	90 %	376	114,8	1730
Radical libre vivo							
3	Ninguno	Ninguno	iBA-DEPN	95 %	285,380 ³	110,3	1540
4 ¹	5,0 - MMT PGV	1 + 2	Pre-activada ^{4,5}	60 %	379,7	109,3	1780
5 ¹	5,0 - MMT PGV	1 + 2	Post-Activada ^{5,6}	56 %	286, 381	110,2	1730
6 ²	5,0 - MMT-PGV	1 + 2	Combinación ^{4,7}	95 %	380,8	108,3	1680

Nota:

1. La arcilla tuvo el 75 % de cationes intercambiados con los cationes fosfonio indicados. Condiciones de la temperatura de polimerización como en el Ejemplo 6, pero sin 40 °C de mantenimiento.
2. La arcilla tuvo el 100 % de cationes intercambiados con los cationes fosfonio indicados.
3. El trazado de TGA bimodal está de acuerdo con PMMA de MW más bajo como se muestra en el trazado de GPC bimodal en tetrahidrofurano a 25 °C.
4. Se hizo reaccionar previamente arcilla que contenía cationes fosfonio **1** de diluyente y **2** insaturados en iBA-DEPN y se purificó antes ser hinchada con MMA y se polimerizó en bloque (sin disolvente).
5. No se añadió iniciador de radicales convencional. Sin embargo, se añadió un agente de transferencia de cadenas.
6. Se añadió iBA-DEPN simultáneamente con el agente de transferencia de cadenas y el PMMA de MW más alto.
7. Se añadieron iniciador de radicales convencional, agente de transferencia de cadenas y 10 % en peso de PMMA de MW alto a arcilla preactivada hinchada con MMA.

5 Los resultados mostrados en la Tabla 5 demuestran que se lograron altos rendimientos de la conversión de monómero para formar nanocompuestos según la invención, y que se potenciaron las propiedades térmicas y mecánicas. Se informa en la bibliografía de polímeros que la temperatura de transición vítrea (T_g) de PMMA es 105 °C, y así estos resultados indican que se obtuvo el potenciamiento de las propiedades térmicas. Valores de G' más altos indican polímero de peso molecular más alto, conversión de monómeros más alta y/o unión más fuerte del polímero a la arcilla.

10 Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que las reivindicaciones adjuntas se limiten a los detalles mostrados. Más bien, se espera que aquellos expertos en la materia puedan hacer diversas modificaciones en estos detalles, modificaciones que pueden todavía estar dentro del espíritu y alcance de la materia reivindicada y se pretende que estas reivindicaciones se interpreten por consiguiente.

15

REIVINDICACIONES

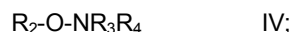
1. Un método de preparación de una arcilla modificada, comprendiendo el método:

a) poner en contacto una arcilla con un compuesto según la fórmula III:



5 y a partir de aquí

b) poner en contacto la arcilla con una alcoxiamina según la fórmula IV:



10 en la que Y es un resto de amonio cuaternario heterocíclico, $^+NX_1X_2X_3$ o $^+PX_1X_2X_3$, en los que X_1 , X_2 y X_3 son cada uno individualmente H o un grupo C1-C20 seleccionado del grupo que consiste en alquilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, y cualquiera de éstos sustituido con uno o más de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo; W es un enlace directo o un grupo espaciador de alquilo, arilo, arilalquilo o alquilarilo C1-C20; Z está seleccionado de O, NH, O-CO, NH-CO y fenileno; R_1 y R_2 son como se definen para X_1 , X_2 y X_3 ; y R_3 y R_4 se seleccionan cada uno individualmente de alquilo C1-C10 o juntos forman parte de un anillo de piperidina o pirrolidina sin
15 sustituir o sustituido con alquilo, a condición de que al menos uno de R_3 y R_4 esté sustituido en el carbono alfa con respecto al N con $PO(OR_7)_2$, en el que cada R_7 se selecciona individualmente del grupo que consiste en H, alquilo inferior, arilo, arilalquilo y alquilarilo.

2. El método de la reivindicación 1 en el que las etapas a) y b) se realizan ambas en ausencia de monómero vinílico.

3. El método de la reivindicación 1, en el que Y es $^+PX_1X_2X_3$.

20 4. El método de la reivindicación 1, en el que X_1 , X_2 y X_3 son cada uno individualmente arilo C5-C10, heteroarilo C5-C10, o alquilo inferior sustituido con arilo C5-C10 o heteroarilo C5-C10.

5. El método de la reivindicación 1, en el que cada uno de X_1 , X_2 y X_3 es fenilo.

6. El método de la reivindicación 1, en el que W es $C_6H_4-CH_2$ y Z es O-CO.

7. El método de la reivindicación 1, en el que R_1 es metilo.

25 8. El método de la reivindicación 1, en el que R_2 es $C(R_8)_2-COOH$ o $C(R_8)_2-COO-(alquilo inferior)$ en el que R_8 es H o un grupo alquilo inferior.

9. El método de la reivindicación 1, en el que R_3 es terc-butilo y R_4 es $CH(terc-butil)PO(OEt)_2$.

10. El método de la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto la arcilla con un compuesto Y- R_1 , en el que Y y R_1 son como se definen en la reivindicación 1.

11. El método de la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto la arcilla con un monómero vinílico.

30 12. El método de la reivindicación 11, en el que el monómero vinílico es estireno.

13. El método de la reivindicación 11, en el que el monómero vinílico está seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, y ésteres y amidas de éstos.

FIG. 1A

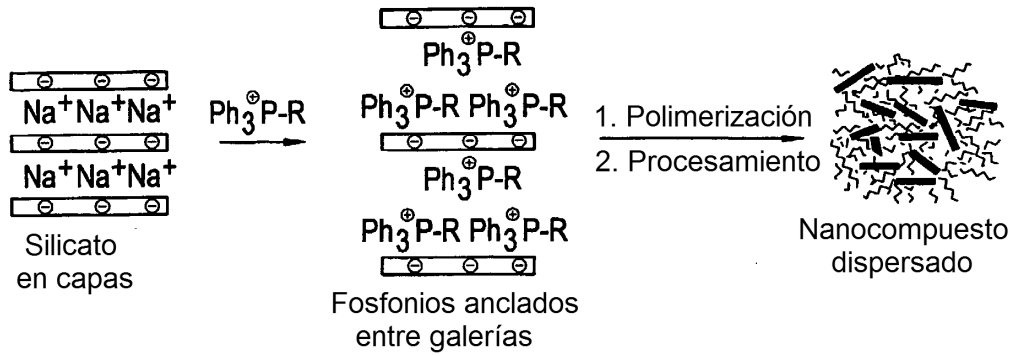


FIG. 1B

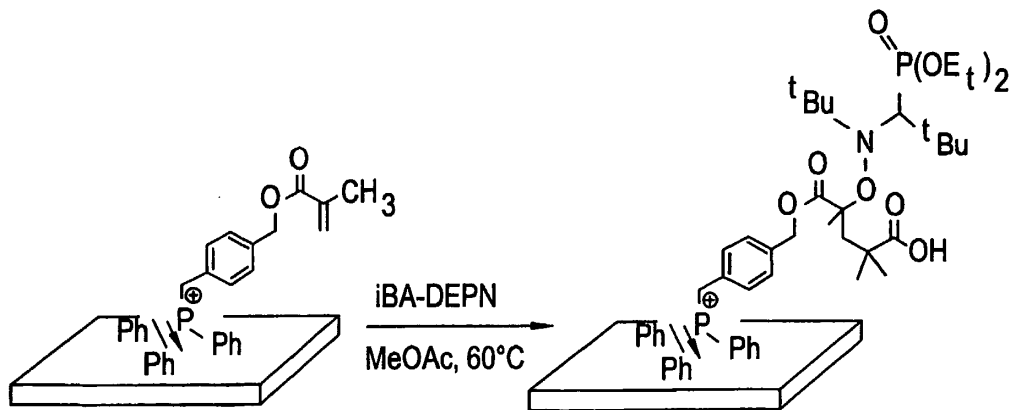


FIG. 2A

Muestra: Organoarcilla, 10980-150-VL00
 Tamaño: 10,0820 mg
 Método 10 °C/min A 800 °C Aire
 Comentario: 2850, TGA2, aire, polvo, TGA
 2001-05-04: 0807_MA01

Archivo: C:\TA\Data\Tga\6476G.01
 Operario: TL
 Fecha de realización: 10-Mayo-2001 16:04

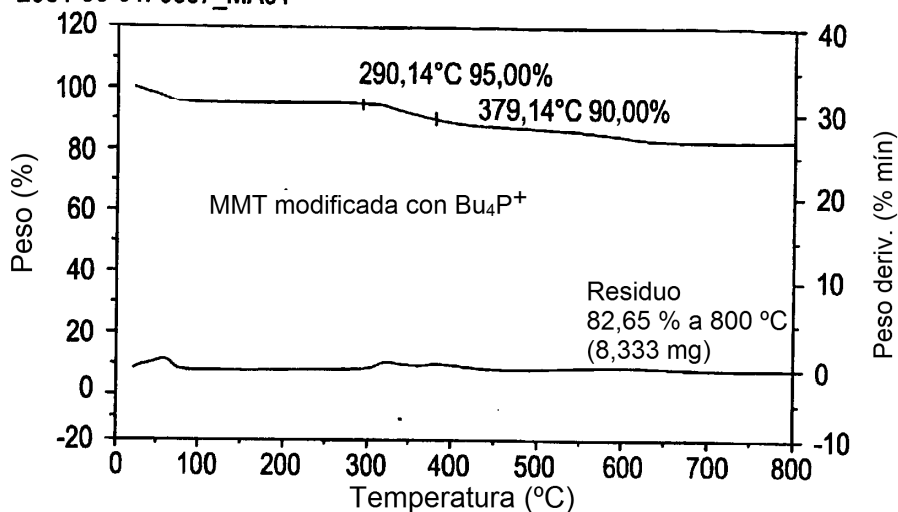


FIG. 2B

Muestra: Organoarcilla, 10980-138-VL02
 Tamaño: 9,5010 mg
 Método 10 °C/min A 800 °C Aire
 Comentario: 2950, TGA2, aire, polvo, TGA
 2001-05-04: 0807_MA01

Archivo: C:\TA\Data\Tga\6514G.01
 Operario: TL
 Fecha de realización: 14-Mayo-2001 15:11

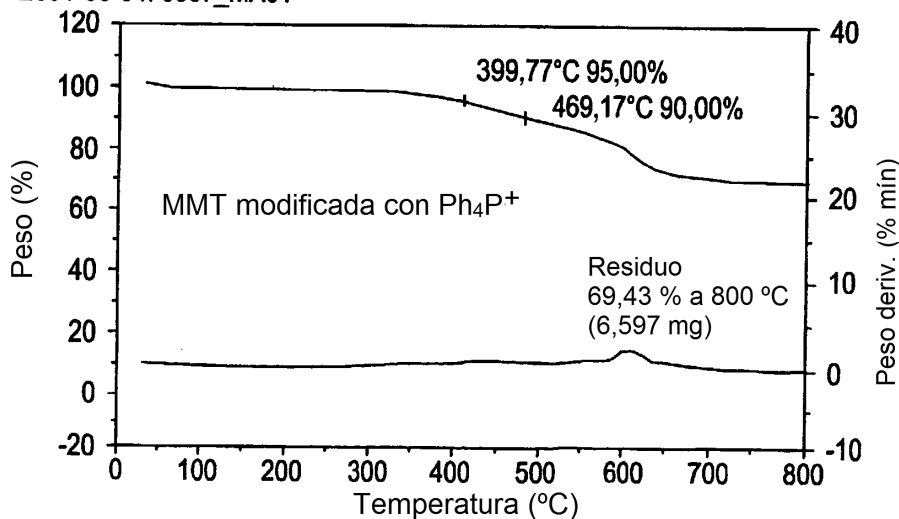


FIG. 2C

Muestra: Arcilla MMT-C18-metacril-MAMA
 Tamaño: 9,5970 mg
 Método 10 °C/min A 800 °C, N2
 Comentario: 2950, TGA1, N2, polvo,
 2003-11-20:2006_R460

TGA

Archivo: C:\TAIData\TGAITga\H\8359H.01
 Operario: TL 12318-04-03
 Fecha de realización: 05-Dic 30 20:22
 Instrumento: Auto TGA 2950HR V5. 4A

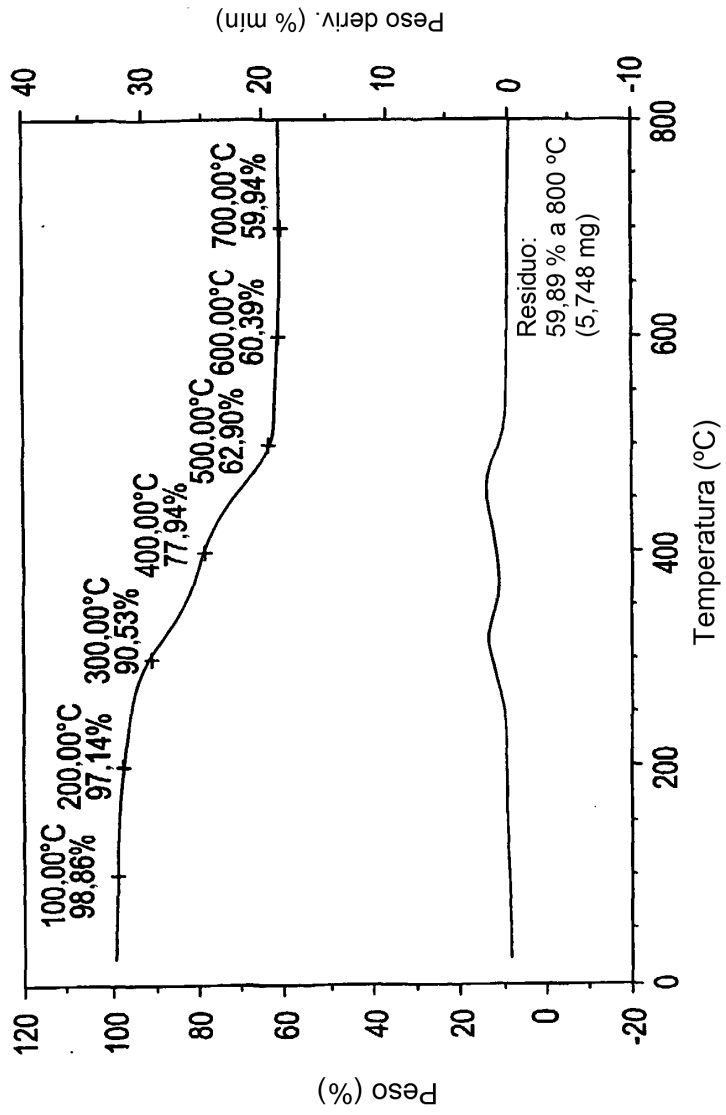


FIG. 2D

Muestra: Arcilla MMT. Preact interc el 100 % de cationes
 Tamaño: 9,8150 mg
 Método 10 °C/min A 800 °C, N2
 Comentario: 5796, PT_TGA_N2, DADT-TGA
 04-D396, 2950, TGA1, N2, polvo

Archivo: C:\TA\Data\TGA\TGA-Data\Tga-1\33301.01
 Operario: Véase 1213181744
 Fecha de realización: 29-Dic-2004 09:07a
 Instrumento: Auto TGA 2950HR V5. 4A

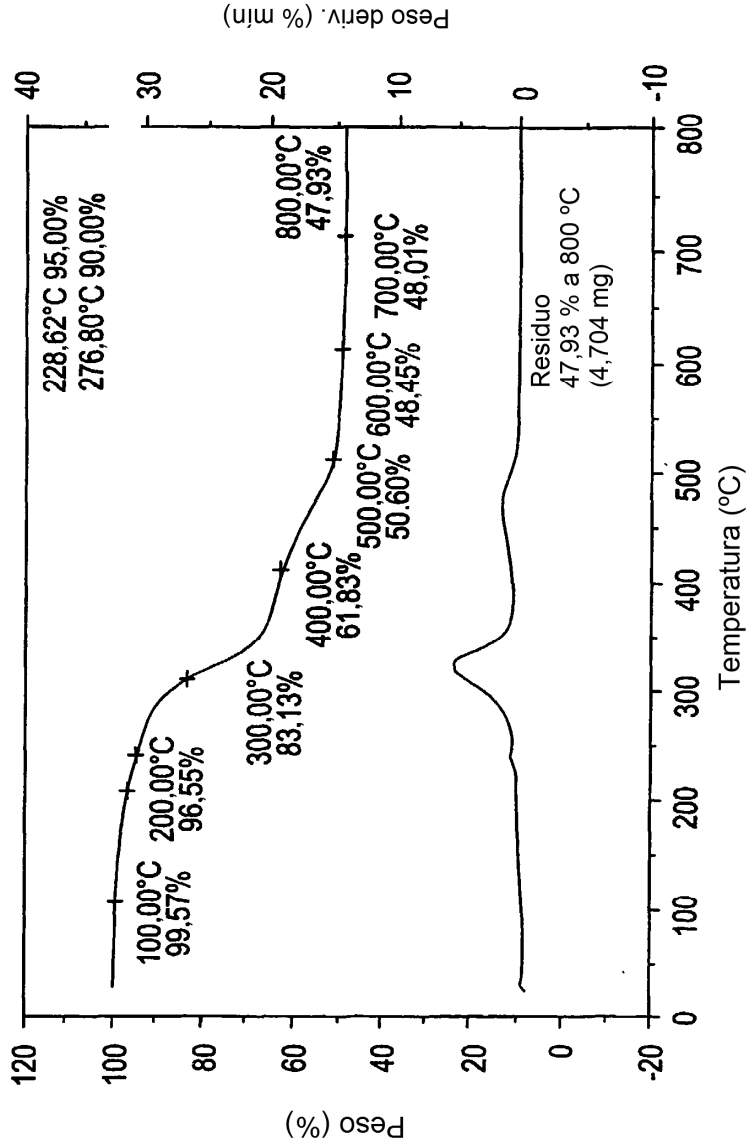


FIG. 3

Análisis TGA de arcilla MMT modificada con tetrafenilfosfonio

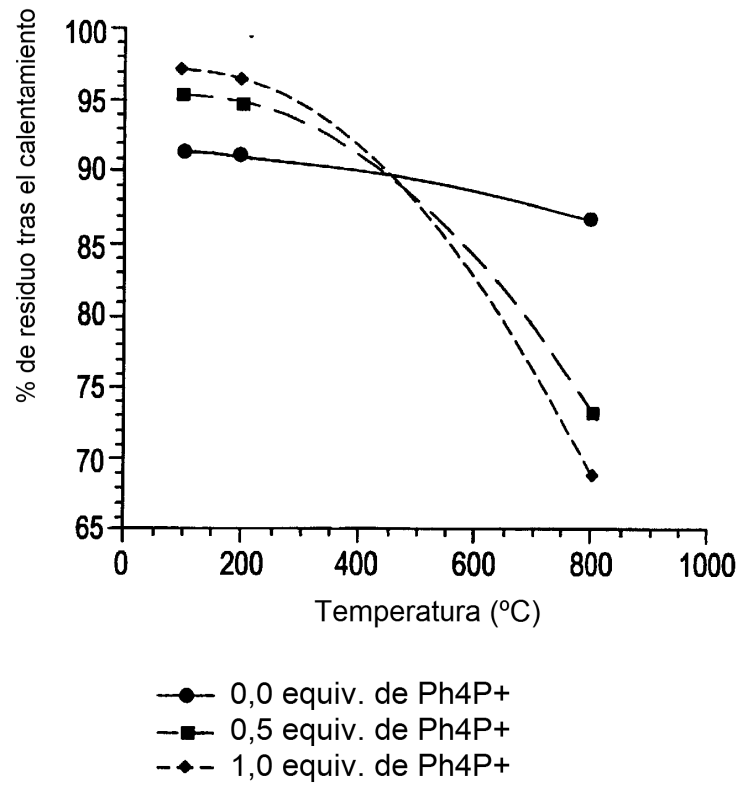


FIG. 4

Análisis de RMN ^{31}P en estado sólido

