

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710337-9 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C01B 33/44 2006.01
C08K 3/34 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA , MÉTODO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO NANOCOMPÓSITO**

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2006 US 60/800,450

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

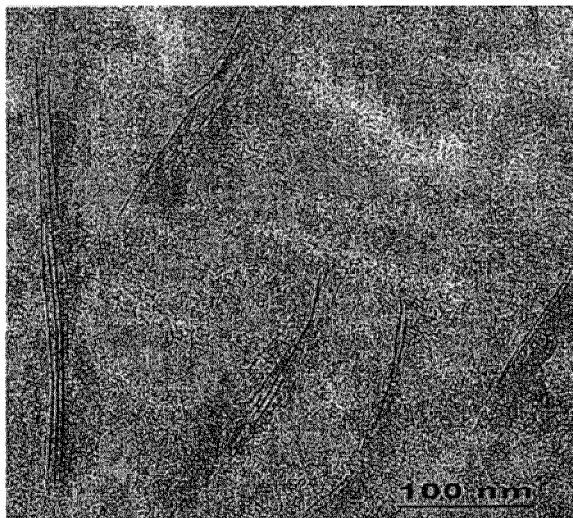
(72) Inventor(es): Dmitry P. Diniega

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007011604 de 15/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/133763 de 22/11/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, MÉTODO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO NANOCOMPÓSITO. A presente invenção é uma composição compreendendo um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que ou completamente trocado com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando num líquido, e ainda por um ou mais dos seguintes: (a) o material de troca catiônica em camadas estar delaminado em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa secada por congelamento da composição; (b) menos que dez por cento do material de troca catiônica em camadas sedimentado em resposta à gravidade de 1.500 vezes por meia hora; e (c) o espaçamento médio das camadas de material de troca catiônica em camadas ser maior que três nanômetros em resposta ao exame por espectroscopia de difração de raios-X. A presente invenção também é um método para preparar um material de troca catiônica em camadas para incorporação num polímero nanocompósito, pelas etapas de: (a) dispersar um material de troca catiônica em camadas num líquido compreendendo água para formar uma dispersão; (b) adicionar um cátion orgânico na dispersão, a quantidade de cátion orgânico sendo menor ou igual à capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas; e (c) trocar pelo menos uma porção da água do líquido por um solvente orgânico sem secar o material de troca catiônica em camadas. A invenção inclui também materiais nanocompósitos assim produzidos ou incorporando tais materiais de troca catiônica em camadas.





"COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, MÉTODO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO NANOCOMPÓSITO".

A presente invenção está no campo de composições de materiais de troca catiônica em camadas úteis para
5 produzir polímeros nanocompósitos e métodos para preparar tais composições.

Histórico da invenção

Materiais de troca catiônica em camadas delaminadas ou
esfoliadas (tais como argilas de silicato m camadas 2:1
10 delaminadas) podem ser usados como carga de reforço num sistema polimérico. Tais sistemas poliméricos são conhecidos como "nanocompósitos" quando pelo menos uma dimensão do material de troca catiônica em camadas delaminadas é menor que cem nanômetros. Polímeros
15 nanocompósitos têm, geralmente, características de propriedades mecânicas melhoradas em relação aos polímeros carregados convencionalmente. Por exemplo, polímeros nanocompósitos podem prover módulo aumentado, densidade menor, claridade melhorada e/ou menor
20 coeficiente de expansão térmica e em alguns casos tenacidade ao impacto aumentada, uma composição de propriedades mecânicas que não se obtém usualmente usando cargas convencionais.

Materiais de troca catiônica em camadas são
25 freqüentemente tratados com um cátion orgânico (usualmente um "ônio") para facilitar a delaminação do material de troca catiônica em camadas, quando ele é misturado com um polímero (vide, por exemplo a patente U.S. nº 5.973.053). Entretanto, o grau de delaminação do
30 material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico no polímero usando tecnologia de técnica anterior não é tão elevado quanto desejado. Seria um avanço na técnica de polímeros nanocompósitos se o grau de delaminação do material de troca catiônica em camadas
35 tratado com cátion orgânico no polímero pudesse ser aumentado.

Sumário da invenção

A presente invenção provê uma composição útil na produção de polímeros nanocompósitos tendo excelentes propriedades mecânicas. Numa incorporação, a invenção é uma composição compreendendo: um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que completamente trocado (isto é, trocado parcialmente) ou completamente trocado com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas sendo um líquido compreendendo um solvente orgânico, o material de troca catiônica em camadas sendo delaminado em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa da composição seca por congelamento.

Noutra incorporação, a invenção é uma composição de matéria compreendendo: um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que ou completamente trocada com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas sendo um líquido compreendendo um solvente orgânico, menos que dez por cento da composição sedimentando em resposta à exposição a 1.500 vezes a gravidade por meia hora.

Noutra incorporação, a invenção é uma composição de matéria compreendendo: um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que ou completamente trocada com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas sendo um líquido compreendendo um solvente orgânico, a distância camada a camada das camadas do material de troca catiônica em camadas sendo maior que três nanômetros em resposta a exame por espectroscopia de difração de raios-X.

Já noutra incorporação, a presente invenção é um método para preparar um material de troca catiônica em camadas compreendendo as etapas de: (a) dispersar um material de troca catiônica em camadas num líquido compreendendo água para formar uma dispersão; (b) adicionar um cátion orgânico à dispersão, a quantidade de cátion orgânico sendo menor ou igual à capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas; e (c) trocar pelo menos uma porção da água do líquido por um solvente orgânico.

Noutra incorporação, a invenção é uma composição de nanocompósitos compreendendo o material de troca catiônica em camadas de qualquer uma das incorporações anteriores.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 é um micrográfico eletrônico de transmissão de um nanocompósito de epóxi preparado usando uma composição da presente invenção; e

A Figura 2 é um micrográfico eletrônico de transmissão de um nanocompósito de polipropileno preparado usando uma composição da presente invenção.

Descrição detalhada

Materiais de troca catiônica em camadas delaminadas ou esfoliadas (tais como argilas de silicato em camadas 2:1 delaminadas) podem ser usados como carga de reforço num sistema polimérico. Tais sistemas poliméricos são conhecidos como "nanocompósitos" quando pelo menos uma dimensão do material de troca catiônica em camadas delaminadas é menor que cem nanômetros. Tipicamente, microscopia eletrônica de transmissão de um polímero nanocompósito de técnica anterior mostra nenhuma ou poucas camadas isoladas de material de troca catiônica em camadas mas na verdade principalmente múltiplas pilhas de camadas de material de troca catiônica em camadas. Não obstante, polímeros nanocompósitos de técnica anterior têm, geralmente, características de propriedades mecânicas melhoradas contra polímeros carregados

convencionalmente. Por exemplo, polímeros de técnica anterior podem prover tanto módulo aumentado como tenacidade ao impacto aumentada, uma combinação de propriedades mecânicas que usualmente não se obtém usando

5 cargas convencionais.

Materiais de troca catiônica em camadas são freqüentemente tratados com um cátion orgânico (usualmente um "ônio") para facilitar a delaminação do material de troca catiônica em camadas, quando ele é

10 misturado com um polímero (vide, por exemplo a patente U.S. nº 5.973.053). Convencionalmente, o material em camadas é "completamente trocado" ou "sobre-trocado", isto é, cátions trocáveis do material em camadas são, essencialmente, substituídos completamente por íons ônio

15 e o material contém íons ônio adicionais.

O termo "material de troca catiônica em camadas" significa óxidos, sulfetos e oxi-haletos em camadas, silicatos em camadas (tais como magadiita e keniaita), silicatos 2:1 em camadas (tais como esmectitas naturais e

20 sintéticas, hormitas, vermiculitas, ilitas, micas e cloritas).

A capacidade de troca catiônica de um material de troca catiônica em camadas descreve a capacidade de substituir um conjunto de cátions (tipicamente íons inorgânicos,

25 tais como sódio, cálcio ou hidrogênio) com um outro conjunto de cátions (ou inorgânicos ou orgânicos). A capacidade de troca catiônica pode ser medida por vários métodos, a maioria dos quais executam uma reação de troca real e analisando o produto para a presença de cada um

30 dos íons de troca. Assim, a estequiometria de troca pode ser determinada numa base porcentual molar. Observa-se que os vários materiais de troca catiônica em camadas têm diferentes capacidades de troca catiônica que são atribuídas às suas estruturas individuais e composições

35 de células unitárias. Observa-se também para alguns materiais de troca catiônica em camadas que nem todos os íons do tipo de troca são substituídos com os íons

alternativos durante o procedimento de troca.

O termo "cátion orgânico" significa um cátion que contém pelo menos um radical de hidrocarboneto. Exemplos de cátions orgânicos incluem, sem limitação referente a
5 isso, fosfônio, arsônio, sulfônio, oxônio, imidazólio, benzimidazólio, imidazolínio, aminas protonadas, óxidos de aminas protonadas, betaínas protonadas, amônios, piridínios, anilínios, pirrólios, piperidínios, pirazólios, quinolínios, isoquinolínios, indólios,
10 oxazólios, benzoxazólios, e quinuclidínios. Um exemplo típico de um cátion orgânico é um composto de amônio quaternário de fórmula $R_1R_2R_3R_4N^+$, na qual pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 contém dez ou mais átomos de carbono. O termo "cátion orgânico" inclui também uma amina protonada
15 que pode ser preparada, por exemplo e sem limitação referente a isso, pelo contato do material de troca catiônica em camadas com um ácido seguido por contato do material de troca catiônica em camadas com uma amina orgânica para protonar a amina.

20 A presente invenção provê uma composição útil para produzir um polímero nanocompósito tendo propriedades mecânicas melhoradas. Numa incorporação, a presente invenção é uma composição de matéria útil para produzir um polímero nanocompósito, compreendendo: um material de
25 troca catiônica em camadas estando num líquido compreendendo um solvente orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando delaminado em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca
30 catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca
35 catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa da composição seca por congelamento. Preferivelmente, o

material de troca catiônica em camadas está delaminado em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e
5 cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa da composição
10 seca por congelamento. Preferivelmente, o líquido compreende um pouco d'água embora o líquido consista essencialmente de um solvente orgânico (por exemplo, o líquido é principalmente solvente orgânico com uma pequena quantidade d'água). Preferivelmente, a capacidade
15 de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas é trocada mais que vinte por cento com o cátion orgânico.

Obtém-se uma composição de matéria do parágrafo anterior que é especialmente apropriada para produzir polímeros
20 epóxi nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de acetona e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dietoxi metil alquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem de 12 a 18 átomos de carbono, e sendo
25 que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita, fluoromica, ou sepiolita. Deve-se compreender que o cátion orgânico pode ser uma mistura do cátion amônio quaternário acima e aminas protonadas que podem reagir com grupos epóxi. A presença de aminas
30 livres no cátion amônio quaternário também é aceitável como é a reação do material em camadas com alcoxi silil alquil aminas além de um cátion amônio quaternário. Preferivelmente, a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica está na faixa de quarenta a
35 setenta e cinco por cento trocada com cátion orgânico amônio quaternário. Por outro lado, a sepiolita é preferivelmente trocada 100% com o cátion orgânico amônio

quaternário. Pode-se obter uma composição de matéria do parágrafo anterior que é especialmente apropriada para produzir polímeros poliolefinicos nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de dietil
5 benzeno e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dimetil dialquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem de cerca de 12 a 20 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita
10 ou fluoromica e a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica, neste caso, está, preferivelmente, na faixa de trinta a cem por cento trocada com cátion orgânico dimetil dialquil amônio quaternário (e mais preferivelmente a capacidade de troca
15 catiônica da montmorilonita ou fluoromica está na faixa de cinquenta a oitenta por cento trocada com o cátion orgânico dimetil dialquil amônio quaternário).

Noutra incorporação, a presente invenção é uma composição de matéria útil para produzir um polímero nanocompósito,
20 compreendendo: um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menos que ou completamente trocada com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando num líquido compreendendo um solvente orgânico, menos que dez por
25 cento da composição sedimentando em resposta à exposição a gravidade de 1.500 vezes por meia hora. Preferivelmente, o líquido compreende pelo menos alguma água embora, preferivelmente o líquido consista essencialmente de um solvente orgânico. Preferivelmente,
30 a capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas é mais que vinte por cento trocada com o cátion orgânico.

Obtém-se uma composição de matéria do parágrafo anterior que é especialmente apropriada para produzir polímeros
35 epóxi nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de acetona e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente

de dietoxi metil alquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem de 12 a 18 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita, fluoromica, ou sepiolita.

5 Preferivelmente, a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica está na faixa de quarenta a setenta e cinco por cento trocada com cátion orgânico amônio quaternário.

Pode-se obter uma composição de matéria do parágrafo anterior que é especialmente apropriada para produzir
10 polímeros poliolefínicos nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de dietil benzeno e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dimetil dialquil amônio
15 quaternário no qual o grupo alquila tem de cerca de 12 a 20 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita ou fluoromica e a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica, neste caso, está, preferivelmente, na faixa
20 de trinta a cem por cento trocada com cátion orgânico dimetil dialquil amônio quaternário (e mais preferivelmente a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica está na faixa de cinqüenta a oitenta por cento trocada com o cátion orgânico dimetil
25 dialquil amônio quaternário).

Noutra incorporação, a presente invenção é uma composição de matéria útil para produzir um polímero nanocompósito, compreendendo: um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menos que ou
30 completamente trocada com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando num líquido compreendendo um solvente orgânico, o espaçamento médio das camadas do material de troca catiônica em camadas sendo maior que três nanômetros em resposta ao exame por
35 espectroscopia de difração de raios-X. Preferivelmente, o líquido compreende pelo menos alguma água embora, preferivelmente o líquido consista essencialmente de um

solvente orgânico. Preferivelmente, a capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas é mais que vinte por cento trocada com o cátion orgânico. Obtém-se uma composição de matéria do parágrafo anterior

5 que é especialmente apropriada para produzir polímeros epóxi nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de acetona e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dietoxi metil alquil amônio quaternário no qual o

10 grupo alquila tem de 12 a 18 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita ou fluoromica. Preferivelmente, a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica está na faixa de quarenta a setenta e cinco

15 por cento trocada com cátion orgânico amônio quaternário. Pode-se obter uma composição de matéria do parágrafo anterior que é especialmente apropriada para produzir polímeros poliolefínicos nanocompósitos quando o solvente orgânico consiste essencialmente de dietil benzeno e uma

20 quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dimetil dialquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem de cerca de 12 a 20 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita ou fluoromica e a

25 capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica, neste caso, está, preferivelmente, na faixa de trinta a cem por cento trocada com cátion orgânico dimetil dialquil amônio quaternário (e mais preferivelmente a capacidade de troca catiônica da

30 montmorilonita ou fluoromica está na faixa de cinqüenta a oitenta por cento trocada com o cátion orgânico dimetil dialquil amônio quaternário).

Já noutra incorporação, a presente invenção é um método para preparar um material de troca catiônica em camadas

35 para incorporação num polímero nanocompósito, compreendendo as etapas de: (a) dispersar um material de troca catiônica em camadas num líquido compreendendo água

para formar uma dispersão; (b) adicionar um cátion orgânico na dispersão, a quantidade de cátion orgânico sendo menor ou igual à capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas; e (c) trocar pelo menos uma porção da água do líquido por um solvente orgânico. A etapa (c) pode ser executada por qualquer operação unitária apropriada. por exemplo, e sem limitação para isso, a etapa (c) pode compreender centrifugar a dispersão da etapa (b) para sedimentar o material de troca catiônica em camadas seguido por re-dispersão do material de troca catiônica em camadas sedimentado no solvente orgânico. Ou, a etapa (c) pode compreender filtrar a dispersão da etapa (b) para formar uma torta de filtração do material de troca catiônica em camadas seguido por re-dispersão da torta de filtração no solvente orgânico. A etapa (c) não deve compreender secar a dispersão.

O método do parágrafo anterior pode ser usado para produzir um polímero nanocompósito pela etapa adicional de misturar o material de troca catiônica em camadas da etapa (c) com um polímero para produzir um polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e

cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito. Pode-se usar qualquer tipo de polímero. Quando o polímero for um polímero termoplástico, a mistura poderá ser feita usando uma extrusora. Quando o polímero for um polímero termofixo, a composição poderá ser misturada com um componente polimérico termofixo (tal como a resina ou endurecedor de um polímero epóxi) ou com polímero termofixo não curado. Remove-se o solvente ou líquido após pelo menos alguma mistura do material de troca catiônica em camadas com o polímero ou componente polimérico termofixo. Quando a mistura ocorrer numa extrusora o solvente ou uma porção do mesmo poderá ser removida no último estágio ou estágio da extrusora ou o solvente ou uma porção do mesmo poderá ser removida subsequente à etapa de extrusão. Quando o polímero for termofixo, o solvente poderá ser removido após misturar o material de troca catiônica em camadas com o precursor termofixo (por exemplo, monômero, ou oligômero, ou monômero ou oligômero mais endurecedor) mas, preferivelmente será removido antes da etapa de cura, embora algum solvente poderá ser removido durante a cura por aquecimento.

Pode-se produzir um polímero nanocompósito usando as composições da presente invenção polimerizando um ou mais monômeros (tal como monômeros polimerizados por polimerização via radicais livres) na presença do material de troca catiônica em camadas da etapa (c) do método da presente invenção para produzir um polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das

uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em
5 resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que
10 cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas
15 em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito.

Pode-se produzir um polímero nanocompósito usando as composições da presente invenção misturando o material de
20 troca catiônica em camadas da etapa (c) do método da presente invenção com uma solução de um polímero termoplástico (tal como a solução de polímero de etileno/octeno de um processo em solução para produzir "polietileno") seguido pela etapa de remover solvente do
25 polímero termoplástico para produzir um polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de
30 troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em
35 resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito. Preferivelmente, o material de troca

catiônica em camadas é delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e
5 cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero
10 nanocompósito.

O solvente orgânico específico usado na presente invenção (ou mistura de dois ou mais solventes orgânicos) dependerá da aplicação específica. A teoria seguinte pode ser usada como um guia para ajudar a determinar um
15 solvente ou mistura de solventes apropriada. Por exemplo e sem limitação para isso, uma composição da presente invenção tendo mais solvente orgânico pode ser misturada com um poliol seguido por desvolatilização do solvente orgânico do poliol seguido por misturação do poliol com
20 um isocianato.

Apresenta-se neste parágrafo a teoria da presente invenção (à qual os requerentes não devem estar presos). Primeiramente, o material de troca catiônica em camadas deve ser disperso em água e depois exposto ao cátion
25 orgânico a fim de que o material de troca catiônica em camadas seja relativamente trocado por igual com o cátion orgânico e para facilitar, por exemplo e sem limitação para isso, a centrifugação ou filtração do material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico (o
30 material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico tende a coagular em água facilitando assim sua separação da maior parte da água). Depois, trocando a água por um solvente orgânico re-dispersar o material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico no
35 solvente orgânico. Esta etapa pode ser repetida para reduzir ainda mais o conteúdo de água da dispersão. Entretanto, acredita-se que uma pequena quantidade de

água residual possa ser vantajosa na presente invenção. Se o conteúdo do material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico no solvente orgânico for relativamente elevado, então se obterá uma pasta que, por exemplo e sem limitação para isso, poderá ser misturada com uma resina termoplástica numa extrusora para produzir um polímero termoplástico nanocompósito descrito mais detalhadamente num exemplo seguinte. Em qualquer caso, acredita-se que a separação camada a camada das camadas do material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico no solvente orgânico aumenta em relação ao material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico que tenha sido secado e depois exposto a um solvente orgânico. Acredita-se que o material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico é secado e depois exposto a um solvente orgânico em que a separação camada a camada é menor (e a delaminação é menor num polímero nanocompósito produzido com o mesmo) que se o material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico não for secado antes de ser exposto ao solvente orgânico. Sabe-se que material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico tendo uma separação ou espessura camada a camada aumentada delamina a um grau maior num polímero nanocompósito e produz um polímero nanocompósito tendo propriedades mecânicas melhoradas. Acredita-se também que o material de troca catiônica em camadas deve ter uma capacidade de troca catiônica menor que ou completamente trocada com um cátion orgânico, preferivelmente menos que completamente trocada para muitos tipos de material de troca catiônica em camadas tais como fluoromica e magadiita. Acredita-se que a combinação de não secar o material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico na presente invenção juntamente com a exposição ao solvente orgânico resulta em separação camada a camada aumentada que tem uma ótima porcentagem de troca que depende do tipo específico de material de troca catiônica em

camadas. Além disso, acredita-se que ela é melhor quando o solvente orgânico tem uma polaridade semelhante à dos grupos orgânicos do cátion orgânico. Por exemplo, quando o solvente for acetona, neste caso um cátion orgânico tendo grupos etoxi será melhor que um cátion orgânico tendo grupos hidrocarboneto de cadeia longa. E, quando o solvente for dietil benzeno, então um cátion orgânico tendo grupos hidrocarboneto de cadeia longa será melhor que um cátion orgânico tendo grupos etoxi. Acredita-se que quando o solvente orgânico tiver uma polaridade semelhante à dos grupos orgânicos do material de troca catiônica em camadas tratado com cátion orgânico e quando a área do cátion orgânico trocado no material de troca catiônica em camadas deixar espaço para a adição do solvente orgânico, o solvente orgânico se intercalará entre as camadas do material de troca catiônica em camadas para se associar com o cátion orgânico aumentando assim a separação camada a camada. Deve-se compreender que a discussão acima neste parágrafo é apenas teoria e que os requerentes não pretendem estar presos à mesma.

Exemplo 1 - Preparação de solução de argila orgânica em acetona

Misturam-se 50 g de argila marca CLOISITE NA (Southern Clay Products) em 5 litros d'água e deixa-se agitar de um dia para outro. No dia seguinte adicionam-se 137,8 g de solução a 10% de ETHOQUAD C/12 (Akzo Nobel, cloreto de dietoxi metil C_{12-14} amônio quaternário) em etanol à suspensão de argila. Agita-se a mistura por mais sete horas, após as quais separa-se a argila orgânica do líquido por filtração a vácuo e lava-se com água até a condutividade da água de lavagem cair abaixo de 20 $\mu S/cm$ em temperatura ambiente. Re-dispersam-se 30 g de torta de filtração em 15 mL de acetona. A torta de filtração re-dispersa é colocada numa centrífuga por cinco minutos em gravidade de 2.000 vezes para sedimentar a torta de filtração. Descarta-se o líquido do topo e adicionam-se mais 200 mL de acetona para re-dispersar a torta de

filtração. A torta de filtração re-dispersada é colocada numa centrífuga em gravidade de 2.000 vezes por 30 minutos não havendo essencialmente nenhuma sedimentação da argila tratada.

5 Exemplo 2 - Preparação de nanocompósito de epóxi

A 200 mL da suspensão do Exemplo 1 adiciona-se 1,40 g de resina epóxi DER 383 (Dow Chemical). Coloca-se então a mistura num evaporador rotatório até se remover a maior parte da acetona. A mistura espessa resultante é então
10 colocada num forno a vácuo a 60°C de um dia para outro para completar a remoção do solvente. No dia seguinte adicionam-se 12 g de agente de cura JEFFAMINE D230 (Huntsman). A mistura é manualmente agitada completamente e vertida num molde de teste e curada a 60°C de um dia
15 para outro seguido por um tratamento a 120°C por 1,5 h. As barras amarelo-claro resultantes são opticamente transparentes e contêm bem esfoliados 2,5% em peso da argila tratada determinado por microscopia eletrônica de transmissão.

20 Exemplo 3 - Preparação de solução coloidal de argila orgânica reativa em acetona

Prepara-se uma suspensão a 1,85% em peso de CLOISITE NA em água agitando a argila em água a 80°C de um dia para outro. Separadamente, prepara-se uma solução de ETHOQUAD
25 C/12 e sal quaternário de dodecilamina com razão molar de 45:25 numa mistura de etanol/água ajustada para 3% em peso de ETHOQUAD C/12. Estas soluções são combinadas para produzir razão de troca argila para quaternário de 1:0,46 molar com respeito ao ETHOQUAD. Calcula-se a composição
30 final da argila orgânica resultante para ser 46% de ETHOQUAD C/12 e 25,5% de dodecilamina quaternária. Separa-se a argila orgânica tratada do líquido por filtração a vácuo e lava-se com água até a condutividade da água de lavagem cair abaixo de 20 μ S/cm em temperatura
35 ambiente. Re-dispersam-se 30 g de torta de filtração em 15 mL de acetona. A torta de filtração re-dispersa é colocada numa centrífuga por cinco minutos em gravidade

de 2.000 vezes para sedimentar a torta de filtração. Descarta-se o líquido do topo e adicionam-se mais 200 mL de acetona para re-dispersar a torta de filtração. A torta de filtração re-dispersada é colocada numa centrífuga em gravidade de 2.000 vezes por 30 minutos não havendo essencialmente nenhuma sedimentação da argila tratada.

Exemplo 4 - Preparação de nanocompósito de epóxi

A 200 mL da suspensão do Exemplo 3 adicionam-se 3,50 g de resina epóxi DER 383 (Dow Chemical) e 17 g de endurecedor de 4-aminofenil sulfona. Agita-se a solução até dissolver completamente todos os sólidos e coloca-se num evaporador rotatório até se remover a maior parte da acetona. A mistura resultante é então colocada num forno a vácuo a 70°C de um dia para outro para completar a remoção da acetona. No dia seguinte cura-se esta mistura a 120°C por 4 horas seguido por uma cura final a 160°C por mais 5 h. A placa amarelo-claro resultante é opticamente transparente e contém 2,5% em peso da argila determinado por TGA. O grau de esfoliação é ainda melhor que o observado no Exemplo 2. Neste caso, a matriz de epóxi está ligada quimicamente à superfície de argila orgânica via reação com íons dodecil amônio.

Exemplo 5 - Preparação de paste de argila orgânica

Prepara-se uma solução aquosa de argila de montmorilonita a 2% (CLOISITE NA) misturando vigorosamente pó de argila seco em água quente. Resfria-se a mistura e deixa-se descansar por 2 dias permitindo que as partículas grandes sedimente no fundo do recipiente. A porção de topo da mistura é separada para uso adicional. Separadamente, prepara-se uma solução a 3% de ARQUAT 2HT (cloreto de dimetil di-C₁₆₋₁₈ amônio quaternário) em etanol. Ambas as soluções são pré-aquecidas a 70°C e combinadas com taxas de luxo apropriadas resultando numa preparação de argila orgânica ARQUAT 2HT com razão de argila para quaternário de 1:0,5 baseada no peso-fórmula de argila montmorilonita.

A argila orgânica é separada do licor por filtração a vácuo e lavada com água fresca até se remover a maior parte do sal NaCl, monitorado por mensuração de condutividade no licor separado. Colocam-se 150 g de
5 torta de filtração umedecida com água num recipiente de centrífuga e adicionam-se 300 mL de acetona. Agita-se vigorosamente a mistura até a argila se dispersar uniformemente no solvente. A argila é então separada do solvente por centrifugação e descarta-se o licor. Repete-
10 se o mesmo procedimento de lavagem com mais 300 mL de acetona seguido por duas lavagens de 250 mL com dietil benzeno. O produto final é um gel espesso de argila orgânica em dietil benzeno.

Exemplo 6 - Preparação de nanocompósito de polipropileno
15 Resina de polipropileno (INSPIRE 112) e compatibilizador de polipropileno maleado (POLYBOND 3150) são moídos até pó fino. Adicionam-se 25 g de compatibilizador no gel do Exemplo 5. Misturam-se completamente os dois até se obter uma pasta homogênea e adiciona-se a 300 da resina de
20 polipropileno em pó e mistura-se adicionalmente. Alimenta-se esta mistura numa extrusora de duas hélices equipada com um orifício de desvolatilização na extremidade do barril de mistura para remover o solvente. O nanocompósito de polipropileno resultante
25 exibe distribuição e esfoliação de plaquetas de argila muito melhor (baseada em formação de imagens de TEM) comparado a um nanocompósito de polipropileno preparado usando a mesma argila orgânica que tinha sido secada. Essencialmente, eliminou-se completamente a presença de
30 grandes aglomerados de argila (1 μm e maior) na matriz polimérica. As propriedades mecânicas resultantes do nanocompósito (módulo de flexão e tenacidade ao impacto) também são significativamente melhores que as propriedades mecânicas do nanocompósito produzido usando
35 a mesma argila orgânica que tinha sido secada.

Conclusão

Concluindo, torna-se rapidamente óbvio que embora a

invenção tenha sido acima descrita em relação às suas incorporações preferidas, deve-se compreender que a presente invenção não se limita dessa maneira mas pretende cobrir todas as alternativas, modificações e
5 equivalentes que se incluem dentro dos limites da abrangência da invenção definidos pelas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de matéria, caracterizada pelo fato de compreender um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que ou
5 completamente trocado com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando num líquido, e ainda por um ou mais dos seguintes: (a) o material de troca catiônica em camadas estar delaminado em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez
10 camadas e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez
15 camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa secada por congelamento da composição; (b) menos que dez por cento do material de troca catiônica em camadas sedimentado em
20 resposta à gravidade de 1.500 vezes por meia hora; e (c) o espaçamento médio das camadas de material de troca catiônica em camadas ser maior que três nanômetros em resposta ao exame por espectroscopia de difração de raios-X.
- 25 2. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o material de troca catiônica em camadas estar delaminado em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em
30 volume das uma, duas, três, quatro e cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma
35 amostra representativa secada por congelamento da composição.
3. Composição de matéria, de acordo com qualquer uma das

reivindicações de 1 a 2, caracterizada pelo fato de o líquido compreender água.

4. Composição de matéria, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o líquido consistir essencialmente de um solvente orgânico.

5. Composição de matéria, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de a capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas estar mais que vinte por cento trocado com o cátion orgânico.

6. Composição de matéria, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de o solvente orgânico consistir essencialmente de acetona e uma quantidade mínima de água, sendo que o cátion orgânico consiste essencialmente de dietoxi metil alquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem de 12 a 18 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita, fluoromica, ou sepiolita.

7. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica estar na faixa de quarenta a oitenta e cinco por cento trocada com o cátion orgânico de amônio quaternário.

8. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o cátion orgânico compreender uma mistura de dois ou mais cátions orgânicos.

9. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o cátion orgânico compreender um composto de amônio quaternário e uma amina protonada ou amina livre que seja reativa com grupos epóxi.

10. Composição de matéria, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de o solvente orgânico consistir essencialmente de dietil benzeno e uma quantidade mínima de água, sendo que o

cátion orgânico consiste essencialmente de dimetil dialquil amônio quaternário no qual o grupo alquila tem cerca de 12-20 átomos de carbono, e sendo que o material de troca catiônica em camadas é montmorilonita, fluoromica, ou sepiolita.

11. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de a capacidade de troca catiônica da montmorilonita, fluoromica, ou sepiolita estar na faixa de trinta a cem por cento trocada com o cátion orgânico de dimetil dialquil amônio quaternário.

12. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de a capacidade de troca catiônica da montmorilonita ou fluoromica estar na faixa de cinquenta a oitenta por cento trocada com o cátion orgânico de dimetil dialquil amônio quaternário.

13. Composição de matéria, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de o cátion orgânico compreender um ou mais cátions orgânicos.

14. Método, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: (a) dispersar um material de troca catiônica em camadas num líquido compreendendo água para formar uma dispersão; (b) adicionar um cátion orgânico na dispersão, a quantidade de cátion orgânico sendo menor ou igual à capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas; e (c) trocar pelo menos uma porção da água do líquido por um solvente orgânico.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a etapa (c) compreender centrifugar a dispersão da etapa (b) para sedimentar o material de troca catiônica em camadas seguido por re-dispersão do material de troca catiônica em camadas sedimentado no solvente orgânico.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a etapa (c) compreender filtrar a dispersão da etapa (b) para formar uma torta de filtração do material de troca catiônica em camadas seguido por re-dispersão da torta de filtração no

solvente orgânico.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 16, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de: misturar o material de troca catiônica em
5 camadas da etapa (c) com um polímero, componente polimérico ou pré-polímero para produzir um polímero nanocompósito no qual o material de troca catiônica em camadas está delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou
10 dez camadas e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez
15 camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17,
20 caracterizado pelo fato de o material de troca catiônica em camadas estar delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e cinco
25 camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero
30 nanocompósito.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de o polímero ser um polímero termoplástico e o polímero estar misturado com a composição numa extrusora e o solvente ser removido após
35 ter ocorrido pelo menos alguma misturação do polímero e do material de troca catiônica em camadas.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

17 ou 18, caracterizado pelo fato de o polímero ser um polímero termofixo e a composição estar misturada com um componente polimérico ou com um polímero termofixo não curado e o solvente ser removido após ter ocorrido pelo menos alguma misturação do polímero e do material de troca catiônica em camadas.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de o polímero ser um polímero de uretano e a composição estar misturada com um poliol para formar uma mistura de poliol com a composição cuja mistura de poliol é depois desvolatilizada para remover a maior parte do solvente orgânico e depois reagir com um isocianato para produzir o polímero de uretano.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14-16, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de: polimerizar um ou mais monômeros na presença do material de troca catiônica em camadas da etapa (c) para produzir um polímero nanocompósito, sendo que o material de troca catiônica em camadas está delaminado na matriz polimérica em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14-16, caracterizado pelo fato de compreender ainda a etapa de misturar o material de troca catiônica em camadas da etapa (c) com uma solução de um polímero termoplástico seguido pela etapa de remover solvente do polímero termoplástico para produzir um polímero nanocompósito sendo que o material de troca catiônica em

camadas está delaminado na matriz polimérica uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas, e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, 5 duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de 10 transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito.

24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 ou 23, caracterizado pelo fato de o material de troca catiônica em camadas estar delaminado na matriz 15 polimérica em uma, duas, três, quatro, e/ou cinco camadas, e mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro e cinco camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em 20 volume das mais que cinco camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa do polímero nanocompósito.

25. Método, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção do 25 solvente ser removida antes de curar.

26. Composição polimérica, caracterizada pelo fato de ser preparada pelo método conforme definido pelas reivindicações de 17 a 25.

30 27. Composição de polímero nanocompósito, caracterizada pelo fato de ser preparada usando a composição conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 1 a 16 e um polímero matriz.

1/1

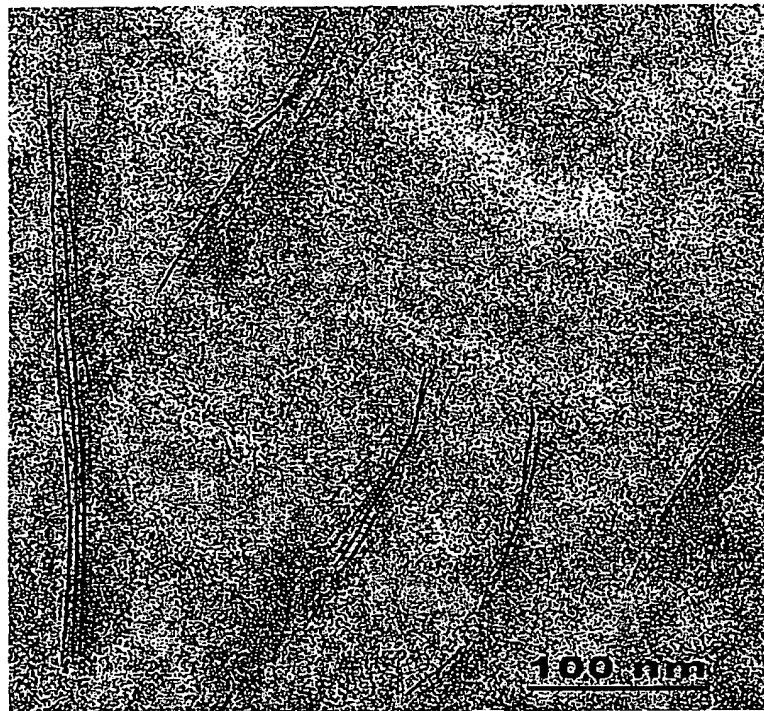


FIG.1

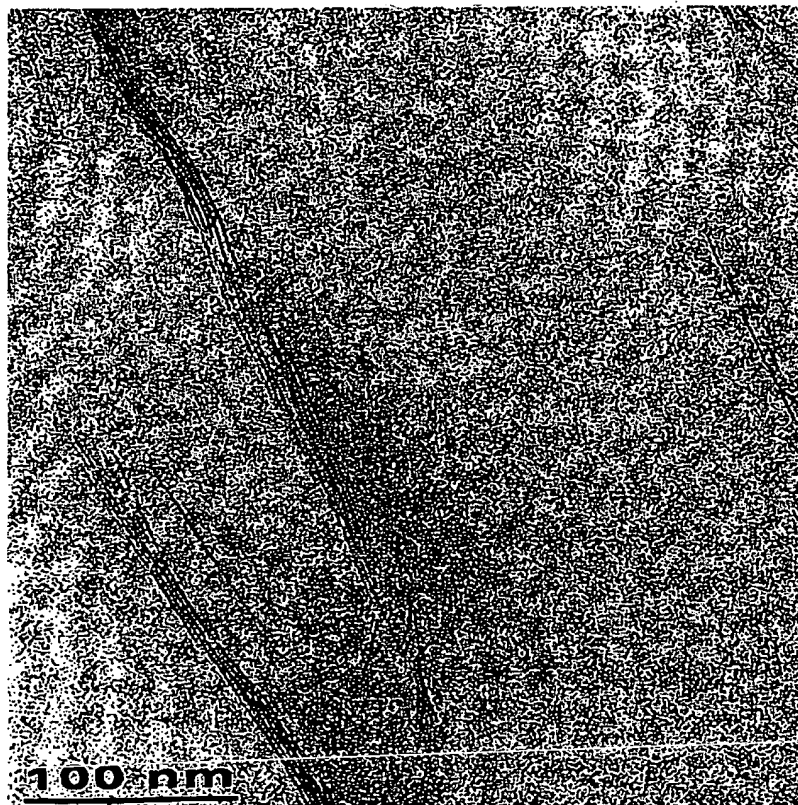


FIG.2

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA, MÉTODO, COMPOSIÇÃO POLIMÉRICA E COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO NANOCOMPÓSITO".

A presente invenção é uma composição compreendendo um material de troca catiônica em camadas tendo uma capacidade de troca catiônica menor que ou completamente trocado com um cátion orgânico, o material de troca catiônica em camadas estando num líquido, e ainda por um ou mais dos seguintes: (a) o material de troca catiônica em camadas estar delaminado em uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e/ou dez camadas e mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas, a porcentagem em volume das uma, duas, três, quatro, cinco, seis, sete, oito, nove, e dez camadas de material de troca catiônica em camadas sendo maior que a porcentagem em volume das mais que dez camadas de material de troca catiônica em camadas em resposta ao exame por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra representativa secada por congelamento da composição; (b) menos que dez por cento do material de troca catiônica em camadas sedimentado em resposta à gravidade de 1.500 vezes por meia hora; e (c) o espaçamento médio das camadas de material de troca catiônica em camadas ser maior que três nanômetros em resposta ao exame por espectroscopia de difração de raios-X. A presente invenção também é um método para preparar um material de troca catiônica em camadas para incorporação num polímero nanocompósito, pelas etapas de: (a) dispersar um material de troca catiônica em camadas num líquido compreendendo água para formar uma dispersão; (b) adicionar um cátion orgânico na dispersão, a quantidade de cátion orgânico sendo menor ou igual à capacidade de troca catiônica do material de troca catiônica em camadas; e (c) trocar pelo menos uma porção da água do líquido por um solvente orgânico sem secar o material de troca catiônica em camadas. A invenção inclui também materiais nanocompósitos assim produzidos ou

incorporando tais materiais de troca catiônica em camadas.