

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 345**

51 Int. Cl.:

C09C 1/42 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2019** **E 19175290 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3741812**

54 Título: **Método para preparar una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente utilizando un agente exfoliante que comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2022

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MISIAK, HANNS;
ZHAO, LIGANG;
KINZELMANN, HANS-GEORG;
AMSCHLER, SONJA;
MAYR, LINA;
BREU, JOSEF y
EDENHARTER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 924 345 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

Método para preparar una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente utilizando un agente exfoliante que comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y agua

La invención se refiere a un método para preparar un filosilicato exfoliado por lo menos parcialmente, p. ej., una arcilla. La presente invención se refiere, además, a una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente que puede obtenerse mediante dicho método, y a una suspensión que comprende dicha arcilla, así como a la utilización de dicha arcilla exfoliada por lo menos parcialmente y de una suspensión que comprende dicha arcilla exfoliada por lo menos parcialmente. Además, la presente invención se refiere adicionalmente a una composición polimérica que comprende una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente y/o a una suspensión que comprende una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente.

En composiciones poliméricas, tales como sellantes, recubrimientos y adhesivos, se utilizan agentes de carga con el fin de modificar las propiedades físicas de la formulación correspondiente. Una clase típica de agentes de carga son los compuestos minerales, tales como los silicatos. En general, la relación de aspecto (relación del tamaño de la partícula en diferentes dimensiones, en particular la relación entre el diámetro más largo y el diámetro más corto; o con frecuencia denominada "relación de aspecto" en el caso de partículas de tipo plaqueta, siendo la fracción del diámetro lateral dividida por el grosor) de partículas de agentes de carga es el factor clave para mejorar las propiedades que los agentes de carga imparten a una composición polimérica, que puede comprender funciones de barrera frente a gases y/o líquidos, y retardancia a la llama, así como propiedades mecánicas y térmicas globales de la composición polimérica.

La eficiencia del efecto de barrera a los gases, con respecto a la correlación entre el ensayo mineral y la barrera, se incrementa acusadamente con la planicidad de las partículas (es decir, su relación de aspecto), es decir, en los mismos ensayos minerales, las relaciones de aspecto crecientes resultan en mejores barreras a los gases. Con respecto a las propiedades de barrera a los gases, así como de dispersabilidad global de las partículas de arcilla dentro de una matriz polimérica, resultan ventajosas las relaciones de aspecto enormes, de varios miles. Las relaciones de aspecto de las partículas de arcilla laminadas pueden maximizarse mediante hinchamiento osmótico. A continuación, las partículas/capas de arcilla hinchadas osmóticamente se deslaminan o se exfolian unas de otras, lo que es diferente de la forma normal en pilas.

El hinchamiento osmótico se produce en suspensiones acuosas y puede fomentarse/incrementarse mediante, por ejemplo, la introducción de cationes de litio, ya que de esta manera se mejora la hidratación global de las superficies de las partículas de arcilla. El hinchamiento osmótico de los minerales de la arcilla resulta en partículas de arcilla exfoliadas con relaciones de aspecto comparativamente enormes.

El hinchamiento osmótico habitualmente requiere varias etapas, tal como el tratamiento con compuestos químicos especiales y, además, la exposición a fuerzas de cizalla elevadas (p. ej., la agitación a frecuencia muy alta), o en el caso de la hectorita sintética, el tratamiento inicial con agua. La transferencia posterior de la mezcla de arcilla exfoliada, tal como hectorita sintética, y agua en otras formulaciones acuosas o en formulaciones orgánicas hasta el momento ha requerido la modificación superficial.

Por ejemplo, en las referencias de la literatura a continuación, la arcilla exfoliada en primer lugar se trata con agua y después se trata con especies de amonio cuaternizado para conseguir la modificación superficial.

- D. Kunz, J. Schmid, P. Feicht, J. Erath, A. Fery, J. Breu; ACS Nano, 7; nº 5 (2013) 4275-4280;
- H. Kalo, M. W. Möller, D. A. Kunz, J. Breu; Nanoscale, 4 (2012) 5633-5639;
- M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmid, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu; J. Am. Chem. Soc., 29 (2013) 1280-1285 y
- el documento nº WO 2018/033551 A1

Dicho tratamiento de modificación superficial también requiere añadir etapas adicionales, tales como la mezcla con solventes o la centrifugación, el tamizado, etc., para transferir la arcilla exfoliada de medio acuoso a un medio a base de solvente. Solo después de la transferencia del medio, la arcilla exfoliada en medio a base de solvente puede aplicarse en las composiciones poliméricas a base de solvente, tales como adhesivos a base de solvente. Por ejemplo, en el caso de que el agente de carga utilizado en la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente contenga una cantidad significativa de agua, el componente isocianato reaccionará con el agua, produciendo una masa frágil, sin ninguna capacidad de adherirse a superficies, que además mostrará la generación de espuma debido a la generación de CO₂.

Además, H. Xia y M. Song, Polym. Int. 55:229-235 (2006) dan a conocer la exfoliación de las capas de arcilla mediante mezcla directa en un poliéter poliol con ramificación trihidroxilo. Sin embargo, el método requiere la mezcla de la arcilla y el poliéter poliol específico a una temperatura más alta durante un tiempo relativamente prolongado. P. Boulet et.al. en J.Mater.Chem., 20003, 13, 2540-2550 dan a conocer el intercalado de compuestos bifuncionales únicos a base de

poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), con y sin grupos terminales modificados, en arcillas de Na⁺-montmorillonita y Na⁺-hectorita. En el documento nº WO 2015/010011 A1 se da a conocer un agente exfoliante para viscosificar un líquido base no acuoso que comprende un carbonato de glicerina, un alcohol alcoxilado oligomérico y una arcilla organofílica.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un agente exfoliante alternativo para el hinchamiento osmótico/exfoliación de diversos minerales, en particular minerales de arcilla laminados, tales como filosilicatos, en particular del tipo hectorita, que permiten la preparación directa y sencilla de suspensiones de dichos minerales modificados en medio no acuoso. En otras palabras, en lugar de exfoliar la hectorita en agua y posteriormente llevar a cabo la transferencia al interior de la matriz orgánica (p. ej., una formulación a base de solvente), la hectorita puede exfoliarse directamente en el medio orgánico.

A este respecto, los inventores inesperadamente han encontrado que la utilización de un agente exfoliante que comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y una cantidad muy reducida de agua, permite la exfoliación por lo menos parcial o incluso completa del mineral. Las suspensiones resultantes de arcillas exfoliadas/minerales pueden utilizarse directamente como aditivos para adhesivos, sellantes y composiciones de recubrimiento, que después muestran propiedades mejoradas de barrera a los gases.

La figura 1 muestra los resultados de la medición de SAXS (por sus siglas en inglés, dispersión de rayos X de ángulo pequeño) en la muestra basada en el Ejemplo 4.

La figura 2 muestra los resultados de la medición de SAXS (dispersión de rayos X de ángulo pequeño) en la muestra basada en el Ejemplo 3.

La figura 3 muestra los resultados de la medición de SAXS (dispersión de rayos X de ángulo pequeño) en la muestra basada en el Ejemplo 5.

La figura 4 muestra los resultados de la medición de SAXS (dispersión de rayos X de ángulo pequeño) en la muestra basada en el Ejemplo 4.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere de esta manera a un método para la preparación de una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente, que comprende las etapas de:

- (1) proporcionar una arcilla,
- (2) proporcionar un agente exfoliante, que comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y agua, en el que el agua está presente en una cantidad de 10 % en volumen o inferior respecto al volumen del agente exfoliante,
- (3) mezclar la arcilla y el agente exfoliante, y
- (4) obtener la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente que puede obtenerse mediante un método de preparación tal como se describe en la presente memoria.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria.

En todavía otro aspecto, la presente invención se refiere además a la utilización de una arcilla por lo menos parcialmente exfoliada tal como se da a conocer en la presente memoria.

En un aspecto todavía adicional, la presente invención se refiere a la utilización de una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria.

Finalmente, la presente invención se refiere además a una composición polimérica que comprende una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente y/o a una suspensión que comprende una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria.

Se explican realizaciones preferentes adicionales en las reivindicaciones.

En la presente especificación, los términos "un" y "una" y "por lo menos una" son equivalentes a la expresión "una o más" y pueden utilizarse intercambiabilmente.

"Una o más", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a por lo menos una y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies referenciadas. De manera similar, "por lo menos una" se refiere a una o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. "Por lo menos una", tal como se utiliza en la presente memoria en relación a cualquier componente, se refiere al número de moléculas químicamente diferentes, es decir, al número de tipos diferentes de las especies referenciadas, aunque no al número total de moléculas.

En la presente memoria se hace referencia al peso molecular de un polímero o sus componentes, dicha referencia se refiere al peso molecular medio en número, M_n , en caso de que no se indique explícitamente lo contrario. El peso

molecular medio en número, M_n , puede calcularse basándose en el análisis de grupos terminales (números de OH según la norma DIN 53240) o puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1:2007-08 con THF como el eluyente. En caso de que no se indique lo contrario, todos los pesos moleculares dados son los determinados mediante análisis de grupos terminales. El peso molecular medio en peso, M_w , puede determinarse mediante GPC, tal como se ha indicado para M_n .

Todos los porcentajes proporcionados en la presente memoria en relación a las composiciones o formulaciones se refieren al % en peso respecto al peso total de la composición o fórmula respectiva, en caso de que no se indique explícitamente lo contrario.

El método para preparar arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la presente invención comprende las etapas siguientes:

En una primera etapa, se proporciona una arcilla. En el contexto de la presente invención, cualquier arcilla, que se caracteriza por una estructura mineral laminada, puede hincharse osmóticamente y exfoliarse en un método tal como se da a conocer en la presente memoria. En diversas realizaciones, la arcilla es una arcilla osmóticamente hinchable. En diversas realizaciones, la arcilla es un mineral silicato en capas natural o sintético. Por ejemplo, la arcilla puede ser un filosilicato. En diversas realizaciones, la arcilla se selecciona preferentemente del grupo que consiste en esmectita, montmorillonita, saponita, beidellita, montmorillonita, hectorita, estevensita, vermiculita, caolinita, hallosita, magadiita y fluorohectorita. La arcilla puede contener cationes presentes naturalmente dentro de la red molecular de la arcilla, tal como Ca^{2+} , K^+ , Na^+ o Li^+ . Dichas arcillas o arcillas prístinas son productos comerciales ampliamente disponibles en el mercado. Alternativamente, pueden sintetizarse mediante el método descrito en, por ejemplo, Stöter, M.; Kunz, D. A.; Schmidt, M.; Hirsemann, D.; Kalo, H.; Putz, B.; Senker, J.; Breu, J. Nanoplatelets of Sodium Hectorite Showing Aspect Ratios of 20000 and Superior Purity. Langmuir 2013, 29, 1280-1285.

En diversas realizaciones, la arcilla proporcionada en la primera etapa del método según la presente invención es un filosilicato.

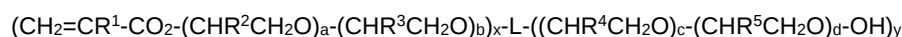
En diversas realizaciones, la arcilla proporcionada en la primera etapa del método según la presente invención preferentemente es hectorita.

En una segunda etapa se proporciona por lo menos un agente exfoliante. La expresión "agente exfoliante", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla de compuestos, que somete la arcilla, tal como hectorita, a hinchamiento osmótico, y se dispersan capas de 1 nm de grosor en la matriz principal, formando una estructura compuesta a microescala. De esta manera, el hinchamiento osmótico y la exfoliación de la arcilla depende de las características químicas del agente exfoliante. En el contexto de la presente invención, la estructura de los agentes modificadores de la arcilla se selecciona deliberadamente, de manera que puede obtenerse una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente mediante la utilización de los compuestos dados a conocer en la presente memoria.

Según la presente invención, el agente exfoliante comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y una cantidad muy reducida de agua. El agente, preferentemente agua desmineralizada, se encuentra presente en una cantidad de 10 % en volumen o inferior, preferentemente entre 0,5 % y 10 % en volumen, más preferentemente entre 0,1 % y 5 % en volumen, y todavía más preferentemente entre 0,5 % y 3 % en volumen, respecto al volumen del agente exfoliante. Por lo tanto, el agua no desempeña un papel importante, ni con respecto al hinchamiento y la exfoliación de la arcilla, ni con respecto a las características de la matriz que contiene la arcilla, p. ej., la polaridad y las propiedades químicas, en el contexto de la presente invención. El agente exfoliante tal como se describe en la presente invención puede presentar grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo y/o tiol, que permiten su reacción con entrecruzante y están integrados en la red macromolecular, formándose durante el endurecimiento.

Inesperadamente, los inventores han encontrado que puede conseguirse una exfoliación excelente de la arcilla mediante la utilización de dicha combinación de compuestos orgánicos y una cantidad reducida de agua.

El éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) puede representarse mediante:



en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 a R^5 son, cada uno independientemente, hidrógeno o alquilo C_{1-6} , y preferentemente son, cada uno independientemente, hidrógeno, metilo o etilo, L es un enlace sencillo o grupo de enlace de valencia w seleccionado de entre alquileo C_{1-12} de cadena lineal o ramificada, alquileo cíclico C_{3-12} , fenileno, residuo de un poliol C_{1-12} , sustituido opcionalmente con un grupo reactivo, p. ej., un grupo hidroxilo, tiol, epoxi, vinilo o éster (meta)acrílico, y preferentemente es un enlace sencillo o residuo pentaeritritol, x es un valor entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3, w es un valor entre 2 y 6, preferentemente entre 2 y 4, a y b son, cada uno independientemente, 1 a 50, preferentemente 1 a 30, y c y d son, cada uno independientemente, 0 a 50, preferentemente 0 a 30, con la condición de que, en el caso de que L sea un enlace sencillo, x e y son 1, y en el caso de que L sea el grupo de enlace de valencia w, w es la suma de x e y.

Según la presente invención, el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) contiene por lo menos un grupo hidroxilo terminal, y preferentemente uno o dos grupos hidroxilo terminales.

En diversas realizaciones, el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) se selecciona de entre mono(meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) pentaeritritol y una combinación de los mismos, preferentemente se selecciona de entre mono(meta)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(meta)acrilato de poli(óxido de propileno), di(meta)acrilato de poli(óxido de etileno) pentaeritritol y una combinación de los mismos.

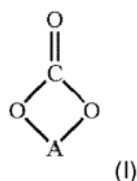
En determinadas realizaciones, el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) presenta un peso molecular medio en número de entre 150 y 3.000, preferentemente de entre 200 y 2.000.

El éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) en la presente invención se encuentra disponible comercialmente o puede prepararse mediante el método bien conocido de la técnica.

Los ejemplos del éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) son monometacrilato de polietilenglicol con un Mn de 360, monoacrilato de polipropilenglicol con un Mn de 475 y monoacrilato de polipropilenglicol con un Mn de 375, todos de Sigma-Aldrich.

Según la presente invención, el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) se encuentra parcial en una proporción de entre 30 % y 90 %, preferentemente de entre 50 % y 85 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.

El carbonato cíclico adecuado para la presente invención se selecciona del compuesto siguiente, el dímero del mismo, y una combinación del mismo.



En la fórmula (I), A puede estar representado por $(C(R^6R^7))_p$, en el que p es 2 o más, preferentemente es 2 o 3, particularmente preferentemente es 2, R^6 y R^7 , cada uno independientemente, es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo saturado sustituido opcionalmente, aromático o arilalifático, de cadena lineal o ramificada o cíclico, saturado o insaturado, con 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo éter con 1 a 12 átomos de carbono y hasta 3 átomos de oxígeno. A puede estar representado por R^8X , en el que R^8 es un grupo hidrocarburo sustituido opcionalmente, alifático divalente, cicloalifático, aromático, arilalifático o que contiene éter, con 1 a 20 átomos de carbono, y X es un grupo hidroxilo, epoxi, ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico. O A puede estar representado por Z, en el que Z es un grupo polimerizable insaturado, preferentemente un grupo éster de vinilo, o de ácido (meta)acrílico, maleico, fumárico, itacónico o crotónico.

El carbonato cíclico puede presentar un peso molecular medio en número de entre 50 y 1.000, y preferentemente de entre 50 y 500.

En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se selecciona del grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerol, 5-etil-5-(hidroximetil)-1,3-dioxano-2-ona, 1,3-dioxano-2-ona, 5-((aliloxi)metil)-5-etil-1,3-dioxano-2-ona, 1,3-dioxepín-2-ona, y una combinación de los mismos, y más preferentemente se selecciona de entre carbonato de vinileno, carbonato de glicerol y una combinación de los mismos.

El éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) en la presente invención se encuentra disponible comercialmente o puede prepararse mediante el método bien conocido de la técnica.

Según la presente invención, el carbonato cíclico se encuentra presente en una proporción de entre 5 % y 60 %, preferentemente de entre 10 % y 50 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.

En una realización, el agente exfoliante comprende entre 30 % y 90 %, preferentemente entre 50 % y 85 % en volumen de éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), entre 5 % y 60 %, preferentemente entre 10 % y 50 % en volumen de carbonato cíclico, y entre 0,1 % y 10 % en volumen, y preferentemente entre 0,5 % y 5 % en volumen de agua, en el que los porcentajes se basan en el volumen del agente exfoliante.

En diversas realizaciones, el agente exfoliante opcionalmente comprende uno o más aditivos en el agente exfoliante, con la condición de que no se deterioren las ventajas de la presente invención. Son ejemplos de dicho aditivo, cetona,

lactona, lactamo, nitrilo, compuesto nitro, carboxamida, compuesto de urea, sulfóxido, sulfona, éter, alcohol, amina primaria o secundaria, ácido carboxílico, o compuesto de tipo amida primaria o secundaria. El aditivo puede encontrarse presente en una proporción de entre 0 % y 10 % en volumen, preferentemente de entre 0 % y 5 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.

Con el fin de obtener una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente, en una tercera etapa del método según la presente invención, la arcilla indicada anteriormente y el agente exfoliante indicado anteriormente se mezclan entre sí. Los dos componentes se mezclan entre sí en la suspensión no acuosa durante un periodo de tiempo suficiente para que la arcilla se vuelva hinchable por el agente exfoliante y se exfolia/dispersa en el agente exfoliante. En diversas realizaciones, la mezcla de la arcilla y el agente exfoliante se lleva a cabo mediante agitación o mezcla suave adicional. En diversas realizaciones, la mezcla de la arcilla y el agente exfoliante se lleva a cabo a lo largo de un periodo de 1 a 48 horas, preferentemente de 4 a 24 horas.

La arcilla proporcionada en la tercera etapa del método según la presente invención se proporciona en la forma de una suspensión no acuosa, en la que la arcilla puede exfoliarse parcial o completamente en la matriz de agente exfoliante. Preferentemente, la arcilla es una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente. La expresión "arcilla exfoliada por lo menos parcialmente", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere de manera general a una arcilla en la que las capas minerales o tactoides han sido separados completa o parcialmente unos de otros, es decir, ha ocurrido el intercalado de las moléculas de agente exfoliante y de esta manera, la exfoliación por lo menos parcial de los tactoides.

Los métodos para la preparación de suspensiones no acuosas de arcilla tal como se indican en la presente memoria, en las que la arcilla puede exfoliarse parcial o completamente, son conocidos de la técnica. Por ejemplo, pueden prepararse suspensiones no acuosas de arcilla sometiendo la mezcla no acuosa de arcilla a fuerzas de cizalla, tal como mediante mezcla mecánica a fin de exfoliar parcial o totalmente la arcilla. Entre dichos métodos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, el ultrasonido, el megasonido, la trituración/molienda, la combinación a alta velocidad, la homogeneización, y similares. Aunque dichos métodos de alta cizalla pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención, estos métodos no resultan necesarios para conseguir el estado de exfoliación, ya que se produce espontáneamente después de mezclar la arcilla con el agente exfoliante. Puede resultar una ventaja para el método según la presente invención, ya que las fuerzas de alta cizalla y ondas de choque, ya que se producen en el caso de, p. ej., agitadores Ultra Turrax o la ultrasonificación, también comportan el potencial de penetrar (formación de perforaciones) o de desintegrar las láminas minerales, lo que sería un efecto perjudicial. En las diversas realizaciones de la presente invención, la arcilla puede incluir tanto capas de arcilla exfoliada como partículas de arcilla no exfoliada. En determinadas realizaciones de la presente invención, no resulta necesaria la homogeneización de la suspensión no acuosa de arcilla.

En las diversas realizaciones de la presente invención, la arcilla y el agente exfoliante se mezclan en la tercera etapa del método a una temperatura de entre 20°C y 60°C, y preferentemente de entre 20°C y 40°C, y más preferentemente a temperatura ambiente.

En las diversas realizaciones de la presente invención, la arcilla y el agente exfoliante se mezclan en la tercera etapa del método durante 30 min a 6 horas, preferentemente 30 min a 4 horas, y más preferentemente durante 1 a 2 horas.

En las diversas realizaciones de la presente invención, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente que se ha obtenido en la tercera etapa comprende no más de 50 %, preferentemente no más de 20 %, y más preferentemente no más de 10 %, y todavía más preferentemente, no más de 5 %, y en particular ninguna partícula de arcilla no exfoliada, respecto al total de capas de arcilla exfoliada y partículas de arcilla no exfoliada, según medición mediante el método de dispersión de rayos X de ángulo pequeño en la sección de Ejemplos.

En diversas realizaciones, el método según la presente invención no comprende una etapa de tratamiento de la arcilla con agua, la modificación en superficie de la arcilla y/o la transferencia de la arcilla a otro sistema de solventes. Por lo tanto, el método según la presente invención transfiere fácilmente una arcilla desde una forma en bruto para ser exfoliada parcial o totalmente en una matriz orgánica en una única etapa de transferencia.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente que puede obtenerse mediante un método de preparación tal como se ha descrito anteriormente.

En todavía otro aspecto, la presente invención se refiere, además, a una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente y el agente exfoliante, tal como se indica en la presente memoria.

Según determinadas realizaciones, el solvente o solventes se seleccionan del grupo que consiste en metanol, etanol, acetona, butanona, acetato de etilo y acetonitrilo, preferentemente etanol, acetona, butanona y acetato de etilo. En determinadas otras realizaciones, el solvente o solventes se selecciona del grupo que consiste en acetonitrilo, acetona, butanona, etanol, dioxano y acetato de etilo. En diversas otras realizaciones, el solvente o solventes se seleccionan del grupo que consiste en acetona, butanona, etanol, dioxano y acetato de etilo.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de una arcilla por lo menos parcialmente exfoliada tal como se indica en la presente memoria.

- 5 En diversas realizaciones, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria se utiliza para la preparación de una composición polimérica.

La exfoliación de la arcilla en un método tal como se indica en la presente memoria permite la transferencia de partículas de arcilla exfoliadas a una matriz polimérica en una etapa de transferencia. Una exfoliación mayor de las arcillas exfoliadas por lo menos parcialmente en matrices poliméricas generalmente conduce a propiedades más potenciadas, tales como propiedades mecánicas (p. ej., módulo de tracción o módulos de ruptura), propiedades térmicas (p. ej., conductividad térmica) y propiedades de aislamiento (p. ej., propiedades de barrera a los gases). Por este motivo, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la presente invención resulta altamente útil en la preparación de composiciones poliméricas técnicamente ventajosas y superiores en diversos campos de aplicación.

Además, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la presente invención a continuación puede utilizarse directamente, o para la modificación de otras formulaciones. Por ejemplo, la arcilla podría aparecer como un tipo de formulación maestra, que podría añadirse a otras formulaciones a fin de adaptar sus propiedades, tales como el rendimiento de barrera a los gases.

Según determinadas realizaciones, la composición polimérica se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento, una composición sellante y una composición adhesiva.

En diversas realizaciones, la transferencia de las partículas de arcilla exfoliada por lo menos parcialmente en una matriz polimérica comprende la provisión de una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la presente invención, en la que dicha suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente se transfiere al interior de una matriz polimérica.

De esta manera, la presente invención se refiere, además, a la utilización de una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria.

En diversas realizaciones, la suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria se utiliza para la preparación de una composición polimérica. Según determinadas realizaciones, la composición polimérica se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento, una composición sellante y una composición adhesiva.

Además, la presente invención se refiere además a una composición polimérica que comprende una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria y/o a una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria.

Según determinadas realizaciones, la composición polimérica se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento, una composición sellante y una composición adhesiva.

En diversas otras realizaciones, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente se encuentra presente en una cantidad de entre 0,1 % y 25 % en masa, preferentemente de entre 1 % y 10 % en masa, respecto al peso total del contenido de sólidos de la composición polimérica.

En realizaciones preferentes, las arcillas exfoliadas por lo menos parcialmente o suspensiones de las arcillas exfoliadas por lo menos parcialmente tal como se indican en la presente memoria pueden utilizarse como componentes aditivos para composiciones adhesivas, en particular composiciones adhesivas de poliuretano. Las arcillas exfoliadas por lo menos parcialmente tal como se indica en la presente memoria pueden utilizarse como componentes aditivos para composiciones adhesivas de poliuretano de un componente (1-c) o de dos componentes (2-c). Las composiciones adhesivas de poliuretano (PU) especialmente preferentes pueden ser composiciones adhesivas 2-c. Dichas composiciones adhesivas de poliuretano 2-c generalmente comprenden un componente (a) y un componente (b), en las que el componente (a) es un componente de resina y el componente (b) es un agente de curado, que es, respectivamente, el componente entrecruzante.

En una forma separada, los dos componentes, (a) y (b), son de almacenamiento estable.

En determinadas realizaciones, el componente de resina (a) comprende por lo menos un poliol y/o por lo menos un prepolímero reactivo con NCO, y el componente agente de curado (b) comprende por lo menos un poliisocianato. En determinadas otras realizaciones, sin embargo, el componente de resina (a) comprende por lo menos un prepolímero terminado en NCO, y el componente agente de curado (b) comprende por lo menos un poliol y/o otro compuesto con por lo menos dos grupos reactivos con NCO. Generalmente, lo último resulta preferente.

En dichos sistemas, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la presente invención puede estar

comprendida en el componente agente de curado o en el componente de resina. En realizaciones preferentes, la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente puede estar comprendida en el componente agente de curado.

5 En cada uno de los componentes, pueden incorporarse aditivos adicionales, con la condición de que no reaccionen con los grupos reactivos de los demás compuestos durante el almacenamiento, de manera que se garantice la estabilidad de la formulación. En realizaciones preferentes según la presente invención, el componente de resina (a) comprende por lo menos un prepolímero terminado en NCO.

10 Pueden prepararse prepolímeros terminados en NCO adecuados mediante la reacción de por lo menos un poliol o por lo menos una mezcla de poliol con por lo menos un poliisocianato, en los que el poliisocianato o poliisocianatos se utilizan en exceso molar.

15 El poliol o polioles que deben utilizarse en la preparación del prepolímero con terminación NCO pueden seleccionarse de un amplio abanico de productos disponibles comercialmente, p. ej., poliéter-polioles, poliéster-polioles, polioles oleoquímicos, polioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, compuestos poliméricos u oligoméricos que contienen grupos OH, tales como policarbonatos, polibutadienos, poliácridatos o mezclas de los mismos.

20 Un grupo de polioles adecuados son los poliéster-polioles, los cuales pueden prepararse mediante condensación de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos con un exceso de alcoholes bifuncionales o trifuncionales. Los ácidos carboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos, o mezclas de los mismos. Son ejemplos de ácidos adecuados, ácidos alifáticos, tales como ácido adipico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecanodioico, ácido dodecandioico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido hexahidroftálico; ácidos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico; ácidos insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico; ácidos tricarboxílicos, tales como ácido cítrico y ácido trimelítico. Entre los
25 ejemplos de alcoholes bifuncionales o trifuncionales adecuados se incluyen, aunque sin limitación, alcoholes de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerol o trimetilolpropano, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-dicanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metilpropán-1,3-diol, butano-1,2,4-triol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol, así como glicerol, trimetilolpropano o mezclas de
30 los anteriormente indicados.

Otro grupo de poliéster polioles adecuados se basa en la ϵ -caprolactona, también denominados policaprolactonas, o en ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, el ácido ω -hidroxicaproico. Dichos polioles contienen por lo menos dos grupos OH, preferentemente grupos OH terminales o polímeros de tetrahidrofurano (THF).

35 Otro grupo de poliéster polioles que resulta útil en la invención son los denominados polioles oleoquímicos. Dichos poliéster polioles pueden prepararse, por ejemplo, mediante apertura de anillos completa de triglicéridos epoxidizados de una mezcla de grasas, que comprende por lo menos ácidos grasos parcialmente insaturados olefínicamente con uno o más alcoholes que presentan 1 a 12 alcoholes, y la posterior transesterificación parcial de los derivados triglicéridos, proporcionando alquil-éster polioles con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo.

Otro grupo de dichos polioles preferentemente adecuados basados en productos naturales son los dioles diméricos, así como el aceite de ricino y derivados del mismo.

45 Otro grupo de polioles son los poliacetales. Se entiende que los poliacetales son compuestos que pueden obtenerse haciendo reaccionar glicoles, por ejemplo, dietilenglicol o hexanodiol, o mezclas de los mismos, con formaldehído. Los poliacetales adecuados para los fines de la invención también pueden obtenerse mediante la polimerización de acetales cíclicos. Otro grupo de polioles son los policarbonatos. Los policarbonatos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, butano-1,4-diol o hexano-1,6-diol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, o mezclas de dos o más de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonato de difenilo, o fosgeno.

También resultan adecuados para la utilización en la invención, los polibutadienos hidroxifuncionales, conocidos con el nombre comercial de Poly-bd®.

55 Pueden prepararse polioles de policarbonato mediante la reacción de dioles, tales como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, o mezclas de los mismos, con carbonatos de diarilo, por ejemplo, carbonatos de difenilo, o fosgeno.

60 Otros componentes poliol adecuados son los poliéter polioles, los cuales son los productos de reacción de los alcoholes polihídricos de bajo peso molecular con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo preferentemente contienen 2 a 4 átomos de carbono. Los productos de reacción adecuados del tipo en cuestión son, por ejemplo, los productos de reacción de etilenglicol, propilenglicol, los butanodioles isoméricos, hexanodioles o 4,4'-dihidroxidifenilpropano con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, o mezclas de dos o más de los mismos. También resultan adecuados los productos de reacción de alcoholes polihídricos, tales como glicerol, trimetiloletano o trimetilolpropano, pentaeritritol o alcoholes de azúcares, o mezclas de dos o más de los mismos, con
65

los óxidos de alquileo indicados para formar poliéter polioles. Dichos poliéter polioles se encuentran disponibles en diferente peso molecular, como composiciones, como homopolímeros o copolímeros estadísticos o en bloque. Otro grupo de poliéter polioles son los politetrametilenglicoles, los cuales pueden prepararse mediante polimerización del tetrahidrofurano.

También resultan adecuados los poliéter-glicoles con un peso molecular inferior a 500 g/mol (peso molecular medio en número, M_n).

Entre otros ejemplos de polioles de bajo peso molecular se incluyen dioles y trioles de bajo peso molecular, por ejemplo, dioles C_2 a C_{20} , tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol o 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol, alcoholes de ácido graso diméricos o dioles homólogos superiores o sus isómeros. Adicionalmente, pueden utilizarse polioles con 3 o más grupos funcionales, tales como glicerol, trimetiloletano (TME), pentaeritrita y/o trimetilolpropano (TMP), o alcoholes funcionales superiores, tales como oligómeros de pentaeritrita, o TMP, o TME o diglicerol, triglicerol o alcoholes de azúcares.

La composición puede comprender, además, polioles que son polímeros funcionalizados con hidroxilo, por ejemplo, siloxanos funcionalizados con hidroxilo. Son siloxanos ejemplares que pueden utilizarse, los polidimetilsiloxanos funcionalizados con hidroxilo, en particular en forma líquida, tales como los disponibles comercialmente bajo el nombre Tegomer® H-Si 2311 (Evonik, Alemania), con un peso molecular medio en número M_n de aproximadamente 2.200 g/mol. Los polioles polidimetilsiloxano (PDMS) adecuados, por ejemplo, se describen en el documento nº US 6794445 B2. Pueden utilizarse en cantidades de hasta 60 % en peso respecto al peso total de los polioles utilizados y típicamente presentan valores de T_g bajos, por ejemplo en el intervalo de entre -150°C y -100°C.

El peso molecular medio en número M_n de los polioles utilizados en la síntesis de prepolímero con terminación NO preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de entre 320 y 20.000 g/mol, en particular de entre 330 y 4500 g/mol. La funcionalidad nominal puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 2 y 4,5. Preferentemente, el prepolímero PU presenta un esqueleto de poliéter/poliéster.

Para la preparación del componente de resina (a), puede hacerse reaccionar uno o más de los polioles anteriormente indicados, con por lo menos un poliisocianato con el fin de formar el prepolímero con terminación NCO. El poliisocianato o poliisocianatos se utilizan en exceso molar respecto a los grupos hidroxilo de todos los polioles presentes en la mezcla de reacción. En determinadas realizaciones, la proporción NCO:OH del prepolímero de poliuretano reactivo con NCO no es necesariamente, aunque es preferentemente, entre 1:1 y 1,8:1, preferentemente entre 1:1 y 1,6:1, en particular entre 1,05:1 y 1,5:1.

Los poliisocianatos adecuados que deben utilizarse para la preparación del prepolímero con terminación NCO son conocidos de la técnica y pueden incluir isocianatos monoméricos, que contienen dos o tres grupos NCO. Por ejemplo, incluyen diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos bien conocidos. Preferentemente, se seleccionan isocianatos con un peso molecular de entre 160 g/mol y 500 g/mol, por ejemplo poliisocianatos aromáticos, por ejemplo los isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), tal como 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano (2,2'-MDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI); los isómeros de diisocianato de fenileno, tal como diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), los isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), tales como 2,4-TDI y 2,6-TDI; diisocianato de m- y p-tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de m- y p-xilileno (XDI), 3,3'-dimetildifenil-4,4'-diisocianato (TODI), diisocianato de tolueno, naftaleno, diisocianato de di- y tetra-alquildifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, y combinaciones de los mismos.

También pueden utilizarse isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, tales como diisocianato de etileno, diisocianato de dodecano, diisocianato de ácido graso dimérico, diisocianato de 4,4'-dibencilo, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, 1,12-diisocianato-dodecano, 4,4'-dicitclohexilmetanodiisocianato, diisocianato de 1,3-ciclohexano o 1,4-ciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), MDI hidrogenado o parcialmente hidrogenado ([H]12MDI (hidrogenado) o [H]6MDI (parcialmente hidrogenado), o el trímero de HDI o el diisocianato de tolueno dimérico o trimérico, y combinaciones de los mismos.

También resulta posible incluir diisocianatos por lo menos parcialmente oligoméricos, tales como alofanato, carbodiimida, isocianurato, productos de condensación del biuret a partir de diisocianatos, p. ej., de HDI, MDI, IPDI u otros isocianatos. También puede utilizarse MDI polimérico. Pueden utilizarse mezclas de isocianatos alifáticos o aromáticos. Más preferentemente, pueden utilizarse diisocianatos aromáticos.

En determinadas realizaciones, el prepolímero o prepolímeros con terminación NCO del componente de resina (a) presenta un peso molecular medio en número M_n comprendido en el intervalo de entre 1.500 y 100.000, preferentemente de entre 2.000 y 50.000 g/mol. Típicamente, los prepolímeros resultantes presentan un contenido de NCO de entre 5 % y 20 % en peso y una funcionalidad media nominal de entre 2 y 3.

Se dan a conocer ejemplos de prepolímeros con terminación NCO adecuados en los documentos nº EP-A951493, nº EP-A1341832, nº EP-A150444, nº EP-A1456265 y nº WO2005/097861.

Además, la composición adhesiva según la presente invención comprende un componente agente de curado (b). Los componentes agentes de curado adecuados son conocidos de la técnica. En el caso de un componente de resina basado en prepolímero con terminación NCO, típicamente se utilizan compuestos poliol en el componente agente de curado. Según realizaciones preferentes de la presente invención, el componente agente de curado (b) comprende por lo menos un poliol. Los polioles pueden seleccionarse de entre aquellos que han sido dados a conocer en relación a los prepolímeros indicados anteriormente.

Generalmente, aunque lo anterior se ha dado a conocer en referencia a los prepolímeros con terminación NCO, se entiende que mediante la modificación de las proporciones molares de los reactivos indicados en la síntesis del prepolímero, pueden generarse prepolímeros con terminación OH. De acuerdo con lo anterior, en dichas realizaciones, pueden utilizarse los mismos compuestos indicados anteriormente. En realizaciones todavía adicionales, los polioles dados a conocer anteriormente pueden utilizarse sin modificación o en combinación con prepolímeros con terminación OH como el componente de resina. El agente de curado entonces en ambos casos comprendería poliisocianatos.

Además, el adhesivo según la invención puede contener otros agentes auxiliares, que preferentemente se mezclan total o parcialmente con el componente de resina. Los auxiliares son sustancias que generalmente se añaden en pequeñas cantidades con el fin de modificar las propiedades del adhesivo en una dirección deseada, por ejemplo, viscosidad, comportamiento de humectación, estabilidad, velocidad de reacción o tiempo de almacenamiento. Dichos aditivos para la mejora de las propiedades especiales son, por ejemplo, agentes antiespumantes, agentes humectantes o tensioactivos, tales como estearatos, aceite de silicona y productos de adición de óxido de etileno u óxido de propileno con alcoholes grasos; antioxidantes estabilizadores frente a UV, tales como fenoles estéricamente impedidos, tioéteres, benzotriazoles sustituidos o del tipo HALS; promotores de adhesión adicionales, por ejemplo, silanos que contienen grupos hidrolizables, tales como trialcóxisilanos hidroxifuncionales, (meta)acriloxifuncionales, aminofuncionales o epoxifuncionales, incluyendo grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, y retardantes del fuego.

Con el fin de incrementar la reactividad del adhesivo para el entrecruzamiento, el adhesivo puede contener opcionalmente catalizadores. Los catalizadores adecuados que pueden utilizarse según la invención son, en particular, los catalizadores organometálicos y/o amínicos. Entre los ejemplos se incluyen titanatos, tales como titanato de tetrabutilo o titanato de tetrapropilo, dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), diacetato de dibutil-estaño, octoato de estaño y óxido de dibutil-estaño; metales quelados, tales como acetilacetato de Zr, acetilacetato de Ti y acetilacetato de Fe; compuestos amino, tales como trietilentetramina, trietilendiamina dietilaminopropilamina, morfolina, N-metilmorfolina, 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undeceno-7 (DBU), ciclohexilamina, 2-etil-4-metilimidazol. Preferentemente se incorporan catalizadores en el componente agente de curado.

Otro grupo de aditivos son las resinas taquificantes. Se conocen resinas de diferente composición y tipos, como resina sintética o como resina natural. Son ejemplos de dichas resinas, el ácido abiético, los ésteres de ácido abiético, las resinas de terpeno, las resinas de terpeno/fenol, poli- α -metilestireno o resinas de hidrocarburo alifático, aromático o aromático/alifático o resinas de coumarona/indeno.

Opcionalmente, el adhesivo puede contener pigmentos o agentes de carga. Dichos aditivos pueden utilizarse para modificar propiedades específicas del adhesivo. Son ejemplos, los óxidos, silicatos, sulfatos, fosfatos o carbonatos de Ti, Zr, Al, Fe, Mg, Ca, Ba o Zn, tales como yeso molido natural, yeso precipitado, baritas, talco, mica, negro de carbono, dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxido de aluminio, óxido de cinc, sulfato de cinc o dióxido de silicio. También pueden encontrarse presentes polvos absorbentes de agua, por ejemplo, zeolita, a modo de agente de carga. Los agentes de carga debería estar presentes en forma finamente dividida, por ejemplo, de un tamaño entre 1 y 200 μm , en particular de hasta 50 μm , aunque también pueden ser pigmentos a nanoescala.

La composición puede contener, además, dióxido de silicio. Entre los ejemplos se incluyen sílices, sílice precipitado, sílice no tratado, resulta útil especialmente el sílice pirogénico o el sílice ahumado.

La composición puede incluir, además, polímeros adicionales que contienen una pluralidad de grupos de ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo. Debido a que dicho compuesto puede reaccionar con los isocianatos, típicamente se incluye en el componente agente de curado (b). Dichos componentes pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre amidas de polihidroxilácido policarboxílico, amidas de ácido policarboxílico y polihidroxioreas modificadas. Dichos polímeros se conocen como agentes físicamente tixotrópicos y se encuentran disponibles comercialmente. Se dan a conocer, por ejemplo, en la patente US nº 6.420.466 o en el documento nº EP1048681.

En principio, los diferentes aditivos y auxiliares pueden incluirse en cada uno de los componentes. Aunque resulta útil seleccionar aquellos aditivos que no reaccionan con los demás compuestos del componente (a) o (b). En realizaciones específicas, el catalizador se añade en el componente (b).

Los métodos para la preparación de tanto el componente de resina (a) como el componente agente de curado (b) son conocidos de la técnica. Los dos componentes se almacenan por separada hasta la utilización. Para la utilización, los componentes de resina y de agente de curado se mezclan entre sí de una manera conocida *per se*. Después de la mezcla del componente de resina (a) con el componente agente de curado (b), la proporción entre los grupos

isocianato presente en la composición adhesiva y los grupos OH presentes en la composición adhesiva está comprendida generalmente en el intervalo de equivalente y resulta conveniente proporcionar un ligero exceso de grupos isocianato por la humedad presente sobre la superficie. La proporción NCO/OH debe encontrarse comprendida entre 0,90:1 y 1,5:1, en particular entre 1,0:1 y 1,3:1.

Los adhesivos de poliuretano de la invención son líquidos a las temperaturas de aplicación. Resulta preferente que los adhesivos de poliuretano de la invención sean líquidos a la temperatura ambiente. En diversas realizaciones, las composiciones adhesivas según la presente invención presentan una viscosidad de entre 500 y 100.000, especialmente de entre 1.000 y 20.000 mPa·s a una temperatura de 40°C, según se determina según la norma DIN ISO 2555 (viscosímetro de Brookfield RVT, huso nº 4, a 25°C, 5 rpm). Los adhesivos indicados en la presente memoria pueden contener uno o más solventes o pueden estar libres de solventes. Los solventes adecuados son conocidos por el experto en la materia, en particular, ésteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, alcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos. Son ejemplos particulares de solventes adecuados, cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metilisobutil-cetona, acetato de metoxibutilo, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietilcetona, diisobutilcetona, acetona, metiletil-cetona, dioxano, acetato de etilo, monobutil-éter de etilenglicol, monoetil-etilenglicol, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metiletil-cetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno, o mezclas de dos o más de los solventes indicados. En realizaciones preferentes, la composición adhesiva de poliuretano según la presente invención se encuentra libre de solventes.

Los adhesivos pueden aplicarse en el sustrato mediante todas las técnicas conocidas, incluyendo, aunque sin limitación, la pulverización, el pintado, el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por centrifugación, la impresión, y similares.

De esta manera, otra realización de la invención es el método de utilización de la composición adhesiva de poliuretano según la presente invención. En diversas realizaciones, dicho método comprende un procedimiento de aplicación de la composición adhesiva en la superficie de un sustrato, en el que el adhesivo es composición adhesiva de poliuretano tal como se ha indicado anteriormente. En el procedimiento según la invención, los dos componentes, (a) y (b), del adhesivo se mezclan inmediatamente antes de la aplicación. La composición adhesiva seguidamente se aplica en la superficie del sustrato.

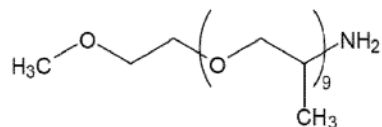
Se entiende que todas las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria en relación a los métodos son aplicables de manera similar a las dispersiones, composiciones y usos dados a conocer, y viceversa.

Los ejemplos a continuación se proporcionan a título ilustrativo de la presente invención. Debido a que estos ejemplos se proporcionan con fines exclusivamente ilustrativos, la invención no debe considerarse limitada a los mismos.

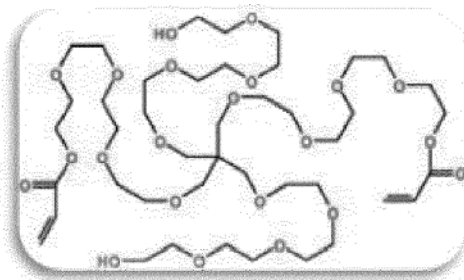
Ejemplos

40 Materiales:

- El carbonato de vinileno se encuentra disponible de Sigma-Aldrich.
- El carbonato de glicerol se encuentra disponible de Huntsman.
- Jeffamine M-600 es el nombre comercial de la poliéter amina que presenta la estructura siguiente, disponible de Huntsman.



- Jeffamine M-2070 es el nombre comercial de poliéter amina basada en óxido de polietileno, disponible de Huntsman.
- PPG-triol es un glicerol propoxilado bajo el nombre comercial de Voranol CP 450, disponible de Dow.
- PEG-MA es un monometacrilato de polietilenglicol que presenta un Mn de 360, disponible de Sigma-Aldrich.
- PPG-A es monoacrilato de polipropilenglicol que presenta un Mn de 475, disponible de Sigma-Aldrich.
- PPG-A es monoacrilato de polipropilenglicol que presenta un Mn de 375, disponible de Sigma-Aldrich.
- PETTEGE-DA es un tetrakis(tetraetilenglicol éter)diacrilato de pentaeritritol que presenta la estructura siguiente:



Se preparó PETTEGE-DA mediante las etapas siguientes. En un matraz de 3 cuellos de 500 ml, se introdujo un peso de 79,7 g (0,1 moles) de etoxilato de pentaeritritol 15/4 (EO/OH) disponible de Sigma-Aldrich y después se secó al vacío y se aireó con nitrógeno seco. Se añadieron 200 ml de diclorometano y 21,3 g (0,21 moles) de trietilamina disponible de Sigma-Aldrich y la mezcla se sometió a agitación y se enfrió a 0°C en un baño de hielo. Se añadieron gota a gota 18,1 g (0,2 moles) de cloruro de acrililo disponible de Sigma-Aldrich y la mezcla se sometió a agitación durante 30 min a 0°C y durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, se obtuvo el precipitado mediante filtración y lavado. El producto final presentaba un peso molecular de aproximadamente 973. El rendimiento era de 41,1 %.

Se prepararon diversos agentes exfoliantes según las formulaciones en la Tabla 1. Se mezcló 2 % en masa de una hectorita prístina con cada agente exfoliante a temperatura ambiente en 2 horas. No se aplicó ninguna homogeneización adicional. A continuación, las muestras se inspeccionaron visualmente para el estado de hinchamiento osmótico y exfoliación según los criterios siguientes:

1. Se observa desintegración de los trozos de hectorita en bruto.
2. Se observa un incremento significativo de la viscosidad.
3. Se observa un efecto de perlescencia debido a la interferencia de la luz, y
4. Se observa una suspensión homogénea.

En la prueba visual, se evaluaron las muestras como "Pase" o "P" únicamente en el caso de que se observasen todos los estados. Las muestras se evaluaron como "Fallo" o "F" en el caso de que no se observase alguno de los criterios. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 1.

En los resultados experimentales de la Tabla 1, resulta evidente que todos los ejemplos inventivos (Ej. 1 a Ej. 9) mostraban un excelente hinchamiento osmótico y una exfoliación total o prácticamente total de la hectorita. Sin embargo, se observó un bajo rendimiento de exfoliación en los ejemplos comparativos (Ej. C.) 1, 6, 7 y 9 utilizando agentes exfoliantes que no contenían éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileño), carbonatos cíclicos y/o agua, en los Ej. C. 2 a 5 utilizando un agente exfoliante que contenía poliéter aminas o polioles de poliéter en lugar de éster parcial de (meta)acrilatos de poli(óxido de alquileño), y en el Ej. C. 8 utilizando un agente exfoliante que contenía una cantidad significativa de agua.

Además, las suspensiones de arcilla se sometieron a ensayo adicional mediante SAXS (por sus siglas en inglés, dispersión de rayos X de ángulo pequeño). La medición se llevó a cabo mediante la utilización de un aparato de medida "Double Ganesha AIR" fabricado por SAXSLAB, Dinamarca. En los ensayos, se generaron rayos X con un ánodo giratorio de cobre (MicoMax 007HF, Rigaku Corporation, Japón) que rendía un haz microenfocado. Se utilizó un detector sensible a la posición (PILATUS 300K, Dectris) en diferentes posiciones para cubrir el rango del vector de dispersión $q=0,001$ a 1 Å^{-1} . Antes de las mediciones, se llenaron capilares de vidrio de 1 mm (Hilgenberg, código 4007610) con cada suspensión de arcilla. Los datos promediados circularmente se normalizaron respecto al haz incidente, grosor de la muestra y tiempo de medición.

De esta manera, pudo determinarse la distancia intercapa de las láminas del filosilicato. En cada una de las figs. 1 a 3 que muestran los resultados experimentales de los Ejemplos 4, 3 y 5, respectivamente, el pico que representa la distancia de capa inicial de la hectorita prístina (no exfoliada) o de láminas agregadas de hectorita de 1,8 nm (ver las líneas de puntos), ha desaparecido por completo o prácticamente por completo. Se muestra un ejemplo típico (Ej. C. 4) en la fig. 4, en el caso de no exfoliación de la muestra, en que sería visible un pico pronunciado en 1,8 nm (ver línea de puntos).

Además, las suspensiones de hectorita exfoliada según los ejemplos inventivos contienen una matriz orgánica con grupos hidroxilo y ninguna cantidad no significativa de agua. Al utilizar dichas suspensiones de hectorita en formulaciones adhesivas a base de poliuretano, dichas formulaciones pudieron conseguir excelentes propiedades de adhesión y barrera a los gases. Lo anterior, en particular, resulta importante en el caso de adhesivos laminados que se utilizan para el embalaje flexible.

ES 2 924 345 T3

Tabla 1. Formulaciones de agentes exfoliantes (% en volumen) y resultados de ensayo de las muestras.

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
PEG-MA	70								
PPG-MA			70						
PPG-A		70		70		70	60		
PETTEGE-DA					70			60	70
VC	27	27	27			25	37		27
CG				27	27			37	
Agua	3	3	3	3	3	5	3	3	3
Prueba visual	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Componente	Ej. C. 1	Ej. C. 2	Ej. C. 3	Ej. C. 4	Ej. C. 5	Ej. C. 6	Ej. C. 7	Ej. C. 8	Ej. C. 9
PEG-MA						97	70		100
PETTEGE-DA								40	
Jeffamine M-600		70							
Jeffamine M-2070			70						
PPG-triol				70	70				
VC	97	27	27		15		30		
CG				27				30	
Agua	3	3	3	3	15	3		30	
Prueba visual	F	F	F	F	F	F	F	F	F

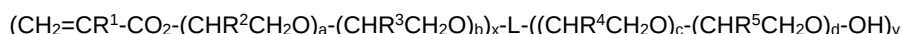
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una arcilla exfoliada por lo menos parcialmente, que comprende las etapas de:

(1) proporcionar una arcilla,
 (2) proporcionar un agente exfoliante, que comprende un éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), un carbonato cíclico y agua, en el que el agua se encuentra presente en una cantidad de 10 % en volumen o inferior, respecto al volumen del agente exfoliante,
 (3) mezclar la arcilla y el agente exfoliante, y
 (4) obtener la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la arcilla es un mineral silicato en capas natural o sintético, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en esmectita, montmorillonita, saponita, beidelita, montmorillonita, hectorita, estevensita, vermiculita, caolinita, halosita, magadiita, fluorhectorita y una combinación de los mismos, y más preferentemente es hectorita.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) se representa mediante:



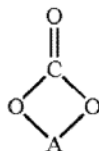
en la que:

R¹ es hidrógeno o metilo, R² a R⁵ son, cada uno independientemente, hidrógeno o alquilo C₁₋₆, y preferentemente cada uno es, independientemente, hidrógeno, metilo o etilo,
 L es un enlace sencillo o grupo de enlace de valencia w seleccionado de entre alquileo C₁₋₁₂ de cadena lineal o ramificada, alquileo cíclico C₃₋₁₂, fenileno, residuo de un poliol C₁₋₁₂, sustituido opcionalmente con grupo hidroxilo, tiol, epoxi, vinilo o éster (meta)acrílico, y preferentemente es un enlace sencillo o un residuo pentaeritritol,
 x es un número entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3,
 y es un número entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 3,
 w es un número entre 2 y 6, preferentemente entre 2 y 4,
 a y b son, cada uno independientemente, entre 1 y 50, preferentemente entre 1 y 30, y
 c y d son, cada uno independientemente, entre 0 y 50, preferentemente entre 0 y 30,
 con la condición de que:
 en el caso de que L sea un enlace sencillo, x e y son 1, y en el caso de que L sea el grupo de enlace de valencia w, w es la suma de x e y.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) se selecciona de entre mono(meta)acrilato de poli(óxido de alquileo), (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) pentaeritritol y una combinación de los mismos, preferentemente se selecciona de entre mono(meta)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(meta)acrilato de poli(óxido de propileno), di(meta)acrilato de poli(óxido de etileno) pentaeritritol y una combinación de los mismos.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileo) presenta un peso molecular medio en número de entre 150 y 3.000, preferentemente de entre 200 y 2.000.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato cíclico se selecciona de un compuesto representado por:



en el que:

A está representado por (C(R⁶R⁷))_p, R⁸X o Z,
 p es 2 o más, preferentemente es 2 o 3, particularmente preferentemente es 2,
 R⁶ y R⁷, cada uno independientemente, es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo sustituido opcionalmente, aromático o arilalifático, de cadena lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada, con 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo éter con 1 a 12 átomos de carbono y hasta 3 átomos de oxígeno,

R⁸ es un grupo hidrocarburo sustituido opcionalmente que contiene éter, arilalifático, aromático, cicloalifático o alifático divalente, con 1 a 20 átomos de carbono, y X es un grupo éster de hidroxí, epoxi, ácido carboxílico o ácido carboxílico, o

Z es un grupo polimerizable insaturado, preferentemente un grupo éster de vinilo, o de ácido (meta)acrílico, maleico, fumárico, itacónico o crotónico, dímero de los mismos, y una combinación de los mismos.

- 5
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato cíclico se selecciona del grupo que consiste en carbonato de vinileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, 5-etil-5-(hidroximetil)-1,3-dioxano-2-ona, 1,3-dioxano-2-ona, 5-((aliloxi)metil)-5-etil-1,3-dioxano-2-ona, 1,3-dioxepín-2-ona y una combinación de los mismos.
- 10
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato cíclico presenta un peso molecular medio en número de entre 50 y 1.000, y preferentemente de entre 50 y 500.
- 15
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua se encuentra presente en una cantidad de entre 0,1 % y 10 % en volumen, y preferentemente de entre 0,5 % y 5 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.
- 20
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster parcial de (meta)acrilato de poli(óxido de alquileño) se encuentra presente en una proporción de entre 30 % y 90 %, preferentemente de entre 50 % y 85 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.
- 25
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbonato cíclico se encuentra presente en una cantidad de entre 5 % y 60 %, preferentemente de entre 10 % y 50 % en volumen respecto al volumen del agente exfoliante.
- 30
12. Arcilla exfoliada por lo menos parcialmente que puede obtenerse mediante un método de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la reivindicación 12 y el agente exfoliante.
- 35
14. Composición polimérica que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la reivindicación 12 o una suspensión que comprende la arcilla exfoliada por lo menos parcialmente según la reivindicación 13.
- 40
15. Composición polimérica según la reivindicación 14, en la que la composición polimérica se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento, una composición sellante y una composición adhesiva.

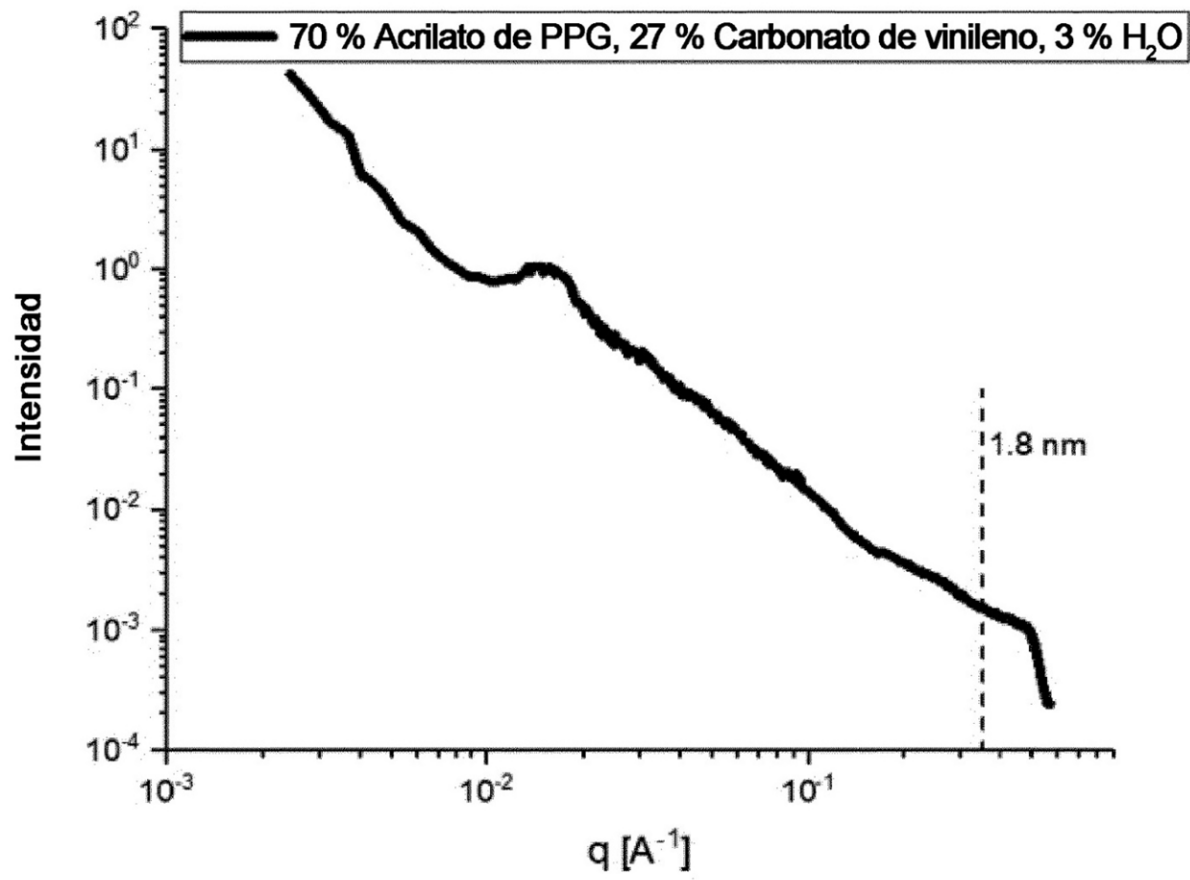


Figura 1

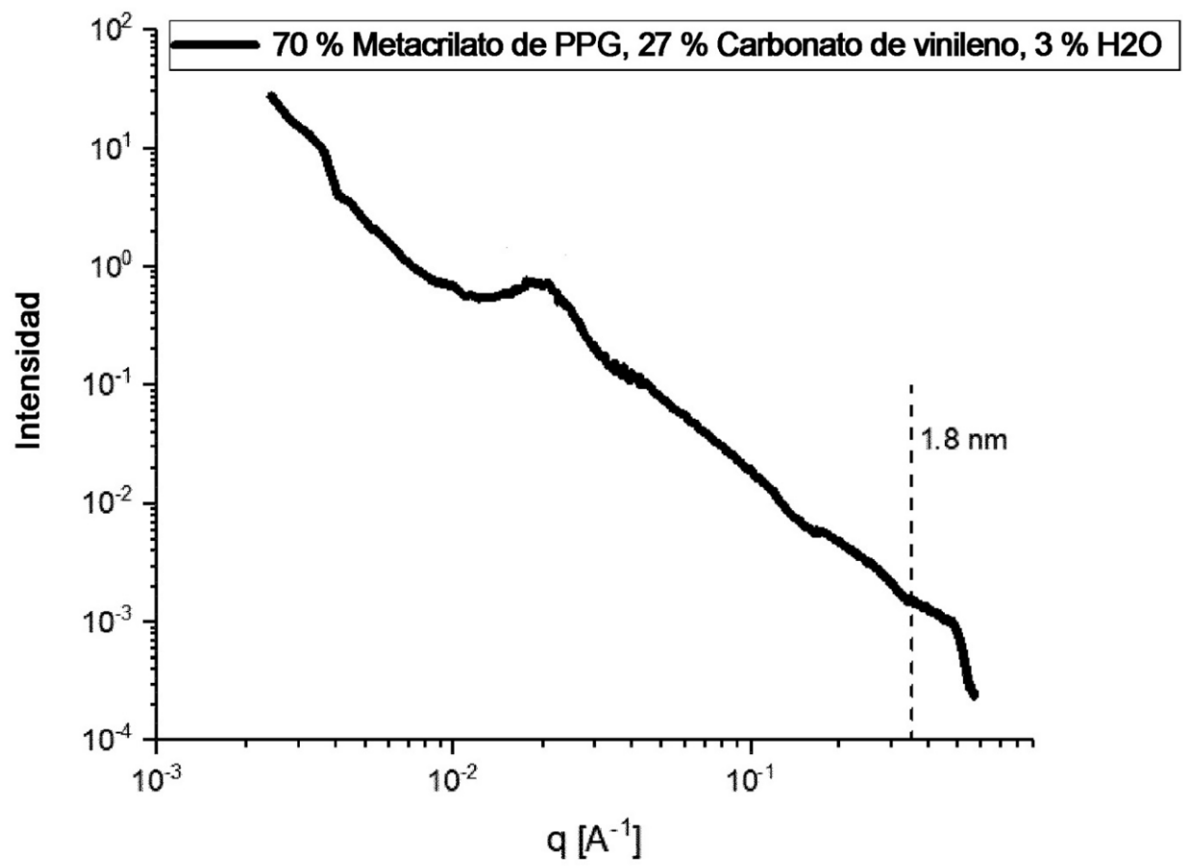


Figura 2

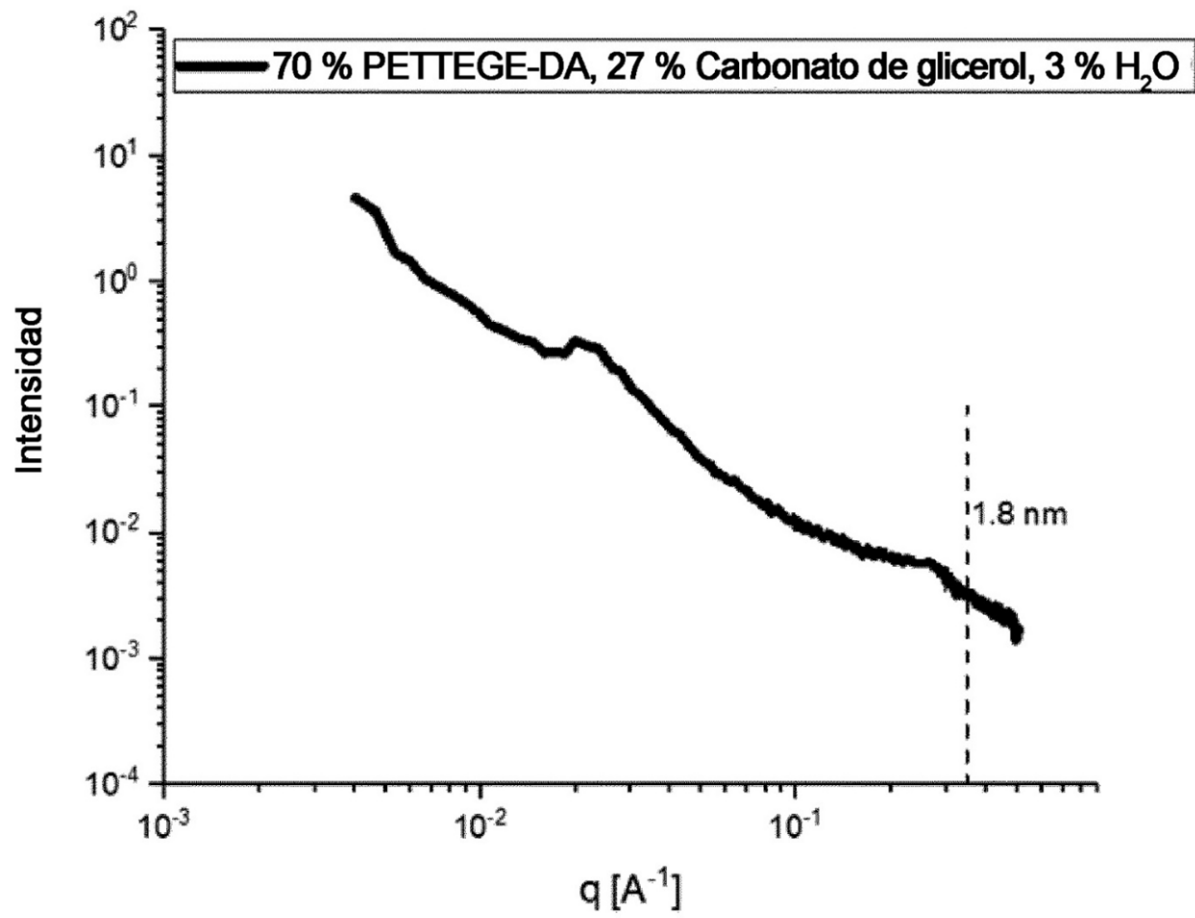


Figura 3

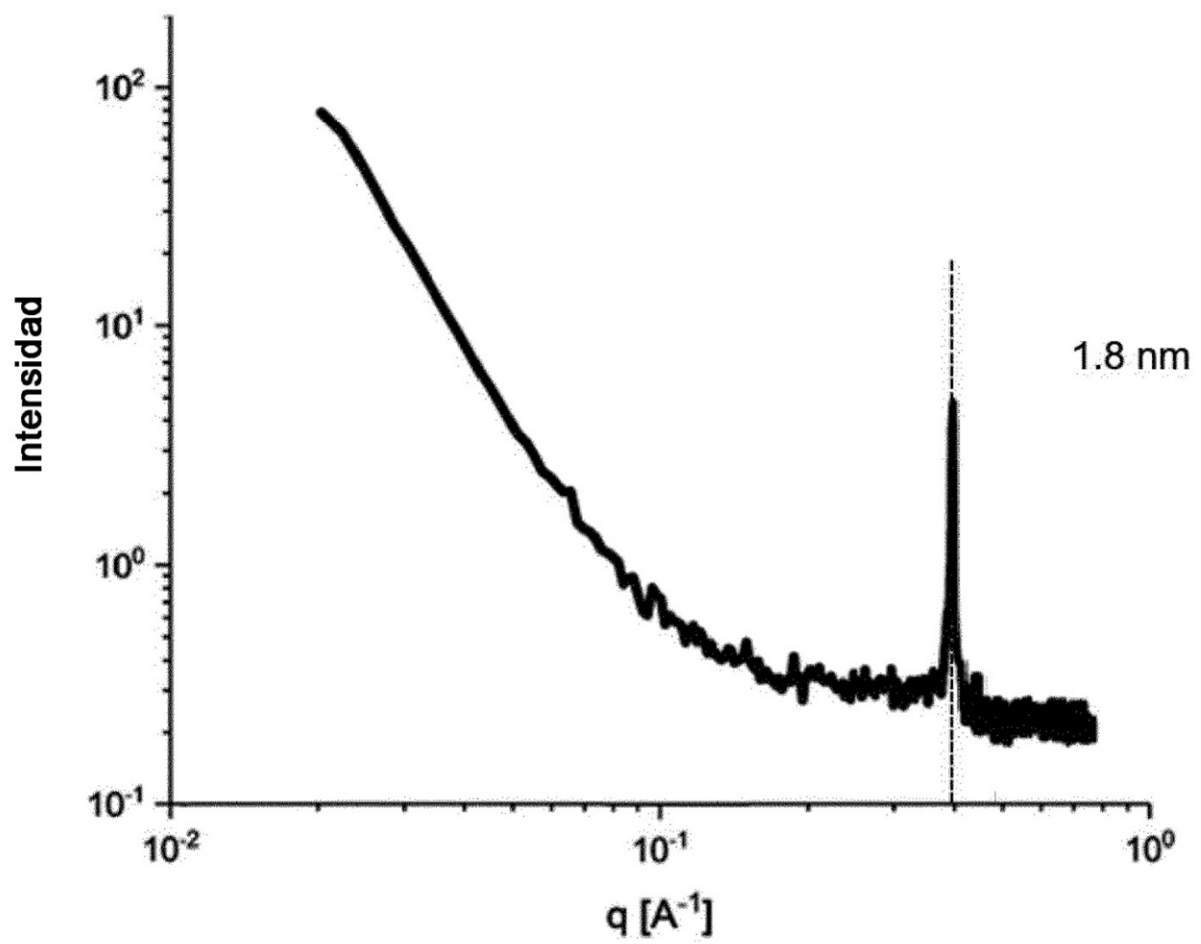


Figura 4