



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 332 474**

51 Int. Cl.:
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07000263 .9**
96 Fecha de presentación : **08.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1818360**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.08.2007**

54 Título: **Composiciones de nanocompuesto polimérico de filossilicato exfoliado y un proceso para la preparación de las mismas.**

30 Prioridad: **13.02.2006 IN DE0401/06**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.02.2010

73 Titular/es:
Council of Scientific and Industrial Research
Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN

72 Inventor/es: **Shroff, Rama Mallikarjuna y**
Swaminathan, Sivaram

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 332 474 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

Composiciones de nanocompuesto polimérico de filosilicato exfoliado y un proceso para la preparación de las mismas.

La presente invención se refiere a composiciones de nanocompuestos poliméricos de filosilicato exfoliado y a un proceso para la preparación de las mismas.

Los nanocompuestos se definen como los compuestos cargados con partículas en los que la partícula debe tener al menos una dimensión en el intervalo de los nanómetros. Cuando los filosilicatos están dispersos en la matriz polimérica tendrán una estructura en forma de laminilla en la que el espesor de la laminilla es de un nanómetro. Estos nanocompuestos se clasifican de forma ideal en compuestos convencionales, nanocompuestos intercalados, nanocompuestos intercalados-floculados y nanocompuestos exfoliados.

Se sabe que los filosilicatos organófilos preparados, por ejemplo, mediante intercambio iónico, se pueden usar como cargas para materiales termoplásticos y también para materiales termoestables, dando nanocompuestos. Cuando se usan filosilicatos organófilos adecuados como cargas, las propiedades físicas y mecánicas de los moldes producidos de este modo mejoran considerablemente. Una característica particularmente interesante es el aumento de la tenacidad sin disminución de la dureza. Los nanocompuestos que comprenden el filosilicato en forma exfoliada tienen propiedades particularmente buenas.

Se ha demostrado que los nanocompuestos producen mejoras espectaculares en las propiedades mecánicas, resistencia al calor, estabilidad térmica y una permeabilidad a gas reducida del polímero base sin pérdida de la resistencia a impacto. Debido a sus propiedades de barrera y claridad aumentadas, los nanocompuestos se adaptan bien al uso como barreras de transporte de gas en aplicaciones de envasado. Los ejemplos incluyen nanocompuestos basados en nylon para envasado de alimentos y bebidas, que incorporan la capa de nanocompuesto dentro de películas de una sola capa o multi-capa. La reducción en la difusión de gas se atribuye a la presencia de partículas de arcilla, que actúan aumentando la longitud de la trayectoria de difusión.

La Patente de Estados Unidos N° 4.810.734 ha descrito que los filosilicatos se pueden tratar con una sal de amonio cuaternario u otra sal de amonio de una amina orgánica lineal primaria, secundaria o terciaria en presencia de un medio dispersante. Durante esto hay intercambio iónico o intercambio catiónico, donde el catión de la sal de amonio se embebe en el espacio entre las capas del filosilicato. De esta manera, el radical orgánico de la amina absorbida hace que los filosilicatos se vuelvan organófilos. Cuando este radical orgánico comprende grupos funcionales, el filosilicato organófilo puede ser capaz de crear un enlace químico con un monómero o polímero adecuado.

Hay muchos ejemplos en la bibliografía de patentes de nanocompuestos de polímero/arcilla preparados a partir de monómeros y arcillas tratadas. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4.739.007 describe la preparación de nanocompuestos de Nylon-6/arcilla a partir de caprolactama y montmorillonita tratada con alquilamonio.

Sin embargo, los filosilicatos mencionados anteriormente que están modificados con cationes alquilamonio experimentan degradación a temperaturas superiores a 250°C como se ilustra en la bibliografía publicada, Xie *et. al.*, Chemistry of Materials, 2001 13, 2979-2990, cuyas descripciones se incorporan como referencia en este documento. La descomposición de estos modificadores durante la preparación de los nanocompuestos o durante el procesado conduce a la degradación de los polímeros por reacciones de escisión en cadena, formación de color, etc. La formación de productos de descomposición puede conducir a emisiones y a deterioro de las propiedades mecánicas, por ejemplo, de la resistencia a impacto. Para la preparación de nanocompuestos de polímero/arcilla en los que las resinas poliméricas tales como policarbonatos, polietilentereftalato o cualquier otro polímero cuyas temperaturas de procesado son de aproximadamente 250°C, se requiere tratamiento con modificadores que sean estables térmicamente. El uso de modificadores estables térmicamente basados en iones cíclicos de amidinio se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5530052, 5707439, 6197849, 20040033392A1. El uso de modificadores estables térmicamente basados en iones fosfonio se describe en Las Patentes de Estados Unidos N° 6057035, 6287992, 6262162, 6359052. Sin embargo, la dispersión de filosilicatos estratificados que están modificados con tales tensioactivos basados en amidinio o fosfonio en la resina polimérica era de mala calidad y siempre daba como resultado nanocompuestos intercalados en los que las laminillas de arcilla permanecían todavía intactas y las cadenas de polímero se habían intercalado entre la galería de arcilla y un aumento de la distancia entre capas. Los nanocompuestos de policarbonato, como se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 2004/0030021 A1, sólo han dado como resultado nanocompuestos intercalados y algunas veces una disminución en la distancia entre capas para el filosilicato debido a la desintercalación del propio modificador. Se ha demostrado que sólo se puede explotar una mejora máxima en las propiedades cuando las laminillas están completamente deslaminadas/exfoliadas en la matriz de resina polimérica. También se ha demostrado que cuando el modificador es capaz de anclar las cadenas de polímero aumentará la interacción de la resina polimérica con las laminillas de filosilicato estratificado y un proceso adecuado en la fabricación del nanocompuesto da como resultado nanocompuestos totalmente exfoliados.

El documento US-B1-6683122 describe una mezcla de carga que comprende una capa organófila de silicato que se puede obtener mediante un tratamiento de una capa de silicato natural o sintético con un agente de hinchamiento que se selecciona entre compuestos de sulfonio, fosfonio y amonio y una carga mineral que es diferente de los mismos para producir una combinación con nanocompuestos de resina termoestable habiendo mejorado las propiedades mecánicas.

ES 2 332 474 T3

El documento US-A1-4889885 describe un material compuesto que comprende una resina distinta a una resina de poliamida y una capa de silicato dispersada dentro de la misma, en la que el silicato estratificado se obtiene a partir de un intercambio iónico de una arcilla estratificada con una sal onio.

5 El documento US-B1-6262162 se refiere a materiales estratificados intercalados preparados mediante co-intercalación de un espaciador de ión onio de carga múltiple/agente de acoplamiento y un polímero de matriz entre las capas planas de un material estratificado hinchable tal como un filosilicato.

10 El documento US-A1-554670 se refiere a un método para preparar un nanocompuesto de arcilla epoxi-esmectita, que comprende dispersar una arcilla esmectita en un estado seco en un éter de diglicidilo líquido o bisfenol A, habiendo sido modificada dicha arcilla del tipo esmectita a una arcilla orgánica mediante intercambio iónico con un sal de alquilamonio.

15 Alexandre *et al.*, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", Materials Science and Engineering, 20 (2000), 1-63, se refiere a silicatos estratificados con polímeros basados en arcillas esmectita que se volvieron normalmente hidrófobos a través de intercambio iónico del catión sodio de la intercapa con un ión onio.

20 **Objetivos de la invención**

El principal objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de nanocompuesto en las que el material estratificado intercalado (organofilosilicato) está completamente dispersado o exfoliado en el polímero de matriz.

25 Otro objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de nanocompuesto en las que el material estratificado intercalado comprende iones alquilonio que tienen un resto reactivo.

30 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar materiales estratificados intercalados en los que el ión alquilonio que tiene un resto reactivo es estable a las temperaturas de preparación y procesado de las composiciones de nanocompuesto.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar composiciones de nanocompuesto en las que los iones alquilonio que tienen un resto reactivo asociado con el material estratificado están unidos sustancialmente de forma covalente a o compatibilizando la cadena de polímero de matriz.

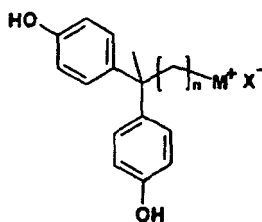
35 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de material estratificado intercalado (organofilosilicato).

40 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar procesos para dispersar el material estratificado intercalado en el polímero de matriz para producir composiciones de nanocompuesto.

Sumario de la invención

45 La presente invención proporciona una composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato que comprende

- a. el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y
- b. el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, en el que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,

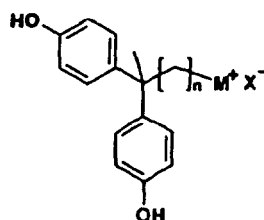


65 donde $n = 1$ a 37, M = trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X = Cl, Br, I, BF_4, OTf$ o NTf_2 .

ES 2 332 474 T3

La presente invención proporciona también un proceso para la preparación de la composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato anterior que comprende las etapas de

- a. mezclar el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un modificador y un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,



donde $n = 1$ a 37, $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinoxolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

- b. intercalar un material de silicato estratificado poniendo en contacto el mismo con iones alquilonio que tienen un grupo reactivo para obtener el material estratificado intercalado,
- c. mezclar dicho material estratificado intercalado anterior con un fundido del polímero de matriz, con agitación, para intercalar y exfoliar dicho polímero de matriz entre laminillas adyacentes del material estratificado de silicato para obtener la composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato exfoliado deseada.

Las realizaciones preferidas se explican en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención proporciona una composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato que comprende (a) el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y (b) el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un modificador, un ión alquilonio que tiene un resto reactivo que es capaz de compatibilizarse o unirse covalentemente a las cadenas del polímero de matriz; donde el filosilicato está sustancialmente dispersado de forma homogénea y/o exfoliado por toda la matriz de polímero como partículas de nanodimensiones y el ión alquilonio está sustancialmente unido de forma covalente a las cadenas de polímero de matriz y un proceso para producir el mismo, en el que el proceso incluye poner en contacto y, de este modo, intercalar un material de silicato estratificado, por ejemplo, un filosilicato con un ión alquilonio que tiene al menos un resto reactivo y la co-intercalación del material estratificado con un co-intercalante (como reactantes co-intercalantes polimerizables o como el oligómero co-intercalante o polímero co-intercalante) para formar materiales de nanocompuesto en los que, el monómero, oligómero o polímero co-intercalante se pueden intercalar después o junto con la intercalación del ión alquilonio que tiene resto reactivo de tal modo que se prepara el compuesto directamente, por ejemplo, combinando un ión alquilonio que tiene material estratificado con restos reactivos intercalados y un monómero, polímero u oligómero co-intercalante en un dispositivo de mezcla o extrusión para producir el material estratificado co-intercalado y el nanocompuesto o combinando un ión alquilonio que tiene material estratificado con restos reactivos intercalados y unos reactantes co-intercalantes monoméricos u oligoméricos capaces de polimerizar para formar dicho polímero de matriz, permaneciendo en contacto con dicho intercalado y sometiendo la mezcla a condiciones suficientes para polimerizar dichos reactantes para formar dicho polímero de matriz en el nanocompuesto.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros de matriz en la práctica de esta invención pueden variar ampliamente desde polímeros termoplásticos hasta termoestables. Son ilustrativas de resinas termoplásticas útiles, que se pueden usar solas o en una mezcla, polilactonas tales como poli(pivalolactona), poli(caprolactona) y similares; poliuretanos derivados de la reacción de diisocianatos tales como 1,5-naftalendiisocianato; p-fenilendiisocianato, m-fenilendiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, 4,4'-difenil-isopropilidendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, dianisidindiisocianato, toluidindiisocianato, hexametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y similares y dioles de cadena lineal larga tales como poli(tetrametilenadipato), poli(etilenediisocianato), poli(1,4-butilenadipato), poli(etilensuccinato), poli(2,3-butilensuccinato), dioles de poliéter y similares; policarbonatos tales como poli[metano-bis(4-fenil)carbonato], poli[1,1-éter-bis(4-fenil)carbonato], poli[difenilmetano-bis(4-fenil)carbonato], poli[1,1-ciclohexa-bis(4-fenil)carbonato] y similares; polisulfonas; poliéteres; policetonas; poliamidas tales como poli(ácido 4-amino butírico), poli(hexametilenadipamida), poli(ácido 6-aminohexanoico), poli(m-xililenadipamida), poli(p-xililensebacamida), poli(2,2,2-trimetilhexametilentereftalamida), poli(metafenilenoisofaltamida), poli(p-fenilentereftalamida) y similares; poliésteres tales como poli(acetato de etileno), poli(etileno-1,5-naftalato), poli(1,4-ciclohexadimetilentereftalato), poli(etileno-xibenzoato), poli(para-hidroxibenzoato), poli(1,4-ciclohexilidimetilentereftalato) (cis), poli(1,4-ciclohexilidimetilentereftalato) (trans), polietilentereftalato, polibutilentereftalato y similares; poli(óxidos de arileno) tales como poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), poli(óxido de 2,6-

difenil-1,4-fenileno) y similares; poli(sulfuros de arileno) tales como poli(sulfuro de fenileno) y similares; polieterimidadas; polímeros de vinilo y sus copolímeros tales como acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilo; polivinil butiral, cloruro de polivinilideno, copolímeros acetato de etilen-vinilo y similares; poliacrílicos, poliacrilato y sus copolímeros; ionómeros; poli(epiclorhidridinas); poli(uretano) tales como el producto de polimerización de dioles tales como glicerina, trimetilol-propano, 1,2,6-hexanotriol, sorbitol, pentaeritriol, polioles de poliéter, polioles de poliéster y similares con un poliisocianato tal como 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolulendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 4,4'-d ciclohexilmetandiisocianato y similares y polisulfonas tales como el producto de reacción de la sal de sodio del 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 4,4'-diclorodifenilsulfona; las resinas de furano tales como poli(furano) y mezclas de dos o más de los anteriores.

La presente invención proporciona una composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato que comprende (a) el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y (b) el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un modificador, un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, las poliamidas para usar como un polímero de matriz que son las que se forman mediante polimerización de aminoácidos y derivados de los mismos, como, por ejemplo, lactamas. Son ilustrativas de estas poliamidas útiles poli(ácido 4-aminobutírico) (Nylon 4), poli(ácido 6-aminohexanoico) (Nylon 6), poli(ácido 7-aminooheptanoico) (Nylon 7), poli(ácido 8-aminooctanoico) (Nylon 8), poli(ácido 9-10-aminononanoico) (Nylon 9), poli(ácido 10-aminodecanoico) (Nylon 10), poli(ácido 11-aminoundecanoico) (Nylon 11), poli(ácido 12-aminododecanoico) (Nylon 12) y similares. Otras poliamidas útiles, generalmente conocidas en la técnica como Nylons, se obtienen a partir de la condensación de diaminas y de ácidos dibásicos que tienen la unidad repetida representada por la fórmula general:

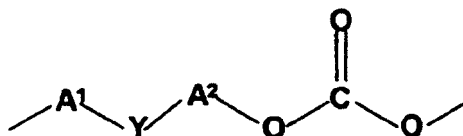


en la que R^1 es un grupo alquileo de al menos 2 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 o arileno que tiene al menos aproximadamente 6 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 17 átomos de carbono y R^2 se selecciona entre R^1 y grupos arilo. En otra realización más de la presente invención, el poliéster escogido para usar como un polímero de matriz puede ser un homopolíéster o copolíéster o mezclas de los mismos, como se desee. Los poliésteres se preparan normalmente mediante la condensación de un ácido dicarboxílico orgánico y un diol orgánico y los reactantes se pueden añadir a los intercalados o intercalados exfoliados para la polimerización *in situ* del poliéster permaneciendo en contacto con el material estratificado, antes o después de la exfoliación de los intercalados. Los poliésteres que son adecuados para usar como polímeros de matriz en esta realización de la invención son los que derivan de la condensación de dioles aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos con ácidos dicarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos y pueden ser poliésteres aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos.

La presente invención proporciona una composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato que comprende (a) el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y (b) el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un modificador, un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, los polímeros termoplásticos más preferidos para usar como polímero de matriz tales como policarbonatos, más particularmente los policarbonatos derivados de la condensación de bisfenol A y carbonato de difenilo.

De acuerdo con la presente invención, los otros policarbonatos útiles como polímero de matriz incluyen homopolímeros, copolímeros o mezclas de los polímeros derivados a partir de la condensación de precursores de difenoles y carbonato. Los copolicarbonatos pueden contener también unidades que se corresponden a los compuestos dihidroxi descritos por nombre o fórmula (genéricos o específicos) en la Patente de Estados Unidos N° 4.217.438. Otros policarbonatos útiles comprenden las unidades que incluyen los que tienen la fórmula II.

Fórmula II



en la que cada uno de A^1 y A^2 es un radical divalente monocíclico aromático e Y es un radical de conexión en el que uno o dos átomos separan A^1 de A^2 . Los enlaces de valencia libre en la fórmula m están normalmente en las posiciones meta o para de A^1 y A^2 con respecto a Y. Los valores A^1 y A^2 pueden ser fenileno sin sustituir o derivados sustituidos del mismo, siendo sustituyentes ilustrativos (uno o más) alquilo, alqueno, halo (especialmente cloro y/o bromo), nitro, alcoxi y similares. Se prefieren los radicales fenileno sin sustituir. Tanto A^1 como A^2 son preferiblemente p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o uno o- o m-fenileno y el otro p-fenileno. El radical de conexión Y, es uno en el que uno o dos átomos, preferiblemente uno, separan A^1 de A^2 . Lo más frecuente es un radical hidrocarbonado y particularmente un radical saturado tal como metileno, ciclohexilmetileno, 2-[2,2,1]-bicycloheptilmetileno, etileno, isopropilideno, neopentilideno, ciclohexilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno o adamantilideno, especialmente un radical gem-alquileo (alquilideno). Sin embargo, también están incluidos radicales insaturados y radicales

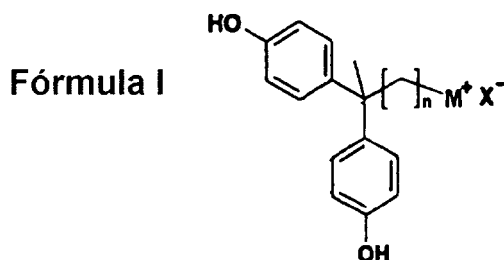
ES 2 332 474 T3

que contienen átomos diferentes de carbono e hidrógeno; por ejemplo, 2,2-dicloroetilideno, carbonilo, ftalideno, oxio, sulfoxi y sulfona. Por razones de disponibilidad y particular idoneidad para los propósitos de esta invención, las unidades preferidas de fórmula II son unidades de carbonato de 2,2-bis(4-fenileno)propano derivadas de bisfenol A y en las que Y es isopropilideno y A¹ y A² son cada uno p-fenileno.

De acuerdo con la presente invención, el filosilicato puede ser del grupo de materiales hinchables útiles que incluyen, pero sin limitación, filosilicatos, tales como minerales de arcilla esmectita, por ejemplo, montmorillonita, particularmente montmorillonita de sodio; montmorillonita de magnesio y/o montmorillonita de calcio; nontronita; beidelita; volkonskoita; hectorita; saponita; sauconita; sobockita; stevensita; svinfordita; vermiculita y similares. Otros materiales estratificados útiles incluyen minerales micáceos, tales como illita y minerales estratificados mixtos de illita/esmectita, tales como rectorita, tarosovita, ledikita y mezclas de illitas con los minerales de arcilla mencionados anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, los materiales estratificados hinchables son filosilicatos del tipo 2:1 que tienen una carga negativa sobre las capas que varía de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,9 cargas por unidad fórmula y un número proporcional de cationes metálicos intercambiables en los espacios intercapa. Los materiales estratificados más preferidos son minerales de arcilla esmectita tales como montmorillonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, stevensita, svinfordita y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, el modificador es un ión alquilonio que se selecciona entre la clase novedosa de sales de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tienen la fórmula I, donde n = 1 a 37, M = trialquilfosfonio o triarilfosfonio o triarilalquilfosfonio o radical amidinio cíclico sustituido que incluye pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinoxolina, acridina, fenazina, imidazopiridina o dipiridilo X = Cl, Br, I, BF₄, OTf, NTf₂.



En una realización de la presente invención el modificador se escoge de tal manera que son estables después de intercalarse y absorberse en el material estratificado a temperaturas de producción y procesado del nanocompuesto.

En una realización de la presente invención, el proceso para la preparación de composiciones de nanocompuestos poliméricos de filosilicato exfoliado implica la preparación poniendo en contacto y, de este modo, intercalando, un material de silicato estratificado, por ejemplo, un filosilicato, tal como una arcilla esmectita con un ión alquilonio que tiene al menos un resto reactivo y la co-intercalación del material estratificado con un co-intercalante (como reactantes co-intercalantes polimerizables o como el oligómero co-intercalante o polímero co-intercalante) para formar materiales de nanocompuesto. El monómero, oligómero o polímero co-intercalante se puede intercalar después o junto con la intercalación del ión alquilonio que tiene un resto reactivo tal como preparando el compuesto directamente, por ejemplo, combinando un ión alquilonio que tiene material estratificado con restos reactivos intercalados y un monómero, polímero u oligómero co-intercalante en un dispositivo de mezcla o extrusión para producir el material estratificado co-intercalado y el nanocompuesto. La distancia interlaminar de capas adyacentes (laminillas) del material estratificado (la distancia interplanar d menos un espesor de una laminilla del material estratificado) se expande al menos 3 Å, preferiblemente al menos 5 Å, al menos aproximadamente 10 Å, preferiblemente al menos aproximadamente 15 Å y normalmente aproximadamente 18 Å poniendo en contacto el material estratificado con el ión alquilonio que tiene un resto reactivo para la intercalación simultánea o posterior con reactantes co-intercalantes polimerizables, un oligómero co-intercalante o un polímero co-intercalante. El ión alquilonio que tiene un resto reactivo tiene al menos un grupo fenol, preferiblemente un grupo bisfenol y átomos de intercambio iónico capaces de intercambio iónico con Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ u otros cationes inorgánicos que se produce dentro los espacios intercapa entre capas de silicato adyacentes o laminillas de los materiales estratificados de silicato que están intercalados. El intercambio de cationes inorgánicos de material estratificado con iones alquilonio que tienen grupos reactivos no sólo posibilita la conversión de las superficies interiores de laminilla de arcilla hidrófila a superficies de laminilla organófila sino que también puede formar una unión covalente reaccionando y/o compatibilizándose con el monómero, oligómero o polímero co-intercalante que forma el polímero de matriz.

De acuerdo con la presente invención, un polímero co-intercalante totalmente polimerizado que tiene un peso molecular medio de entre aproximadamente 100 y aproximadamente 5 millones, preferiblemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 500.000, se puede co-intercalar entre laminillas adyacentes del ión alquilonio que tiene material estratificado con restos reactivos intercalados, preferiblemente simultáneamente con la dispersión o exfoliado del material estratificado con iones onio multi-cargados en un polímero de matriz. El polímero de matriz o el oligómero

ES 2 332 474 T3

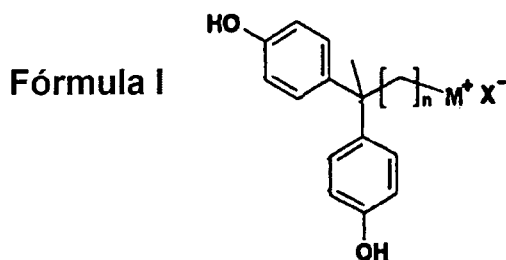
o los monómeros se pueden combinar con el material estratificado simultáneamente o posteriormente después de la intercalación del ión alquilonio que tiene un resto reactivo en el material estratificado para exfoliar hasta el 100% de los tactoides en las laminillas individuales de tal modo que más del 50% en peso de las laminillas están en forma de laminillas sencillas, por ejemplo, más del 60%; más del 70%; más del 80% o más del 90% en peso del material estratificado puede exfoliarse completamente.

De acuerdo con la realización preferida de la presente invención, los monómeros que se pueden polimerizar para formar el polímero de matriz en condiciones adecuadas se mezclan con organofilosilicato que se obtiene mediante modificación con ión alquilonio que tiene un resto reactivo y es estable a temperaturas de polimerización y después se polimeriza *in situ* para formar las composiciones de nanocompuesto.

De acuerdo con la presente invención, los exfoliados se pueden preparar a partir de intercalado o composición concentrada de intercalado diluyendo la misma en un (o adicional) polímero de matriz en el que el intercalado o las composiciones concentradas de intercalado se obtienen preparando directamente el material estratificado intercalado con un fundido de polímero de matriz, uno o más polímeros de matriz o mezclando el material estratificado intercalado con los monómeros y polimerizando *in situ* en condiciones adecuadas para conseguir el polímero de matriz.

De acuerdo con la presente invención, para formar las composiciones de nanocompuesto, el material estratificado, por ejemplo, el filosilicato, que está hinchado o intercalado mediante absorción de un ión alquilonio que tiene un resto reactivo para formar material estratificado intercalado (organofilosilicatos), se co-intercala simultáneamente o posteriormente con un monómero, oligómero o polímero polimerizable co-intercalante.

De acuerdo con la presente invención el ión alquilonio que tiene un resto reactivo se selecciona entre la clase novedosa de sales de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tienen la fórmula I, donde $n = 1$ a 37, $M =$ triarilfosfonio o triarilfosfonio o triarilalquilfosfonio o radical amidinio cíclico sustituido que incluye pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, piracina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina o dipiridilo $X = Cl, Br, I, BF_4, OTf, NTF_2,$



De acuerdo con la presente invención, cualquier material estratificado hinchable que absorba suficientemente el ión alquilonio que tiene un resto reactivo para aumentar la distancia intercapa entre las laminillas adyacentes de filosilicato en al menos 3 Å, preferiblemente en al menos 5 Å, en al menos aproximadamente 10 Å, preferiblemente en al menos aproximadamente 15 Å se puede usar en la práctica de esta invención. Los materiales hinchables útiles incluyen, pero sin limitación, filosilicatos, tales como minerales de arcilla esmectita, por ejemplo, montmorillonita, particularmente montmorillonita de sodio; montmorillonita de magnesio y/o montmorillonita de calcio; nontronita; beidelita; volkonskoita; hectorita; saponita; sauconita; sobockita; stevensita; svinfordita; vermiculita y similares. Otros materiales estratificados útiles incluyen minerales micáceos, tales como illita y minerales estratificados mixtos de illita/esmectita, tales como rectorita, tarosovita, ledikita y mezclas de illitas con los minerales de arcilla mencionados anteriormente.

De acuerdo con la presente invención, los materiales estratificados hinchables preferidos son filosilicatos del tipo 2:1 que tienen una carga negativa sobre las capas en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,9 cargas por unidad fórmula y un número proporcional de cationes metálicos intercambiables en los espacios de intercapa. Los materiales estratificados más preferidos son minerales de arcilla esmectita tales como montmorillonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, sobockita, stevensita y svinfordita.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de ión alquilonio que tiene un resto reactivo intercalado en los materiales estratificados hinchables, para que las superficies de las laminillas de material estratificado intercalado presenten un intercambio iónico suficiente con los iones alquilonio que tienen un resto reactivo de manera que las laminillas adyacentes del material estratificado puedan estar lo suficientemente espaciadas para la fácil co-intercalación de un co-intercalante polimérico o polimerizable, puede ser de la proporción molar de iones alquilonio que tienen un resto reactivo:cationes intercambiables en la intercapa de filosilicato de al menos aproximadamente 0,25:1, preferiblemente de al menos 0,50:1, más preferiblemente de al menos 1:1.

De acuerdo con la presente invención, el ión alquilonio que tiene un resto reactivo se puede introducir en (absorberse dentro) los espacios de intercapa del material estratificado de diversas maneras. En un método preferido para intercalar el ión alquilonio que tiene un grupo reactivo entre el material estratificado, el material estratificado se suspendió en agua, por ejemplo, el 5-20% en peso de material estratificado y el 80-95% en peso de agua y el ión alquilonio que tiene un resto reactivo, disuelto en agua o cualquier otro disolvente alcohólico, se añade a la suspensión de material

ES 2 332 474 T3

estratificado y se agita de 0,5 a 24 h a temperaturas escogidas en el intervalo de 20 a 100°C. Después se filtra el material estratificado y se puede lavar con disolvente adecuado para retirar el exceso de ión alquilonio que tiene un resto reactivo y los iones metálicos dispuestos. Después se seca minuciosamente antes de la incorporación del polímero co-intercalante u oligómero o monómeros polimerizables. El ión alquilonio resultante que tiene material estratificado con resto reactivo intercalado es lo suficientemente organófilo y son capaces de unir covalentemente las cadenas de polímero de matriz durante la polimerización *in situ* mientras dispersan el material estratificado en el polímero de matriz.

De acuerdo con la realización preferida de la presente invención, el material estratificado con ión alquilonio que tiene un resto reactivo intercalado se co-intercala con cualquier polímero o cualquier oligómero o monómeros polimerizables y después se polimeriza *in situ* para producir las composiciones de nanocompuesto o los concentrados. Posteriormente, los concentrados se pueden diluir dispersándolos en uno o más fundidos de termoplásticos procesables y/o oligómeros o polímeros de matriz termoestables o mezclas de los mismos, preparando el compuesto directamente. Más preferiblemente, el polímero de matriz se co-intercala en el material estratificado con restos reactivos intercalados que tienen ión alquilonio, aumentando adicionalmente la distancia intercapa en al menos 3 Å, preferiblemente en al menos 10 Å, en al menos 20 Å, preferiblemente en al menos 25 Å, más preferiblemente, las capas están bien separadas y exfoliadas en el polímero de matriz. La co-intercalación del polímero de matriz se realiza preparando directamente el polímero con el material intercalado en estado fundido o mezclando los oligómeros polimerizables o los monómeros en estado fundido o en solución para después someterlos a condiciones de polimerización para formar el polímero de matriz. En la realización más preferida de la presente invención la co-intercalación se realiza mezclando los monómeros polimerizables o los oligómeros en estado fundido o en solución seguido de polimerización en condiciones adecuadas en estado fundido o en estado sólido y en estas condiciones el resto reactivo en el ión alquilonio del modificador, presente en el material estratificado, puede reaccionar con las cadenas de polímero de matriz y formar una unión covalente y dispersar o exfoliar el material estratificado en el polímero de matriz.

Ejemplo 1

Se mezclaron cantidades equivalentes de bromuro de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)tridecilo (4,4746 g, 0,010 mol) y 1,2-dimetilimidazol (0,9613 g, 0,010 mol) y se calentaron a 100°C durante 8 horas en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla fundida solidificó después de la reacción. Se obtuvo bromuro de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)tridecil-(1,2-dimetilimidazolio) en forma pura y se usó sin purificación adicional.

Ejemplo 2

Se mezclaron cantidades equivalentes de bromuro de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)tridecilo (4,4746 g, 0,010 mol) y trifenilfosfina (2,631 g, 0,010 mol) y se calentaron a 100°C durante 8 horas en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla fundida solidificó después de la reacción. Se obtuvo bromuro de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)trideciltrifenilfosfonio en forma pura y se usó sin purificación adicional.

Ejemplos 3-7

Se dispersó la montmorillonita Na (10 g) con CEC 92 mequiv./100 g, distancia interplanar d de 12 Å en agua/metanol (300 ml) agitando con un agitador de varilla a temperatura ambiente durante 2 horas. El modificador (11 mequiv.), como se muestra en la tabla 1, se disolvió en una mezcla de metanol/agua, se vertió lentamente en la dispersión de arcilla en gotas y se agitó durante 24 horas a 65°C. La mezcla de reacción se enfrió, se centrifugó y se lavó varias veces con agua destilada y metanol hasta que se lavaron todos los iones bromuro. La organoarcilla obtenida se liofilizó al vacío durante una noche. La organoarcilla se obtuvo en forma de un polvo seco fino. La distancia interplanar d de la intercapa para la montmorillonita organomodificada se midió mediante difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXD) y se muestra en la tabla 1. El comienzo de la descomposición y los contenidos orgánicos se midieron mediante el análisis termogravimétrico después de carbonizar la organoarcilla a 900°C y se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Ej.	Modificador	Distancia interplanar d para organoarcilla (Å)	Contenido orgánico (% p)	Comienzo de la descomposición °C
3	Bromuro de 12,12-bis-(4-hidroxifenil) trifenilfosfonio	28,7	40	250

4	Bromuro de 12,12-bis-(4- hidroxifenil)-1,2- dimetilimidazolio)	23,0	32	250
5	Bromuro de hexadeciltrifenil fosfonio	21,5	33	300
6	Bromuro de hexadecil-1,2- dimetilimidazolio	18,5	26	315
7	Bromuro de sebo dimetilamonio dihidrogenado	24,8	38	200

Ejemplo 8

El nanocompuesto de arcilla de policarbonato se preparó mediante polimerización *in situ* mezclando carbonato de difenilo (9,110 g), bisfenol A (8,908 g) y la organoarcilla del ejemplo 3 (0,500 g) junto con NaOH/hidróxido de tetrametilamonio como el catalizador, usando un agitador de varilla se calentó hasta fundirse a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Después la temperatura se aumentó a 290°C en etapas de 210°C, 240°C, 260°C y después a 290°C, mientras se reducía la presión en etapas de 18 kPa (180 mbar), 10 kPa (100 mbar), 2 kPa (20 mbar), 0,35 kPa (3,5 mbar) y finalmente a < 1 Pa (0,010 mbar) durante un periodo de 165 minutos. Después se mantuvo a 290°C durante un periodo de 120 minutos a un vacío de < 1 Pa (0,010 mbar) para producir el nanocompuesto. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por microscopía de transmisión electrónica (TEM) y WAXD y estos mostraron que los silicatos estratificados están completamente dispersados y exfoliados en la matriz de policarbonato sin picos para la arcilla en el WAXD. Los pesos moleculares del polímero en el nanocompuesto se determinaron por cromatografía de permeación de gel (GPC) y se observó un peso molecular promedio (Mn) de 16500 y una dispersidad de 2,2.

Ejemplo 9

El nanocompuesto de arcilla de policarbonato se preparó mediante polimerización *in situ* mezclando carbonato de difenilo (9,110 g), bisfenol A (8,908 g, mol) y la organoarcilla del ejemplo 4 (0,500 g) junto con NaOH/hidróxido de tetrametilamonio como el catalizador, usando un agitador de varilla y se calentó hasta fundirse a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Después la temperatura se aumentó a 290°C en etapas de 210°C, 240°C, 260°C y después a 290°C, mientras se reducía la presión en etapas de 18 kPa (180 mbar), 10 kPa (100 mbar), 2 kPa (20 mbar), 0,35 kPa (3,5 mbar) y finalmente a < 1 Pa (0,010 mbar) durante un periodo de 165 minutos. Después se mantuvo a 290°C durante un periodo de 120 minutos a un vacío de < 1 Pa (0,010 mbar) para producir el nanocompuesto. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por TEM y WAXD y estos mostraron que los silicatos estratificados están completamente dispersados y exfoliados en la matriz de policarbonato sin picos para la arcilla en el WAXD. Los pesos moleculares del polímero en el nanocompuesto se determinaron por GPC y se observó un peso molecular promedio Mn de 14500 y una dispersidad de 2,4.

Ejemplo comparativo 1

El nanocompuesto de arcilla de policarbonato se preparó mediante polimerización *in situ* mezclando carbonato de difenilo (9,111 g), bisfenol A (8,980 g) y la organoarcilla del ejemplo 5 (0,500 g) junto con NaOH/hidróxido de tetrametilamonio como el catalizador, usando un agitador de varilla se calentó hasta fundirse a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Después la temperatura se aumentó a 290°C en etapas de 210°C, 240°C, 260°C y después a 290°C, mientras se reducía la presión en etapas de 18 kPa (180 mbar), 10 kPa (100 mbar), 2 kPa (20 mbar), 0,35 kPa (3,5 mbar) y finalmente a < 1 Pa (0,010 mbar) durante un periodo de 165 minutos. Después se mantuvo a 290°C durante un periodo de 120 minutos a un vacío de < 1 Pa (0,010 mbar) para producir el nanocompuesto. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por WAXD y TEM y estos mostraron que los silicatos estratificados están floculados en la matriz de policarbonato con la distancia interplanar d de la intercapa de 17,8 Å. Los pesos moleculares del polímero en el nanocompuesto se determinaron por GPC y se observó un peso molecular promedio Mn de 9500 y una dispersidad de 2,1.

Ejemplo comparativo 2

5 El nanocompuesto de arcilla de policarbonato se preparó mediante polimerización *in situ* mezclando carbonato de difenilo (9,111 g), bisfenol A (8,980 g) y la organoarcilla del ejemplo 6 (0,500 g) junto con NaOH/hidróxido de tetrametilamonio como el catalizador, usando un agitador de varilla se calentó hasta fundirse a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Después la temperatura se aumentó a 290°C en etapas de 210°C, 240°C, 260°C y después a 290°C, mientras se reducía la presión en etapas de 18 kPa (180 mbar), 10 kPa (100 mbar), 2 kPa (20 mbar), 0,35 kPa (3,5 mbar) y finalmente a < 1 Pa (0,010 mbar) durante un periodo de 165 minutos. Después se mantuvo a 290°C durante un periodo de 120 minutos a un vacío de <1 Pa (0,010 mbar) para producir el nanocompuesto. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por WAXD y TEM y estos mostraron que los silicatos estratificados están dispersados en la matriz de policarbonato con la distancia interplanar d de la intercapa de 27,6 Å. Los pesos moleculares del polímero en el nanocompuesto se determinaron por GPC y se observó un peso molecular promedio M_n de 9800 y una dispersidad de 2,2.

15 Ejemplo comparativo 3

20 El nanocompuesto de arcilla de policarbonato se preparó mediante polimerización *in situ* mezclando carbonato de difenilo (9,111 g), bisfenol A (8,980 g) y la organoarcilla del ejemplo 7 (0,500 g) junto con NaOH/hidróxido de tetrametilamonio como el catalizador, usando un agitador de varilla se calentó hasta fundirse a 180°C en una atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. Después la temperatura se aumentó a 290°C en etapas de 210°C, 240°C, 260°C y después a 290°C, mientras se reducía la presión en etapas de 18 kPa (180 mbar), 10 kPa (100 mbar), 2 kPa (20 mbar), 0,35 kPa (3,5 mbar) y finalmente a < 1 Pa (0,010 mbar) durante un periodo de 165 minutos. Después se mantuvo a 290°C durante un periodo de 120 minutos a un vacío de <1 Pa (0,010 mbar) para producir el nanocompuesto. El nanocompuesto obtenido se caracterizó por WAXD y TEM y estos mostraron que los silicatos estratificados están dispersados en la matriz de policarbonato con la distancia interplanar d de la intercapa de 29,9 Å. Los pesos moleculares del polímero en el nanocompuesto se determinaron por GPC y se observó un peso molecular promedio M_n de 7800 y una dispersidad de 2,6. El peso molecular del polímero en este nanocompuesto es muy bajo y se observó que el material era de color oscuro comparado con los productos obtenidos del ejemplo 8, ejemplo 9, ejemplo comparativo 1 y ejemplo comparativo 2.

30 *Las principales ventajas de la presente invención son*

- 35 1) Proporciona las composiciones de nanocompuesto en las que el material estratificado está completamente dispersado y exfoliado en la matriz de polímero mientras que el ión alquilonio que tiene el resto reactivo está unido covalentemente a la cadena de polímero de matriz.
- 40 2) Proporciona procesos para la producción de las composiciones de nanocompuesto.

40

45

50

55

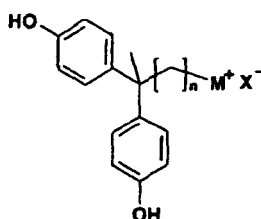
60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de nanocompuesto de polímero de filosilicato que comprende

- a. el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y
- b. el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,



donde $n = 1$ a 37 , $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolína, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de matriz se selecciona entre el grupo que consiste en policarbonatos, poliésteres y resinas epoxi.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de matriz es un policarbonato.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ión alquilonio está asociado con la superficie del filosilicato y es capaz de unirse covalentemente a la cadena de polímero de matriz.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el filosilicato está dispersado de forma homogénea y/o exfoliado por todo el polímero de matriz como partículas de nanodimensiones.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el filosilicato se selecciona entre el grupo que consiste en arcillas de esmectita naturales, arcillas de esmectita sintéticas, arcillas de caolinita, mica, talcos naturales, talcos sintéticos y combinaciones de los mismos.

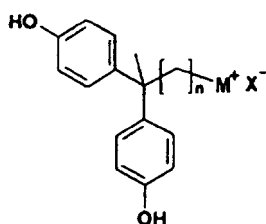
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la arcilla esmectita se selecciona entre el grupo que comprende montmorillonita, hectorita, saponita, beidelita, stevensita, nontronita, laponita y combinaciones de las mismas.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio, en la que $n = 11$.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio, en la que M es trifenilfosfina.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio, en la que M es 1,2-dimetilimidazol.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 0,05 por ciento en peso al 40 por ciento en peso de un material de filosilicato intercalado con un ión alquilonio que tiene un resto reactivo (organofilosilicato) y del 60 por ciento en peso al 99,95 por ciento en peso de un polímero de matriz, **caracterizado** por que dicho material estratificado de silicato intercalado está dispersado uniformemente por todo el polímero de matriz y/o exfoliado, en la que dichos iones alquilonio son compatibles con el polímero de matriz o están unidos de forma sustancialmente covalente a la cadena del polímero de matriz a través del resto reactivo y en la que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,



ES 2 332 474 T3

donde $n = 1$ a 37, M = trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, X = Cl, Br, I, BF₄, OTf o NTf₂.

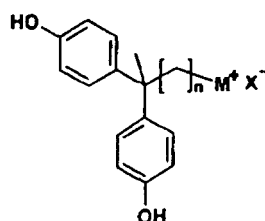
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el polímero de matriz está co-intercalado en el material de filosilicato o las capas de silicato están exfoliadas.

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el polímero de matriz se intercala en el material estratificado de silicato mientras se dispersa o exfolia el material estratificado de silicato por todo el polímero de matriz.

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el polímero de matriz se intercala en el material estratificado de silicato antes de dispersar o exfoliar el material estratificado de silicato por todo el polímero de matriz.

15. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el polímero de matriz usado es un polímero u oligómero del producto de reacción de bisfenoles y carbonato de difenilo.

16. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 40% al 99,95% en peso de un polímero de matriz y del 0,05% al 60% en peso de un material de organofilosilicato intercalado preparado poniendo en contacto un filosilicato con iones alquilonio intercalantes que tienen un resto reactivo capaces de compatibilizarse o unirse covalentemente a la cadena de polímero de matriz con una proporción molar de iones alquilonio que tienen un resto reactivo a cationes intercambiables de la intercapa de filosilicato de al menos 0,25:1 para conseguir la adsorción de los iones alquilonio entre capas adyacentes espaciadas del filosilicato para expandir la distancia entre un predominio de las laminillas de filosilicato adyacentes a al menos 3 Å, cuando se mide después de la adsorción de iones alquilonio y un segundo intercalante dispuesto entre las capas del material de filosilicato separadas adyacentes, comprendiendo dicho segundo intercalante un oligómero o polímero termoestable o termoplástico, donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,



donde $n = 1$ a 37, M = trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, X = Cl, Br, I, BF₄, OTf o NTf₂.

17. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el filosilicato intercalado está exfoliado con predominio de laminillas individuales.

18. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que la proporción molar de iones alquilonio intercalantes que tienen un resto reactivo a cationes intercambiables de la intercapa de filosilicato es de al menos 0,5:1.

19. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que la proporción molar de iones alquilonio intercalantes que tienen un resto reactivo : cationes intercambiables de la intercapa de filosilicato es de al menos 1:1.

20. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el polímero de matriz usado se selecciona entre el grupo que consiste en epoxi, poliamida, alcohol polivinílico, policarbonato, polivinilimina, polivinilpirrolidona, polietilentereftalato y polibutilentereftalato.

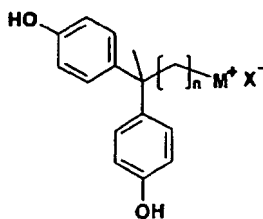
21. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el polímero de matriz es un policarbonato.

22. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende del 10% al 90% en peso de un material estratificado intercalado con iones alquilonio que tienen un grupo reactivo y del 10% al 90% en porcentaje en peso de

ES 2 332 474 T3

un oligómero o polímero de matriz, en la que el material estratificado de silicato intercalado o exfoliado está dispersado uniformemente por todo el polímero de matriz, en la que el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,

5



10

15 donde $n = 1$ a 37, $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

20 23. La composición de acuerdo con la reivindicación 22, en la que el polímero de matriz se intercala en el material estratificado de silicato.

24. La composición de acuerdo con la reivindicación 23, en la que el polímero de matriz se intercala en el material estratificado de silicato mientras se dispersa o exfolia el material estratificado por todo el polímero de matriz.

25

25. La composición de acuerdo con la reivindicación 24, en la que el polímero de matriz se intercala en el material estratificado de silicato antes de dispersar o exfoliar el material estratificado de silicato por todo el polímero de matriz.

26. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el polímero de matriz y el polímero intercalado y/o exfoliado en el material estratificado son un polímero u oligómero del producto de reacción de bisfenoles y carbonato de difenilo.

30

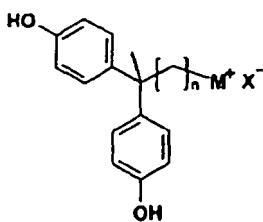
27. La composición de acuerdo con la reivindicación 22, en la que el material estratificado de silicato usado se intercala primero con iones alquilonio que tienen un resto reactivo antes de intercalar el material estratificado con el polímero de bisfenol y carbonato de difenilo.

35

28. Un proceso para la preparación de la composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato de la reivindicación 1 que comprende las etapas de

40 a. mezclar el 10-99,95% en peso de un polímero de matriz y el 0,05-90% en peso de un filosilicato seleccionado entre el grupo que consiste en filosilicatos sintéticos hidrófilos y filosilicatos naturales intercalados con un modificador y un ión alquilonio que tiene un resto reactivo, donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,

45



50

55

donde $n = 1$ a 37, $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

60

b. intercalar un material de silicato estratificado poniéndolo en contacto con iones alquilonio que tienen grupo reactivo para obtener el material estratificado intercalado,

65

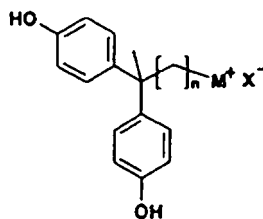
c. mezclar dicho material estratificado intercalado anterior con un fundido del polímero de matriz, con agitación, para intercalar y exfoliar dicho polímero de matriz entre laminillas adyacentes del material estratificado de silicato para obtener la composición de nanocompuesto polimérico de filosilicato exfoliado deseada.

ES 2 332 474 T3

29. El proceso de acuerdo con la reivindicación 28, en el que la mezcla de intercalado y el fundido de polímero se realiza extruyendo la mezcla del intercalado/fundido de polímero.

30. Un proceso para la preparación del nanocompuesto de polimérico de filosilicato de la reivindicación 22 que comprende las etapas de

- mezclar del 40% al 99,95% en peso de un polímero de matriz y de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 60% en peso de un intercalado y/o exfoliado,
- intercalar y/o exfoliar un material estratificado de silicato poniendo en contacto el material estratificado de silicato con iones alquilonio que tienen un resto reactivo para intercambiar los iones alquilonio que tienen un resto reactivo por al menos una parte de los cationes intercambiables de la intercapa del material estratificado, donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula,

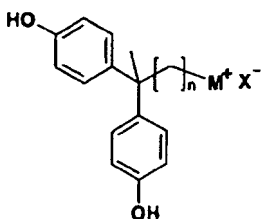


donde $n = 1$ a 37, $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

- mezclar el material estratificado de silicato intercalado mencionado anteriormente con uno o más monómeros o oligómeros reactantes y someterlo a condiciones suficientes para polimerizar dichos monómeros u oligómeros reactantes para formar dicho polímero de matriz.

31. Un proceso para la preparación del nanocompuesto de polimérico de filosilicato de la reivindicación 16 que comprende las etapas de

- poner en contacto un material de silicato estratificado con iones alquilonio que tienen un resto reactivo para intercalar los iones alquilonio que tienen un resto reactivo entre las capas adyacentes de dicho material estratificado de silicato donde el ión alquilonio es una sal de 2,2-bis(4-hidroxifenil)alquilonio que tiene la fórmula I,



donde $n = 1$ a 37, $M =$ trialquilfosfonio, triarilfosfonio, triarilalquilfosfonio, amonio o radical amidinio cíclico sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en pirrol, imidazol, tiazol, oxazol, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, indol, purina, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, pirazina, quinoxalina, quinozolina, acridina, fenazina, imidazopiridina y dipiridilo, $X =$ Cl, Br, I, BF_4 , OTf o NTf_2 .

- aumentar la distancia interplanar entre capas adyacentes del material estratificado en al menos 3 Å, simultáneamente o posteriormente poner en contacto dicho material estratificado de silicato intercalado anterior con una solución o dispersión de un oligómero o polímero para intercalar el oligómero o polímero entre las capas adyacentes de dicho material estratificado de silicato para expandir la distancia entre las capas adyacentes al menos 3 Å más, y
- mezclar el material estratificado de silicato que tiene dichos iones alquilonio que tienen un resto reactivo y dicho oligómero o polímero intercalado entre capas adyacentes y/o exfoliados con un material de oligómero o polímero de matriz.

ES 2 332 474 T3

32. El proceso de la reivindicación 31, en el que el oligómero o polímero intercalado entre capas adyacentes de dicho material estratificado de silicato exfoliado es el mismo material de oligómero o polímero de matriz mezclado con dicho intercalado.

5 33. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 31, en el que el intercambio se realiza dispersando primero el
filosilicato en un disolvente polar y añadiendo después la sal de alquilonio y agitándolos juntos a unas temperaturas
en el intervalo de 10°C a 100°C durante un periodo de 0,5 h a 24 h y después filtrando la torta de organofilosilicato
para después lavarla con un disolvente para retirar el exceso de sal y la sal metálica que ha aparecido de las láminas
10 adyacentes del filosilicato y secándola al vacío en un liofilizador para obtener las partículas de organofilosilicato finas
deseadas.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65