



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 851**

51 Int. Cl.:
C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03778102 .8**

86 Fecha de presentación : **04.11.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1567583**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable y su uso.**

30 Prioridad: **05.11.2002 US 288015**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Ashland Licensing and Intellectual
Property L.L.C.
5200 Blazer Parkway
Dublin, Ohio 43017, US**

72 Inventor/es: **Twardowska-Baxter, Helena;
Singh, Rina y
Dammann, Laurence, G.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 301 851 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).

ES 2 301 851 T3

DESCRIPCIÓN

Nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable y su uso.

5 Esta invención se refiere a nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable que comprenden una arcilla inorgánica y al menos un compuesto organometálico. Las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable se usan para preparar artículos termoestables.

10 Un compuesto es un material sólido que se obtiene como resultado cuando se combinan dos o más materiales diferentes que tienen sus propias características únicas para generar un nuevo material y las propiedades combinadas, para el uso deseado, son superiores a las de los materiales de partida separados. Típicamente, el compuesto se forma incluyendo un material fibroso, por ejemplo, fibras de vidrio, en una matriz de polímero. Aunque las propiedades mecánicas de un manojo de fibras son reducidas, la resistencia de las fibras individuales se refuerza mediante la matriz de polímero, que actúa como un adhesivo y une las fibras entre sí. Las fibras unidas proporcionan rigidez e impar-
15 ten resistencia estructural al compuesto, mientras que la matriz polimérica evita que las fibras se separen cuando el compuesto se somete a la tensión del entorno. La matriz polimérica del compuesto se forma a partir de una resina termoplástica o termoestable, que se mezcla con fibras que se usan para fabricar un compuesto. Los polímeros termoplásticos “se ablandan” cuando se calientan y recuperan sus propiedades plásticas cuando se enfrían. Con frecuencia, este proceso reversible puede repetirse muchas veces. Los polímeros son termoplásticos porque no están químicamente reticulados. Los ejemplos de resinas termoplásticas incluyen polietileno lineal, poliestireno, resinas acrílicas y nylon.

20 Los polímeros termoestables “se solidifican” irreversiblemente mediante una reacción de endurecimiento y no se ablandan ni se funden cuando se calientan. La razón por la que no se ablandan ni se funden cuando se calientan es que se reticulan químicamente cuando se endurecen. Los ejemplos de resinas termoestables incluyen resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturado, resinas formadoras de poliuretano y resinas epoxi.

30 Los nanocompuestos son compuestos que se forman por unión de materiales en la matriz polimérica que tienen un intervalo de tamaño nanométrico. Típicamente, los materiales que se usan para formar nanocompuestos son arcillas inorgánicas modificadas. Son particularmente útiles artículos de nanocompuestos moldeados termoplásticos porque tienen propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo, resistencia a tracción (psi), módulo (ksi), elongación (%) y temperatura de deformación por calor (°C), en comparación con artículos de compuestos moldeados termoplásticos convencionales, que no son útiles para algunas aplicaciones, por ejemplo, uso a temperaturas elevadas. Aunque los artículos de compuestos moldeados termoestables convencionales tienen buenas propiedades mecánicas, frecuentemente requieren propiedades de rendimiento mejorado.

35 Las arcillas inorgánicas típicas que se usan en la preparación de nanocompuestos incluyen filosilicatos, tales como montmorillonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita y kenyaíta; vermiculita; y similares. Las arcillas inorgánicas son típicamente estructuras multiestratificadas en las que las capas están muy próximas entre sí y contienen cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sodio, potasio o calcio, entre las capas de la arcilla inorgánica. La distancia entre las capas de la arcilla es el denominado “espaciado d”. Convencionalmente, para preparar nanocompuestos a partir de arcilla inorgánica, la arcilla inorgánica, que es hidrófila, se trata con agua para “hinchar” la arcilla inorgánica y de este modo aumentar el espaciado d entre las capas de la arcilla inorgánica. Después, la arcilla hinchada se trata con un agente de intercalación, por ejemplo, una sal de amonio cuaternario para dar la arcilla inorgánica organófila (es decir, hacer a la arcilla inorgánica compatible con monómeros termoplásticos o termoestables y/o resinas) y aumentar adicionalmente el espaciado d por intercambio de los cationes de la arcilla inorgánica con los cationes del agente de intercalación. Después, la arcilla inorgánica intercalada se recupera y se seca. El proceso de tratamiento es engorroso y añade bastante al coste de producir arcillas inorgánicas intercaladas. Después, la arcilla inorgánica intercalada seca se mezcla con un polímero termoplástico o monómero
45 termoestable o resina, que exfolia (separa) algunas de todas las capas de la arcilla inorgánica. En el caso de resinas termoestables, la mezcla se endurece por contacto con un endurecedor y/o catalizador de endurecimiento.

50 Para formar un artículo a partir de la arcilla inorgánica exfoliada, típicamente se mezcla una carga con la arcilla inorgánica exfoliada. Son ejemplos de cargas sílices, talco, carbonato cálcico y alúminas. Después, se le da forma a esta mezcla introduciéndola en un molde. Las mezclas termoplásticas se inyectan en el molde en un estado fundido a elevadas temperaturas y forman un artículo de nanocompuestos tras enfriarse. Las mezclas termoestables se introducen en el molde en un estado líquido o fluido, después se endurecen (se reticulan) con un endurecedor y/o catalizador de endurecimiento para producir un artículo de nanocompuestos conformado.

60 Como se ha mencionado anteriormente, típicamente los artículos de nanocompuestos tienen buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, si se pudiesen producir artículos de nanocompuestos termoestables con propiedades superiores, estos artículos podrían reemplazar a los artículos de compuestos termoestables convencionales, por ejemplo, compuestos de moldeo en láminas (SMC).

65 Todas las referencias que se citan en esta descripción de la “Técnica relacionada” y en la “Descripción detallada de la invención” se incorporan expresamente como referencia.

ES 2 301 851 T3

Esta invención se refiere generalmente a nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable que comprenden una arcilla inorgánica y al menos un compuesto organometálico, como se definen en la reivindicación 1. Las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable se usan para preparar artículos termoestables.

5 El compuesto organometálico actúa como un agente intercalante. Por lo tanto, provoca que el espaciado d de las capas de la arcilla inorgánica de las nanodispersiones aumente, como se muestra por difracción de rayos X. La arcilla inorgánica de la nanodispersión es una arcilla inorgánica parcialmente o totalmente intercalada, es decir, los cationes inorgánicos de la arcilla inorgánica están parcialmente o totalmente desplazados con los cationes del compuesto organometálico. Se usan nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable para preparar artículos termoestables.

15 Los artículos termoestables preparados con las nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable preparadas con diacrilatos y dimetacrilatos metálicos muestran mejoras cuando se comparan con nanodispersiones de arcilla inorgánica termoestable preparadas con agentes intercalantes conocidos en la técnica, por ejemplo, sales de amonio cuaternario. Estas mejoras incluyen:

(a) son térmicamente estables a temperaturas de hasta 250°C, mientras que las preparadas con sales de amonio son típicamente estables hasta de 190°C a 200°C;

20 (b) las sales de alquil amonio actúan como plastificantes y tienden a disminuir las propiedades mecánicas y térmicas de los artículos termoestables preparados con las nanodispersiones de arcilla inorgánica, mientras que los diacrilatos y dimetacrilatos metálicos tienden a mejorar estas propiedades;

25 (c) los diacrilatos y dimetacrilatos metálicos mejoran la adhesión entre superficies diferentes, por ejemplo, superficies orgánicas e inorgánicas; y/o

(d) las sales de alquil amonio causan con frecuencia formación de espuma, que hace que el procesamiento de los artículos termoestables sea más difícil.

30 La descripción detallada y los ejemplos ilustrarán realizaciones específicas de la invención que permiten a un especialista en la técnica practicar la invención, incluyendo el mejor modo. Se contempla que funcionarán muchas realizaciones equivalentes de la invención aparte de las que se describen específicamente.

35 La arcilla inorgánica tratada que se usa para practicar esta invención es única porque el agente intercalante que se usa para preparar la arcilla tratada comprende al menos un compuesto organometálico seleccionado del grupo constituido por acrilato estearato de cinc, diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de calcio y mezclas de los mismos.

40 El agente intercalante organometálico puede usarse junto con otros agentes intercalantes conocidos, preferiblemente sales de amonio cuaternario. Típicamente, las sales de amonio cuaternario (agentes tensioactivos catiónicos) tienen de 6 a 30 átomos de carbono en los grupos alquilo, por ejemplo, grupos alquilo tales como octadecilo, hexadecilo, tetradecilo, dodecilo o restos similares; incluyendo las sales de amonio cuaternario preferidas sal de octadecil trimetil amonio, sal de dioctadecil dimetil amonio, sal de hexadecil trimetil amonio, sal de dihexadecil dimetil amonio, sal de tetradecil trimetil amonio, sal de ditetradecil dimetil amonio y similares.

45 La cantidad de agente intercalante usado puede variar en intervalos muy amplios, pero se usa en cantidad suficiente para reemplazar del 35 al 100 por cien de los cationes de la arcilla inorgánica con los cationes del agente intercalante. Típicamente, la cantidad de agente intercalante es de 10 a 60 partes en peso en base a 100 partes en peso de arcilla inorgánica y, preferiblemente, de 20 a 40 partes en peso en base a 100 partes en peso de arcilla inorgánica. La proporción en peso de agente intercalante organometálico con respecto a otro agente intercalante puede variar en intervalos muy amplios pero es, típicamente, de 100 a 0, preferiblemente, de 80 a 20 y, más preferiblemente, de 60 a 40. La proporción depende principalmente del sistema monómero/polímero y de las propiedades deseadas.

55 El agente intercalante se añade típicamente directamente a la arcilla inorgánica cuando la arcilla inorgánica tratada se prepara por intercambio iónico pero, preferiblemente, se mezcla primero con el monómero y/o resina que se usa para facilitar la intercalación cuando la arcilla inorgánica tratada se prepara *in situ*.

60 Típicamente, se preparan arcillas inorgánicas tratadas a partir de arcillas inorgánicas estratificadas, tales como filosilicatos, por ejemplo, montmorilonita, nontronita, beidelita, volkonskoita, hectorita, saponita, sauconita, magadiita y kenyaíta; vermiculita; y similares. Otros ejemplos representativos incluyen minerales de ílita tales como ledikita; los hidróxidos dobles estratificados o hidróxidos metálicos mixtos; cloruros. Otros materiales estratificados o agregados multicapa que tienen escasas o ninguna carga sobre la superficie de las capas también pueden usarse en esta invención con tal de que puedan intercalarse para aumentar su espaciado interlamina. También pueden emplearse mezclas de uno o más de dichos materiales.

65 Son arcillas inorgánicas estratificadas preferidas las que tienen cargas sobre las capas e iones intercambiables tales como cationes de sodio, potasio y calcio, que pueden intercambiarse, preferiblemente por intercambio iónico, con iones, preferiblemente cationes tales como cationes de amonio o compuestos de organosilano reactivo que provocan

ES 2 301 851 T3

que las partículas multilaminares o estratificadas se deslaminen o hinchen. La arcilla inorgánica estratificada más preferida es montmorillonita.

5 La arcilla inorgánica tratada puede prepararse por intercambio iónico en una etapa distinta. Este método implica primero “hinchar” la arcilla con agua o algún otro disolvente polar y después tratarla con un agente intercalante. La función del agente intercalante es aumentar el “espaciado d” entre las capas de la arcilla inorgánica. Después, la arcilla organófila se aísla y se seca.

10 Las arcillas tratadas también pueden prepararse *in situ* sin intercambio iónico. La arcilla tratada *in situ* se prepara mezclando una arcilla inorgánica estratificada con un monómero o resina que facilite la intercalación y un agente intercalante. En estas arcillas tratadas, los cationes reemplazados por el agente intercalante permanecen en la mezcla.

15 Los ejemplos de monómeros que pueden usarse para facilitar la intercalación incluyen monómeros acrílicos, estireno, monómeros de vinilo (por ejemplo, acetato de vinilo), isocianatos (particularmente poliisocianatos orgánicos), poliamidas y poliaminas. Los ejemplos de resinas que pueden usarse para facilitar la intercalación incluyen resinas fenólicas (por ejemplo, resinas de resol fenólico, resinas de novolac fenólico; y resinas fenólicas procedentes de resorcinol, cresol, etc.); resinas de poliamida, resinas epoxi, por ejemplo, resinas procedentes de bisfenol A, bisfenol F o derivados de las mismas, resinas epoxi procedentes de éter de diglicidilo o bisfenol A o un poliol con epiclorohidrina; aminas polifuncionales, por ejemplo, polialquilenpoliamina; y resinas de poliéster insaturado, por ejemplo, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos y polioles. Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados incluyen los productos de policondensación de (1) propilenglicol y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (2) 1,3-butanodiol y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (3) combinaciones de glicoles de etileno y propileno (aproximadamente el 50 por ciento en moles o menos de etilenglicol) y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (4) propilenglicol, anhídrido maleico y/o ácido fumárico y ácidos dibásicos saturados, tales como o-ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, adípico, sebácico, metilsuccínico y similares. Preferiblemente, se usa estireno para facilitar la intercalación.

20 Se prefiere una arcilla tratada *in situ* debido a su menor coste y porque permite la flexibilidad de diseño cuando se preparan compuestos termoestables tales como SMC, es decir, el agente intercalante puede seleccionarse para que coincida con la estructura de la resina y tenga grupos funcionales reactivos con la resina. Además, la cantidad de agente intercalante puede variarse en el intervalo del 5-50% en peso de la arcilla para obtener las propiedades deseadas. Una mayor cantidad de agente intercalante proporciona una dispersión más completa de las arcillas. Esto puede producir mejoras significativas en la formulación de moldeo, tales como propiedades mecánicas mejoradas y una transparencia aumentada que conduce a moldes que se pigmentan más fácilmente.

25 Aunque puede usarse cualquier resina termoestable en el compuesto, se usan preferiblemente resinas fenólicas, resinas de poliéster insaturado, resinas de éster de vinilo, resinas formadoras de poliuretano y resinas epoxi.

30 Se usan más preferiblemente como resina termoestable resinas de poliéster insaturado. Las resinas de poliéster insaturado son el producto de reacción de policondensación de uno o más alcoholes dihidricos y uno o más ácidos policarboxílicos insaturados. La expresión “ácido policarboxílico insaturado” se pretende que incluya ácidos policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados; anhídridos policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados; haluros de ácidos policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados; y ésteres de policarboxílicos y dicarboxílicos insaturados. Los ejemplos específicos de ácidos policarboxílicos insaturados incluyen anhídrido maleico, ácido maleico y ácido fumárico. También pueden usarse mezclas de ácidos policarboxílicos insaturados y ácidos policarboxílicos saturados. Sin embargo, cuando se usan dichas mezclas, la cantidad de ácido policarboxílico insaturado típicamente sobrepasa el cincuenta por ciento en peso de la mezcla.

35 Los ejemplos de poliésteres insaturados adecuados incluyen los productos de policondensación de (1) propilenglicol y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (2) 1,3-butanodiol y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (3) combinaciones de glicoles de etileno y propileno (aproximadamente del 50 por ciento en moles o menos de etilenglicol) y anhídrido maleico y/o ácido fumárico; (4) propilenglicol, anhídrido maleico y/o ácido fumárico y ácidos dibásicos saturados, tales como o-ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, adípico, sebácico, metil-succínico y similares. Además del poliéster descrito anteriormente, también se pueden usar resinas de poliéster insaturado modificado con ciclopentadieno, como se describen en la Patente de Estados Unidos N° 3.883.612. Se pretenden que estos ejemplos sean ilustrativos de poliésteres adecuados y no se pretende que incluyan todos. El número de ácido hasta que el que se condensan los poliésteres insaturados polimerizables no es particularmente crítico con respecto a la capacidad de la resina de bajo perfil para endurecerse hasta el producto deseado. Son generalmente útiles poliésteres que se han condensado hasta números de ácido de menos de 100, pero se prefieren números de ácido de menos de 70. El peso molecular del poliéster insaturado polimerizable puede variar en un intervalo considerable, teniendo generalmente los poliésteres útiles en la práctica de la presente invención un peso molecular que varía de 300 a 5.000 y, más preferiblemente, de aproximadamente 500-5.000.

40 La formulación de SMC contiene preferiblemente un monómero (de vinilo) etilénicamente insaturado que copolimeriza con el poliéster insaturado. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen acrilato, metacrilatos, metil metacrilato, acrilato de 2-etilhexilo, estireno, divinil benceno y estirenos sustituidos, acrilatos multifuncionales y metacrilatos tales como dimetacrilato de etilenglicol o propanotriacrilato de trimetilol. Se usa preferiblemente estireno como monómero etilénicamente insaturado. El monómero etilénicamente insaturado se presenta habitualmente en el intervalo

ES 2 301 851 T3

de aproximadamente 5 a 50 partes por 100 partes en peso, en base al peso de la resina insaturada, aditivo de bajo perfil y al monómero insaturado, preferiblemente de 20 a aproximadamente 45 partes por 100 partes en peso y más preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 45 partes por 100 partes en peso. El monómero de vinilo se incorpora generalmente en la composición como un diluyente reactivo para el poliéster insaturado.

5 Típicamente, la formulación de SCM contiene un aditivo de bajo perfil (LPA) en la formulación como ayuda para reducir la contracción de artículos moldeados preparados con los SMC. Típicamente, los LPA que se usan en los SMC son resinas termoplásticas. Los ejemplos de LPA adecuados incluyen poliésteres saturados, poliestireno, poliésteres saturados unidos a uretano, acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo y grupo funcional ácido, polímeros y copolímeros de acrilato y metacrilato, homopolímeros y copolímeros que incluyen copolímeros en bloque que tienen estireno, butadieno y butadienos saturados, por ejemplo, poliestireno.

15 Los SMC también contienen un agente de refuerzo, preferiblemente un agente de refuerzo fibroso. Se añaden agentes de refuerzo fibrosos a los SMC para impartir resistencia y otras propiedades físicas deseables a los artículos moldeados formados a partir de los SMC. Los ejemplos de refuerzos fibrosos que pueden usarse en los SMC incluyen fibras de vidrio, amiantos, fibras de carbono, fibras de poliéster y fibras orgánicas naturales tales como algodón y sisal. Los refuerzos fibrosos particularmente útiles incluyen fibras de vidrio que están disponibles en una diversidad de forma incluyendo, por ejemplo, fieltro de hilos de vidrio cortados o continuos, telas de vidrio, vidrio cortado e hilos de vidrio cortados y mezclas de los mismos. Los materiales de refuerzo fibrosos preferidos incluyen hilos de fibra de vidrio de 0,5, 1 y 2 pulgadas (1,27, 2,54 y 5,08 cm).

20 Los SMC contienen preferiblemente una carga. La carga puede ser una carga de baja densidad, que tenga una densidad de 0,5 g/cm³ a 1,7 g/cm³, preferiblemente de 0,7 g/cm³ a 1,3 g/cm³, por ejemplo, tierra de diatomeas, microesferas huecas, esferas de cerámica y perlita y vermiculita expandidas y/o una carga de mayor densidad, por ejemplo, carbonato cálcico, mica, volastonita, talco, caolín, carbono, sílice y alúmina.

30 Las composiciones de moldeo en láminas termoestables comprenden típicamente (a) de aproximadamente 30 a 50 partes de resina termoestable, preferiblemente de aproximadamente 35 a 45 partes; (b) de aproximadamente 1 a 10 de arcilla inorgánica tratada, preferiblemente de aproximadamente 2 a 6 partes; (c) de aproximadamente 10 a 40 partes de aditivo de bajo perfil (preferiblemente como una solución al 50% en estireno), preferiblemente de aproximadamente 15 a 30 partes; (d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio, preferiblemente de aproximadamente 25 a 35 partes; y (e) de 0 a 65 partes de una carga inorgánica, preferiblemente de aproximadamente 20 a 30 partes, en las que las partes se basan en 100 partes de la formulación de resina de SMC.

35 Los SMC también contienen, preferiblemente, un iniciador orgánico. Preferiblemente, los iniciadores orgánicos se seleccionan de entre peróxidos orgánicos que son muy reactivos y se descomponen fácilmente a la temperatura deseada y tienen el índice de endurecimiento deseado. Preferiblemente, el peróxido orgánico se selecciona de entre los que se descomponen fácilmente a temperaturas desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 120°C. Los peróxidos orgánicos a usar en la práctica de la invención se seleccionan típicamente de entre peroxi 2-etilhexanoato de butilo terciario; 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)ciclohexano; 2-etilhexanoato de amilo terciario y carbonato de butil isopropilo terciario; hexilperoxi 2-etilhexanoato terciario; 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi 2-etilhexanoato; hexilperoxipivalato terciario; butilperoxi pivalato terciario; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi) ciclohexano; peróxido de dilauroilo; peróxido de dibenzoilo, peróxido de diisobutirilo; peroxidicarbonatos de dialquilo, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo; VAZ052, que es 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo); peroxidicarbonato de di-4-terc-butilciclohexilo y peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y t-butilperoxi ésteres, tales como butilperpivalato terciario y perpivalato y eodecanoato de terc-butilo. Más preferiblemente, los iniciadores son peroxidicarbonato de di-(4-terc-butil-ciclohexilo) y peróxido de dibenzoilo. Más preferiblemente, el iniciador es peróxido de dibenzoilo usado como una solución o una pasta en lugar de en forma seca. Los iniciadores se usan en una proporción que asciende a un total de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 8 partes por 100 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso.

55 Los SMC también pueden contener un estabilizante o inhibidor. Preferiblemente, los estabilizantes son los que tienen un gran efecto inhibidor de la polimerización a o cerca de la temperatura ambiente. Los ejemplos de estabilizantes adecuados incluyen hidroquinona; toluhidroquinona; di-terc-butilhidroxitolueno (BHT); para-terc-butylcatecol (TBC); mono-terc-butylhidroquinona (MTBHQ); monometil éter de hidroquinona; hidroxianisol butilado (BHA); hidroquinona; y parabenzoquinona (PBQ). Los estabilizantes se usan en una cantidad total que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 partes por 100 partes, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0 partes por 100 partes y, más preferiblemente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 partes en peso por 100 partes en peso del poliéster insaturado.

65 La composición de moldeo en láminas puede incluir además un agente espesante tal como óxidos, hidróxidos y alcoholatos de magnesio, calcio, aluminio y similares. El agente espesante puede incorporarse en una proporción que varía de aproximadamente 0,05 partes a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso, en base al peso de la resina de poliéster insaturado, preferiblemente de aproximadamente 0,1 partes a aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso y, más preferiblemente, de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 3 partes por 100 partes en

ES 2 301 851 T3

peso. Además, o como alternativa, los SMC pueden contener compuestos de isocianato y polioles u otros compuestos reactivos con isocianato, que pueden usarse para espesar los SMC.

5 Los SMC también pueden contener otros aditivos, por ejemplo, promotores de cobalto (Co), agentes nucleantes, lubricantes, plastificantes, reticulantes, colorantes, agentes de liberación del molde, agentes antiestáticos, pigmentos, retardantes de llama y similares. Los aditivos opcionales y las cantidades usadas dependen de la aplicación y de las propiedades requeridas.

10 Los SMC son útiles para preparar artículos moldeados, particularmente láminas y paneles. Las láminas y paneles pueden conformarse mediante procesos convencionales, tales como procesamiento al vacío o mediante presión en caliente. Los SMC se endurecen por calentamiento, contacto con radiación ultravioleta y/o catalizadores u otros medios apropiados. Las láminas y paneles pueden usarse para cubrir otros materiales, por ejemplo, madera, vidrio, cerámica, metal o plásticos. También pueden estar laminados con otras películas plásticas u otras películas protectoras. Son particularmente útiles para preparar partes de vehículos, automóviles y barcos recreativos y para paneles de construcción.

20 La descripción detallada y los ejemplos ilustrarán realizaciones específicas de la invención que permiten a un especialista en la técnica practicar la invención, incluyendo el mejor modo. Se contempla que funcionarán muchas realizaciones equivalentes de la invención aparte de éstas que se describen específicamente.

Abreviaturas

Se usan las siguientes abreviaturas:

25	Resina A7221	= resina isoftálica fabricada por Ashland Specialty Chemical Company.
	BP	= peróxido de benzoílo, un catalizador de endurecimiento.
30	CL-10A	= una arcilla modificada inorgánica preparada por intercambio iónico que implica hinchar CLNA con agua y después la intercalación con DMBTAC, de tal modo que la proporción en peso de CLNA/DMBTAC sea de aproximadamente 70:30, disponible en el mercado de Southern Clay Products.
35	CLNA	= una arcilla inorgánica no tratada, que no se ha tratado con agua ni con una sal de amonio cuaternario (es decir, que no está intercalada), disponible en el mercado de Southern Clay Products.
	DMBTAC	= cloruro de sebo de dimetil bencil amonio.
40	Resina DCPD	= resina de poliéster insaturado modificada con dicitlopentadieno (D1657-HV1), fabricada por Ashland Specialty Chemical, una división de Ashland Inc.
	ELG (%) 4204	= elongación del artículo moldeado de ensayo medido mediante Instron Model.
45	HDT (°C)	= temperatura de deformación por calor, medida mediante Heat Distortion Tester Vista 6.
	MC	= Mineral Colloid, una arcilla comercial de Southern Clay Products, que está menos purificada que la CLNA y es menos cara.
50	SARTOMER 705	= diacrilato de cinc, suministrado por Sartomer.
	SARTOMER 706	= diacrilato de cinc con algo de estearato de cinc, un agente intercalante organometálico suministrado por Sartomer.
55	SARTOMER 708	= dimetacrilato de cinc, suministrado por Sartomer.
	SARTOMER 636	= diacrilato de calcio, suministrado por Sartomer.
	STY	= monómero de estireno.
60	T/S 4204.	= resistencia a tracción del artículo moldeado, medida mediante Instron Model.
	UPE	= resina de poliéster insaturado.

65

Ejemplos

Aunque la invención se ha descrito con respecto a una realización preferida, los especialistas en la técnica entenderán que pueden realizarse diversos cambios y que pueden sustituirse equivalentes por sus elementos sin alejarse del alcance de la invención. Además, pueden realizarse muchas modificaciones para adaptar una situación o material en particular a los contenidos de la invención, sin alejarse del alcance fundamental de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a la realización en particular descrita como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En esta solicitud, todas las unidades están en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Como nota preliminar, los datos indican que no se puede preparar eficazmente arcilla inorgánica intercalada sólo por adición del agente intercalante a la arcilla inorgánica. De acuerdo con la técnica anterior, típicamente se preparan arcillas inorgánicas tratadas por intercambio iónico. Este método implica añadir agua a la arcilla inorgánica para hinchar la arcilla (aumentar el espaciado d), de tal modo que el agente intercalante cuaternario (habitualmente una sal de amonio) puede intercalar eficazmente la arcilla inorgánica. Véase la Tabla I, que resume experimentos que muestran el efecto de diferentes variables sobre el aumento del espaciado d. El espaciado d se determinó a partir de patrones de difracción de rayos X recogidos con un difractor Siemens D 500, usando una fuente de rayos x de cobre monocromado que funcionaba a 30 mA/40KV.

Control

Arcilla CLNA

Se midió el espaciado d de la CLNA, una arcilla hinchada con agua pero no tratada con un agente intercalante. Los datos en la Tabla I indican que existe un ligero aumento en el espaciado d, pero que el espaciado d revierte al valor inicial después del secado.

Ejemplo de comparación A

Arcilla CLNA tratada con DMBTAC por adición de agente intercalante directamente a la arcilla

Se trataron 20 partes de CLNA con 8 partes de DMBTAC. Los datos en la Tabla I indican que se produjo un aumento en el espaciado d.

Ejemplo 1

Preparación de arcilla inorgánica tratada por intercambio iónico usando sólo un compuesto organometálico como agente intercalante

Se trató CLNA, después de hincharse con agua, con SARTOMER 706 como agente intercalante. En un recipiente de reacción, se mezclaron 2 g de SARTOMER 706 y 8 g de CLNA en agua desionizada con agitación durante 2 horas. La mezcla era opaca y tenía una elevada viscosidad a 60°C. La arcilla tratada se filtró, se lavó con agua, se secó, se molió y tamizó a través de una malla de 350. El espaciado d de la arcilla tratada se proporciona en la Tabla I.

Ejemplo 2

Preparación de arcilla inorgánica tratada in situ usando sólo un compuesto organometálico como agente intercalante

Se preparó una arcilla inorgánica tratada usando SARTOMER 706 como agente intercalante. En un recipiente de reacción, se disolvieron 2 g de SARTOMER 706 en 60 g de estireno. Después, se añadieron 8 g de arcilla CLNA inorgánica con agitación. La mezcla era opaca y tenía una baja viscosidad. El espaciado d de la arcilla tratada se proporciona en la Tabla I.

Ejemplo 3

Preparación de arcilla inorgánica tratada preparada in situ usando una mezcla de un compuesto organometálico y un compuesto de amonio como agente intercalante

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto por que el agente intercalante que se usó era una mezcla de SARTOMER 706 y DMBTAC en una proporción en peso de 60 a 20. El espaciado d de la arcilla tratada se proporciona en la Tabla I.

65

ES 2 301 851 T3

TABLA I

Valores de espaciado d de materiales de arcilla inorgánica modificada

Ejemplo	Arcilla	Agente intercalante	Espaciado d en gel con monómero (Å)	Espaciado d de arcilla seca (Å)	Intensidad de espaciado d en colada de UPE (Å)
Control 1	CLNA	Ninguno	12,4 en agua	10,1	10,4 (alta intensidad)
Control 2	CLNA	Ninguno	12,1 en estireno	10,3	
A	CLNA	DMBTAC	35,4 en estireno	18,6	13,6 (muy baja intensidad)
1	CLNA	SARTOMER 706	21,3 en agua	13,4	12,4 (muy baja intensidad)
2	CLNA	SARTOMER 706	21,5 en estireno	12,7	12,9 (muy baja intensidad)
3	CLNA	SARTOMER 706/DMBTAC	35,0 en estireno	18,1	13,8 (muy baja intensidad)

Los máximos de difracción de rayos x (XRD) de Cloisite Na en gel y polvo seco tienen una intensidad muy elevada. Los datos en la Tabla I indican que se produce un escaso o ningún aumento en el espaciado d cuando se usa CLNA sin un agente intercalante. El uso de DMBTAC, SARTOMER 706 y una mezcla de DMBTAC y SARTOMER 706 aumenta el espaciado d.

La Tabla I muestra que el espaciado d de arcilla seca es el mayor con DMBTAC debido a su larga cola alifática (C₁₈). Por otro lado, debido a que la molécula de diacrilato de cinc es muy pequeña, el espaciado d no es muy grande. (La cantidad de ácido esteárico en SR 706 es tan pequeña que no afecta al espaciado d). No obstante, el diacrilato de cinc hace que la superficie de la arcilla sea organófila, de tal modo que se hace compatible con monómeros y resinas. Por lo tanto, la nanoarcilla tratada con SR 706 se hincha en monómeros tales como estireno, metacrilato de metilo y permite que grandes moléculas de resina de poliéster insaturado penetren en las galerías de la arcilla. Esto podría conducir a la exfoliación de la arcilla durante la polimerización de la resina, dando como resultado una pérdida de cristalinidad de la arcilla. Por lo tanto, los patrones de XRD de colada de UPE muestran máximos de intensidad muy bajos, que se corresponden con estructuras intercaladas de arcilla. La adición del DMBTAC al diacrilato de cinc mejora la dispersión de la nanoarcilla en monómero o sistema de monómero/resina y evita la sedimentación de la arcilla durante el almacenamiento. Esta característica es importante en aplicaciones en las que se requiere un almacenamiento prolongado de la dispersión.

Ejemplos B y 4-6

Preparación de coladas con las arcillas inorgánicas tratadas de los Ejemplos 1 y 2

Se usaron las arcillas tratadas de los Ejemplos A y 1-3 para preparar coladas transparentes con un poliéster insaturado. Se realizaron ensayos para determinar las propiedades térmicas y mecánicas de las coladas para ver cómo eran de útiles las arcillas tratadas en la preparación de coladas. Para preparar las coladas de ensayo, se disolvieron 2 g de compatibilizador en 60 g de estireno. Después, se añadieron 8 g de arcilla inorgánica Cloisite Na de Southern Clay Products con agitación. La mezcla tenía una elevada viscosidad y un aspecto transparente cuando se usó DMBTAC u opaco cuando sólo se usó Sartomer 706.

Después, se añaden 80 g de resina de poliéster de dicitlopentadieno (D1657-HV1), fabricada por Ashland Specialty Chemical Company, una división de Ashland Inc., para reducir la viscosidad. Después, los componentes se mezclaron usando agitación con cizalla durante 15 minutos a 6000 rpm. La arcilla tratada orgánicamente se forma *in situ* durante

ES 2 301 851 T3

esta etapa. Después, se añaden 100 g adicionales de D1657-HV1 y se mezclan minuciosamente durante 30 minutos. Esto es para mantener la proporción de estireno con respecto a poliéster deseada. Las muestras de algunos geles de estireno se analizaron con XRD para determinar el espaciado d de la arcilla con diferentes agentes intercalantes.

5 Las mezclas anteriores se usaron para preparar coladas transparentes para análisis por XRD y ensayos térmicos y mecánicos. Las coladas se prepararon usando el 1% de peróxido de benzoílo y endureciendo a temperaturas elevadas, de la forma siguiente:

- 0,5 h a 75°C

10

- 0,5 h a 63°C

- 1 h a 71°C

15

- 2 h a 82°C

- postendurecimiento durante 2 h a 150°C.

Los resultados se resumen en la Tabla II.

20

TABLA II

Propiedades físicas y mecánicas de artículos de nanocompuestos preparados con arcillas tratadas

25

Ejemplo	Arcilla	T/S (psi)	MOD (ksi)	ELG (%)	HDT (°C)
B	A	6520	598	1,16	90
4	1	7005	682	1,15	97
5	2	7240	695	1,20	96
6	3	6470	656	1,20	94

30

35

Los resultados de la Tabla II muestran que las coladas preparadas con la nanodispersión usando SARTOMER 706 tenían una resistencia a tracción aumentada (10-15%), un módulo aumentado (30-40%) y esencialmente una elongación igual. La HDT está aumentada en 6°C con sólo el 0,8% de Sartomer SR706. Son posibles aumentos mayores con una mayor concentración de SR706. Existe cierta reducción en las propiedades mecánicas de UPE cuando se añade DMBTAC debido a su efecto plastificante sobre UPE.

40

TABLA III

Ejemplo de colada transparente que muestra una resina diferente y un diacrilato de cinc diferente

45

Ejemplo	Descripción de la muestra	Resistencia a tracción (psi)	Módulo (ksi)	Elongación (%)	HDT (°C)
7	Resina A7221	10025	594	2,20	110
8	A7221 + DMBTAC al 0,8% + Cloisite Na al 3,2%	8904	665	1,57	108
9	A7221 + SR705 al 2%	9685	571	1,97	115
10	A7221 + DMBTAC al 0,8% + Cloisite Na al 3,2% + SR705 al 2%	10121	661	2,06	116

50

55

60

65

ES 2 301 851 T3

Los resultados de la Tabla III muestran que la adición de nanoarcilla con diacrilato de cinc aumenta el módulo en aproximadamente el 10% y la HDT en 6°C de una colada transparente con resina isoftálica A7221, sin reducir la resistencia y la elongación. Ésta es una resina de alto rendimiento es muy difícil obtener mejoras. Son posibles mejoras adicionales aumentando la concentración de nanoarcilla y diacrilato de cinc.

Ejemplos de formulaciones de SMC

En los Ejemplos 11-16, se formaron varias pastas de SMC. Las formulaciones se describen en la Tabla IV. El procedimiento de preparación es de la forma siguiente:

El diacrilato metálico se disuelve en una solución de aditivo de bajo perfil (LPA) en estireno y después se añade arcilla inorgánica con agitación. La resina de poliéster insaturado se añade y se mezcla durante aproximadamente 30 minutos en agitación a alta cizalla para asegurar una completa intercalación de la arcilla. Cualquier burbuja de aire atrapada durante la mezcla se elimina por desgasificación al vacío u otros métodos apropiados. Los componentes restantes de la pasta de SMC se añaden y se mezclan minuciosamente. La mezcla resultante tiene una viscosidad de 30.000-40.000 cPs (mPa·s), que se requiere para el procesamiento de SMC.

TABLA IV
Formulaciones de SMC

	Control	11	12	13	14	15	16
Éster de vinilo A2005	80	80	80	80	80	80	80
LPA NP2000	20	20	20	20	20	20	20
Pigmento CM20540	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Estearato de cinc	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
TBPB	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Cloisite Na			3,2	3,2	3,2	3,2	
Mineral Colloid							2,0
Carbonato cálcico W4	145	145	145	145	145	145	145
Sartomer SR705		5	2	5			4
Sartomer SR708					5		
Sartomer SR636						2	

Se realizaron ensayos preliminares por moldeo de pastas de SMC en paneles de ensayo y endureciéndolos en un Carver Laboratory Press a aproximadamente 150°C. Después, se determinaron las propiedades mecánicas y térmicas de las placas moldeadas usando DMA (análisis dinámico mecánico). Estos ensayos preliminares, basados en la pasta, estiman cómo será de eficaz un SMC en la preparación de artículos moldeados.

En otros ensayos, se prepararon SMC añadiendo fibra de vidrio a las pastas (aproximadamente 35 por ciento de fibra de vidrio en peso, en base al peso de la pasta). Se prepararon placas de ensayo por formación de los SMC en una máquina de SMC de 24 pulgadas (60,96 cm) y compresión de placas planas de moldeo a 150°C y 1000 psi (6,89 MPa) de presión durante 2 minutos. Las placas de ensayo de 12 pulgadas por 12 pulgadas (30,48 cm x 30,48 cm) se evaluaron para determinar la contracción de la parte fría con respecto al molde frío, la calidad superficial y las propiedades mecánicas y térmicas convencionales, tales como Tg (temperatura de transición vítrea) y módulos.

Los resultados de ensayo se generaron a partir de ensayos sobre muestras que contenían fibra de vidrio. Los resultados de ensayo se generaron mediante el análisis dinámico mecánico usando el procedimiento GMP.UP.018 de General Motors y se resumen en la Tabla V.

ES 2 301 851 T3

TABLA V

Propiedades térmicas y mecánicas de SMC basados en resina de éster de vinilo A2005 con nanoarcillas y otros aditivos

Ejemplo	Formulación de SMC	Tan Δ 1 ^a Exploración (°C)	Tan Δ 2 ^a Exploración (°C)	HDT bajo carga (°C)	Módulo de flexión a 150°C 1 ^a Exploración (GPa)	Módulo de flexión a 150°C 2 ^a Exploración (GPa)
Control	Control	177,4	182,6	121,6	1,31	1,68
17	11	186,1	189,6	131,2	1,95	2,28
18	12	185,1	187,3	130,4	1,97	2,25
19	13	190,7	194,4	133,7	2,37	2,56
20	14	185,0	189,6	134,4	2,01	2,31
21	15	186,7	190,3	127,3	2,06	2,53
22	16	>200	211,1	139,6	2,59	2,82

Los datos de la Tabla V muestran que ambas formulaciones con y sin fibra de vidrio muestran un aumento significativo en la Tg, determinada mediante Tan Δ , con la adición de nanoarcilla y diacrilatos metálicos. También está significativamente aumentado el módulo de flexión a temperatura elevada, especialmente en formulaciones sin fibra.

ES 2 301 851 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una nanodispersión de arcilla inorgánica termoestable que comprende una arcilla inorgánica que tiene más de una capa y un compuesto organometálico seleccionado del grupo constituido por acrilato estearato de cinc, diacrilato de cinc, dimetacrilato de cinc, diacrilato de calcio y mezclas de los mismos como primer agente intercalante y, opcionalmente, un segundo agente intercalante en el que el primer y el segundo agente intercalante están presentes en una cantidad suficiente para reemplazar del 35 al 100 por cien de los cationes de la arcilla inorgánica con cationes del agente intercalante.
- 10 2. La nanodispersión de arcilla de la reivindicación 1, en la que la arcilla inorgánica se trata por intercambio iónico antes de la adición del compuesto organometálico.
- 15 3. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 1, en la que la nanodispersión se prepara *in situ* poniendo en contacto a la arcilla inorgánica con una mezcla del compuesto organometálico y un agente facilitador de la intercalación.
- 20 4. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 3, en la que el agente facilitador de la intercalación es un monómero y/o resina que es compatible con la arcilla inorgánica.
- 25 5. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 4, en la que la arcilla inorgánica es arcilla de montmorilonita.
- 30 6. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 5, en la que el agente facilitador de la intercalación se selecciona del grupo constituido por monómero de estireno, monómero acrílico, resinas epoxi y polioles.
- 35 7. La nanodispersión de arcilla inorgánica que comprende la nanodispersión de arcilla inorgánica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un endurecedor.
- 40 8. La nanodispersión de arcilla inorgánica que comprende la nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 3 y un endurecedor.
- 45 9. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 8, en la que se usa estireno como el agente facilitador de la intercalación, se usa un poliéster insaturado como el endurecedor y se usa un peróxido como catalizador a temperaturas elevadas.
- 50 10. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 8, en la que se usa una resina epoxi como el agente facilitador de la intercalación y se usa una poliamida como el endurecedor con un amina terciaria como catalizador.
- 55 11. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 8, en la que se usa un poliol como el agente facilitador de la intercalación, se usa un poliisocianato orgánico como el endurecedor y se usa una amina terciaria como catalizador.
- 60 12. La nanodispersión de arcilla inorgánica de la reivindicación 8, en la que se usa una resina epoxi como el agente facilitador de la intercalación y se usa una amina polifuncional como el endurecedor.
- 65 13. Una composición de moldeo que comprende la nanodispersión de arcilla inorgánica de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 y una carga.
14. La composición de moldeo de la reivindicación 13, que comprende además un aditivo de bajo perfil.
15. La composición de moldeo de la reivindicación 14, que comprende:
- (a) de 30 a 50 partes de resina termoestable;
 - (b) de 1 a 10 partes de arcilla inorgánica tratada;
 - (c) de 10 a 40 partes de un aditivo de bajo perfil;
 - (d) de 15 a 40 partes de fibra de vidrio; y
 - (e) de 0 a 65 partes de una carga inorgánica,
- en la que dichas partes en peso se basan en 100 partes de composición de moldeo.