



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

(21) **PI0619414-1 A2**

(22) Data de Depósito: 01/12/2006  
(43) Data da Publicação: 04/10/2011  
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*  
C01B 13/36  
C01F 7/00  
C08K 9/04

(54) **Título:** ARGILA COMPREENDENDO ÍONS ORGÂNICOS COMPENSADORES DE CARGA E MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMPREENDENDO A MESMA

(30) **Prioridade Unionista:** 06/12/2005 EP 05 111752.1, 22/12/2005 EP 05 112820.5, 18/01/2006 US 60/759,883, 18/01/2006 US 60/759,883, 18/01/2006 US 60/759,883

(73) **Titular(es):** Akzo Nobel N.V.

(72) **Inventor(es):** Elwin Schomaker , Robin Winters, Siebe Cornelis De Vos

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006069207 de 01/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/065861de 14/06/2007

(57) **Resumo:** ARGILA COMPREENDENDO ÍONS ORGANICOS COMPENSADORES DE CARGA E MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMPREENDENDO A MESMA. A presente invenção refere-se a um hidróxido duplo estratificado tendo uma distância entre as camadas individuais do hidróxido duplo estratificado acima de 1,5 nm e compreendendo 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono, sendo que pelo menos 2 dos ânions orgânicos têm um diferente número de átomos de carbono, e sendo que menos do que 10% do total de ânions compensadores de carga são ânions orgânicos compensadores de carga tendo 2 ou mais grupos aniônicos.



PI0619414-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ARGILA COMPREENDENDO ÍONS ORGÂNICOS COMPENSADORES DE CARGA E MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMPREENDENDO A MESMA**".

5 A presente invenção refere-se a hidróxidos duplos estratificados compreendendo dois ou mais ânions orgânicos compensadores de carga e a seu uso. A presente invenção refere-se ulteriormente a materiais nanocompósitos compreendendo esses hidróxidos duplos estratificados e a seu uso.

10 Hidróxidos duplos estratificados (HDEs) com dois ou mais ânions orgânicos compensadores de carga são conhecidos na técnica. Por exemplo, a patente norte-americana de número 2003/114699 descreve hidróxidos duplos estratificados compreendendo uma mistura de três ânions orgânicos como ânions compensadores de carga. Em particular, uma argila aniônica semelhante à hidrotalcita é descrita, a qual contém uma mistura de ácido esteárico, ácido acrílico e ácido acético, e um HDE contendo uma mistura de ácido esteárico, ácido acético e ácido hexanóico.

15 O documento de número WO 2004/019137 descreve o uso de hidróxidos duplos estratificados modificados em, por exemplo, resinas de *toner*. Esses HDEs modificados são descritos como compreendendo ânions orgânicos compensadores de carga tendo pelo menos grupos aniônicos. Um exemplo, de um tal ânion orgânico é o dicarboxilato de ácido sebácico. O documento de número 2004/019137 descreve adicionalmente HDEs com uma mistura de ácido sebácico e ácido esteárico como ânions compensadores de carga. Observa-se que esses HDEs modificados, em sua forma particulada, servem como agente de controle de carga. A presença do dicarboxilato faz com que as plaquetas de argila a serem empilhadas em conjunto, tornando a exfoliação ou a delaminação muito difícil ou mesmo impossível.

25 É um objetivo da presente invenção fornecer um hidróxido duplo estratificado modificado, que pode ser mais adequadamente usado em nanocompósitos e para fornecer materiais nanocompósitos compreendendo esses hidróxidos duplos estratificados modificados.

30 Esse objetivo é alcançado com um hidróxido duplo estratificado tendo uma distância entre as camadas individuais do hidróxido duplo estrati-

ficado acima de 1,5 nm e compreendendo 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono, sendo que 2 dos ânions orgânicos têm um diferente número de átomos de carbono, e sendo que menos do que 10% do total de ânions compensadores de é de ânions orgânicos compensadores de carga tendo dois ou mais grupos aniônicos. Comparado a HDEs convencionais, compreendendo ânions orgânicos, o hidróxido duplo estratificado da invenção pode, em geral, ser mais facilmente exfoliado e/ou delaminado em uma matriz de polímero, e é, portanto, usado de maneira particularmente adequada em materiais nanocompósitos. Conseqüentemente, o HDE modificado é mais fácil de processar em matrizes de polímero, que, por sua vez, podem conduzir a uma maior quantidade do HDE modificado sendo exfoliado e/ou delaminado. Esses HDEs podem tornar adicionalmente o processo para preparação desses materiais nanocompósitos mais eficientes quanto à energia e mais econômicos. Uma vantagem adicional desses HDEs modificados é que a mistura de ânions orgânicos compensadores de carga, em geral, é mais compatível e, por escolha da combinação certa de ânions orgânicos, pode ser sintonizada para ser mais compatível com a matriz de polímero.

No contexto da presente invenção, o termo "ânion orgânico compensador de carga" refere-se a íons orgânicos que compensam as deficiências de cargas eletrostática das folhas de argila cristalina do HDE. Como a argila, tipicamente, tem uma estrutura estratificada, os íons orgânicos compensadores de carga podem estar situados na intercamada, na borda ou sobre outra superfície das camadas de argila empilhadas. A tais íons orgânicos situados na intercamada de camadas de argila empilhadas refere-se como íons intercalantes.

Uma tal argila empilhada ou organo-argila também pode ser delaminada ou exfoliada, por exemplo, em uma matriz de polímero. Dentro do contexto do presente relatório descritivo, o termo "delaminação" é definido como redução do grau de empilhamento médio das partículas de argila por descamação pelo menos parcial da estrutura de argila, por meio do que se obtém um material contendo significativamente mais folhas de argila indivi-

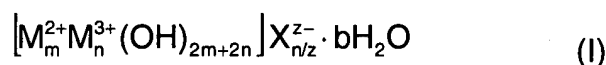
duais por volume. O termo "exfoliação" é definido como delaminação completa, isto é, desaparecimento de periodicidade na direção perpendicular às folhas de argila, conduzindo a uma dispersão aleatória de camadas individuais em um meio, por meio do que não deixando absolutamente qualquer ordem de empilhamento.

O intumescimento ou a expansão das argilas, também chamadas de intercalação das argilas, podem ser observadas com difração de raios X (DRX), por causa da posição das reflexões basais - isto é reflexões  $d(00l)$  - é indicativa da distância entre as camadas, distância esta aumenta quando da intercalação.

A redução do grau de empilhamento médio pode ser observada como alargamento, até o desaparecimento, das reflexões de DRX ou por um aumento de assimetria das reflexões basais ( $00l$ ). A caracterização da delaminação completa, isto é, da exfoliação, permanece um desafio analítico, mas, em geral, pode ser concluída a partir do completo desaparecimento de reflexões de não- $(hk0)$  a partir da argila original.

O ordenamento das camadas e, portanto, a extensão da delaminação, pode ser adicionalmente visualizada com microscopia eletrônica de transmissão (MET).

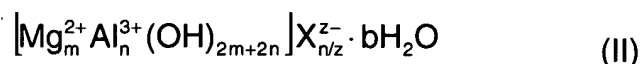
Os HDEs compreendendo ânion orgânico compensador de carga têm uma estrutura estratificada correspondendo à fórmula geral:



em que  $M^{2+}$  é um íon de metal divalente, tal como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $M^{3+}$  é um íon de metal trivalente, tal como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $m$  e  $n$  têm um valor, tal que  $m/n = 1$  a 10, e  $b$  tem um valor na faixa de desde 0 a 10.  $X$  é uma mistura de 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono e, opcionalmente, qualquer outro ânion orgânico ou ânion inorgânico, incluindo hidróxido, carbonato, bicarbonato, nitrato, cloreto, brometo, sulfonato, sulfato, bissulfato, vanadatos, tungstatos, boratos e fosfatos. Para a finalidade deste relatório descritivo, ânions carbonato e bicarbonato são definidos como sendo de uma natureza inorgânica.

O HDE da invenção inclui hidrotalcita e HDEs aniônicos semelhantes à hidrotalcita. Exemplos de tais HDEs são meixnerita, manasseíta, piroaurita, sjögrenita, stichtita, barberonita, takovita, reevesita e desautelsita.

Em uma concretização da invenção, o hidróxido duplo estratificado tem uma estrutura estratificada correspondendo à fórmula geral:



em que m e n têm um valor tal que  $m/n = 1$  a 10, de preferência, 1 a 6, mais preferivelmente, 2 a 4, e muitíssimo preferivelmente, um valor próximo a 3; b tem um valor na faixa de desde 0 a 10, em geral, um valor de 2 a 6, e, frequentemente, um valor de cerca de 4. X é um íon compensador de carga conforme definido acima. Prefere-se que m/n deva ter um valor de 2, mais particularmente, um valor próximo a 3.

O HDE pode ter qualquer forma cristalina conhecida na técnica, tal como descrito por Cavani et al. (*Catalysis Today*, 11 (1991), páginas 173-301) ou por Bookin et al. (*Clays and Clay Minerals*, (1993), Vol. 41(5), páginas 558-564), tais como empilhamento  $3\text{H}_1$ ,  $3\text{H}_2$ ,  $3\text{R}_1$  ou  $3\text{R}_2$ .

A distância entre as camadas de argila individuais, no HDE, em geral, é maior do que a distância entre as camadas de um HDE que contenha somente carbonato como ânion compensador de carga. De preferência, a distância entre as camadas em um HDE de acordo com a invenção é de pelo menos 1,5 nm, mais preferivelmente, de pelo menos 1,8 nm, e, muitíssimo preferivelmente, de pelo menos 2 nm. A distância entre as camadas individuais pode ser determinada usando-se difração de raios X, conforme destacado antes.

O HDE da invenção compreende 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono. Pelo menos 2 desses ânions orgânicos têm um número diferente de átomos de carbono. Tais ânions orgânicos tendo pelo menos 8 átomos de carbono incluem mono-, di- ou policarboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, nitratos e sulfatos. De preferência, o ânion orgânico compreende pelo menos 10 átomos de carbono, de preferência, desde 10 a 40 átomos de carbono, e, muitíssimo de preferência, desde 12 a 30 átomos de carbono. Vislumbra-se usar 2 ou mais â-

nions orgânicos, pelo menos um dos quais tem pelo menos 8 átomos de carbono, e o HDE resultante tem uma distância intercamadas de pelo menos 1,5 nm; um dos outros ânions orgânicos podem, portanto, ter menos do que 8 átomos de carbono.

5           É adicionalmente contemplado que o ânion orgânico compensador de carga compreende um ou mais grupos funcionais, tais como acrilato, metacrilato, hidroxila, cloreto, amina, epóxi, tiol, vinila, di- e polissulfetos, carbamato, amônio, sulfônio, fosfônio, fosfínico, isocianato, mercapto, hidróxi-fenila, hidreto, acetóxi e anidrido. Se tais HDEs organicamente modifica-

10 dos forem usados em matrizes poliméricas, esses grupos funcionais podem interagir ou reagir com o polímero.

Observa-se que menos do que 10% do total de ânions orgânicos compensadores de carga são ânions orgânicos tendo 2 ou mais grupos ani-

15 õnicos. No contexto da presente invenção, o termo "grupo aniônico" refere-se a um grupo com uma carga aniônica. Exemplos de tais grupos aniônicos são carboxilato, sulfonato, fosfonato, nitrato e sulfato. Esses ânions orgânicos tendo 2 ou mais grupos aniônicos são menos preferidos, uma vez que eles são, em geral, capazes de interconexão de duas camadas consecuti-

20 ção, e, portanto, menos capazes para uso em materiais nanocompósitos. Por essa razão, a quantidade de tais ânions orgânicos como ânions orgânicos compensadores de carga, de preferência, abaixo de 5%, e mais preferivelmente abaixo de 2%. Em uma concretização da invenção, os ânions orgânicos tendo 2 ou mais grupos aniônicos estão ausentes.

25           Exemplos de ânions orgânicos adequados para uso nos HDEs da invenção são monocarboxilatos, tais como ânions derivados de ácidos graxos, ânions derivados de ácido naftênico e íons à base de rosina.

O HDE da invenção pode compreender dois ou mais ânions orgânicos derivados de ácidos graxos saturados ou insaturados tendo 8 a 22

30 átomos de carbono. O HDE modificado pode compreender ânions orgânicos derivados de ácido naftênico (isto é, uma mistura de vários ácidos carboxílicos compreendendo um anel de ciclopentano). Ele também pode compreen-

der uma combinação de um ácido à base de rosina com um ânion derivado de ácidos graxos saturados ou insaturados.

Exemplos de ânions derivados de ácidos graxos tendo desde 8 a 22 átomos de carbono incluem ânions orgânicos derivados de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido decenóico, ácido palmitoléico, ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico e suas misturas.

Ácido à base de rosina ou rosina são derivados de fontes naturais, estão prontamente disponíveis e são relativamente econômicos comparados a ânions orgânicos sintéticos. Exemplos típicos de fontes naturais de rosina são rosina em goma, rosina de madeira e rosinas de óleo de alcatrão. Rosina, comumente, é uma mistura de uma ampla variedade de diferentes isômeros de ácidos de rosina tricíclicos monocarboxílicos, usualmente contendo 20 átomos de carbono. As estruturas tricíclicas dos vários ácidos de rosina diferem principalmente na posição das duplas ligações. Tipicamente, rosina é uma mistura de substâncias compreendendo ácido levopimárico, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido abiético, ácido deidroabiético, ácido secodeidroabiético, ácido tetraidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido pimárico e ácido isopimárico. Rosina derivada de fontes naturais também inclui rosinas, isto é, mistura de rosinas, modificada notavelmente por polimerização, isomerização, desproporcionamento, hidrogenação e reações de Diels-Alder com ácido acrílico, anidridos e ésteres de ácido acrílico. Aos produtos obtidos por esses processos refere-se como rosinas modificadas. Rosina natural também pode ser quimicamente alterada por qualquer processo conhecido na técnica, tal como, por exemplo, reação do grupo carboxila na rosina com óxidos de metal, hidróxidos de metal ou sais para formar sabões ou sais de rosina (os assim chamados resinatos). A tais rosinas quimicamente alteradas refere-se como derivados de rosina.

Tal rosina pode estar modificada ou quimicamente alterada por introdução de um grupo orgânico, um grupo aniônico ou um grupo catiônico. O grupo orgânico pode ser um hidrocarboneto alifático ou aromático, substituído ou não substituído, tendo 1 a 40 átomos de carbono. O grupo aniônico

pode ser qualquer grupo aniônico conhecido pelo versado na técnica, tal como um carboxilato ou um sulfonato.

5           Detalhes adicionais desses materiais à base de rosina podem ser pinçados a partir de D.F. Zinkel e J. Russell (em *Naval Stores, production-chemistry-utilization*, 1989, New York, Section II, Capítulo 9), e J.B. Class ("Resins, Natural," Capítulo 1: "Rosin and Modified Rosins," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, data de postagem *on line*: 04 de dezembro de 2000.

10           Em uma concretização adicional da invenção, o HDE compreende 3 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono. De preferência, o HDE da invenção compreende 4 ou  
11           mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono. Acredita-se que quantos mais ânions orgânicos estiverem presentes como ânions orgânicos compensadores de carga, mais facilmente o HDE  
15           modificado exfoliar-se-á ou delaminar-se-á em uma matriz de polímero. Em adição, esses HDEs modificados, em geral, serão mais compatíveis com uma faixa mais ampla de matrizes poliméricas.

          Contempla-se que, a seguir dos ânions orgânicos tendo 8 ou mais átomos de carbono, outros ânions orgânicos tendo menos do que 8  
20           átomos de carbono e/ou ânions inorgânicos conforme, definidos acima, podem estar presentes como ânions compensadores de carga no HDE modificado da invenção.

          Em geral, pelo menos 10% da quantidade total de íons intercalantes nos tipos de HDEs, de acordo com a invenção, é a mistura de 2 ou  
25           mais ânions orgânicos tendo 8 ou mais átomos de carbono, de preferência, pelo menos 30%, mais preferivelmente, pelo menos 60%, e, muitíssimo preferivelmente, pelo menos 90% da quantidade total de íons intercalantes é a mistura de 2 ou mais ânions orgânicos tendo 8 ou mais átomos de carbono. Em uma concretização da invenção, pelo menos 10% da quantidade total de  
30           ânions orgânicos compensadores de carga é um derivado de ácidos graxos ou de um ânion à base de rosina ou uma mistura de ambos os ânions; de preferência, de pelo menos 30%, mais preferivelmente, de pelo menos 60%

e, muitíssimo de preferência, de pelo menos 90% da quantidade total de íons compensadores de carga é um derivado de ácidos graxos ou de um ânion à base de rosina ou de uma mistura de ambos os ânions.

5 O HDE de acordo com a invenção pode ser preparado de maneira análoga a métodos conhecidos para a preparação de organo-argilas da técnica anterior. Exemplos de tais métodos para HDEs podem ser encontrados no documento de número WO 00/09599.

Métodos adequados para a preparação da organo-argila de acordo com a invenção incluem:

- 10
- a. troca iônica com íons orgânicos;
  - b. síntese da argila na presença dos íons orgânicos;
  - c. calcinação da argila e subsequente reidratação na presença dos íons orgânicos;
  - d. troca de íons carbonatos da argila com um ácido mineral e
- 15 subsequente troca iônica com íons orgânicos.

Para outros métodos, é feita referência a Carlino (*Solid State Ionics*, 1996, 98, páginas 73-84). Nesse artigo, métodos tais como método térmico ou de reação em massa de fusão e o método de troca efetuado com glicerol são descritos. De acordo com o método térmico ou de reação em

20 massa de fusão, HDE e a mistura de ânions orgânicos são intimamente misturados em temperatura elevada, de preferência, em uma temperatura acima da temperatura de fusão do ânion orgânico com a mais elevada temperatura de fusão. De acordo com o método de troca efetuada com glicerol, existe intumescimento intermediário com glicerol do HDE, depois do qual a mistura

25 de ânions orgânicos é introduzida e ocorre a subsequente intercalação. Observa-se que esse método também pode ser realizado usando-se agentes de intumescimento diferentes de etanol, 2-etóxi-propanol, 2-propanol, butanol, trietileno glicol, etc. Alternativamente, o HDE da invenção pode ser preparado por mistura em massa em fusão dos ânions compensadores de carga e argila.

30

O HDE da invenção pode ser usado como um constituinte em composições de revestimento, formulações de tintas (de impressão), aderentes

adesivos, composições à base de resina, composições de borracha, formulações de limpeza, fluidos e cimentos de perfuração, formulações de argamassa, tecidos não urdidos, fibras, espumas, membranas, vazamentos ortoplásticos, materiais (pré-)cerâmicos e materiais compósitos orgânicos-inorgânicos híbridos, tais como nanocompósitos à base de polímeros. O HDE da invenção pode ser usado adicionalmente em reações de polimerização, tais como polimerização em solução, polimerização em emulsão e polimerização em suspensão. A organo-argila pode servir adicionalmente como um auxiliar de cristalização em polímeros semicristalinos, tais como polipropileno. O HDE da invenção pode ser usado adicionalmente em aplicações, nas quais as funções separadas do HDE e dos ânions orgânicos possam ser combinadas, tais como no processo de fabricação de papel ou na indústria de detergentes. Adicionalmente, o HDE da invenção pode ser usado em aplicações de liberação controlada para medicamentos, pesticidas e/ou fertilizantes, e como sorbente de compostos orgânicos, tais como poluentes, corantes, etc.

A invenção refere-se adicionalmente a materiais nanocompósitos compreendendo uma matriz polimérica e o HDE modificado de acordo com a invenção. Usando-se os HDEs modificados da invenção, um grau mais elevado de exfoliação e/ou de delaminação pode ser obtido em uma variedade mais ampla de matrizes de polímero, e a quantidade de HDEs modificados com as dimensões de micrômetro, em geral, será menor ou mesmo ausente, Isso permite o uso de uma menor quantidade do HDE modificado nos materiais nanocompósitos. Portanto, pode ser possível fornecer materiais nanocompósitos com uma densidade relativamente baixa e com boas propriedades mecânicas. HDEs completamente exfoliados e/ou delaminados, nos materiais nanocompósitos podem tornar o material transparente à luz visível, e, assim, torná-lo adequado para uso em aplicações ópticas.

O termo "material nanocompósito" refere-se a um material compósito, no qual pelo menos um componente compreende uma fase inorgânica com pelo menos uma dimensão na faixa de 0,1 a 100 nanômetros.

Especificamente adequados para uso nos materiais nanocompósitos da presente invenção, são HDEs compreendendo uma mistura de

ânions orgânicos compensadores de carga, dos quais pelo menos um esteja quimicamente alterado, de modo a ser mais compatível ou reativo com a matriz de polímero. Isso resulta em um aperfeiçoamento da interação entre o HDE e a matriz de polímero, resultando em propriedades mecânicas e/ou viscoelásticas aperfeiçoadas. Ânions orgânicos mais compatíveis podem compreender um hidrocarboneto alifático ou aromático, substituído ou não substituído, tendo 1 a 40 átomos de carbono. Alternativa ou adicionalmente, pelo menos um dos ânions inorgânicos pode compreender um grupo reativo selecionado a partir do grupo consistindo em acrilato, metacrilato, hidroxila, cloreto, amina, epóxi, tiol, vinila, di- e polissulfetos, carbamato, amônio, sulfônico, sulfínico, sulfônio, fosfônio, fosfínico, isocianato, mercapto, hidróxi-fenila, hidreto, acetóxi e anidrido.

O polímero que pode ser adequadamente usado no material nanocompósito da invenção pode ser qualquer matriz de polímero conhecida na técnica. Nesse relatório descritivo, o termo "polímero" refere-se a uma substância orgânica de pelo menos dois blocos de construção (isto é, monômeros), portanto, incluindo oligômeros, copolímeros e resinas poliméricas. Polímeros adequados para uso na matriz de polímero são ambos poliadutos e policondensados. Os polímeros podem ser adicionalmente homopolímeros ou copolímeros.

De preferência, a matriz polimérica tem um grau de polimerização de pelo menos 20, mais preferivelmente, de pelo menos 50. Nesse contexto, para uma definição do grau de polimerização, referência é feita a P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, New York, 1953.

Exemplos de polímeros adequados são poliolefinas, tais como polietileno ou polipropileno, polímeros de vinila, tais como poliestireno, poli(metacrilato de metila), poli(cloreto de vinila) ou poli(fluoreto de vinilideno), poliésteres saturados, tais como poli(tereftalato de etileno), poli(ácido lático), ou poli( $\epsilon$ -caprolactona), resinas de poliéster insaturadas, resinas de acrilato, resinas de metacrilato, poliimidas, resinas de epóxi, resinas de fenol-formaldeído, resinas de uréia-formaldeído, resinas de melamina-formaldeído, poliuretanos, policarbonatos, poli(éteres de arila), polissulfonas, polissulfeto-

tos, poliaminas, poli(imidas de éter), poli(ésteres de éter), poli(cetonas de éter), poli (cetonas de éster de éter), polissiloxanos, poliuretanos, poliepóxidos e misturas de dois ou mais polímeros. Usados de preferência são poliolefinas, polímeros de vinila, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos ou poliepóxidos.

A organo-argila de acordo com a invenção é particularmente adequada para uso em polímeros termoplásticos, tais como polietileno, polipropileno, poliestireno e (co)polímeros de acetal, tais como polioximetileno (POM), e borrachas, tais como borracha natural (NR), borracha de estireno-butadieno (SBR), poli-isopreno (IR), polibutadieno (BR), poliisobutileno (IIR), poliisobutileno halogenado, borracha de butadieno-nitrila (NBR), butadieno-nitrila halogenada (HNBR), estireno-isopreno-estireno (SIS) e copolímeros em bloco estirênicos similares, borrachas de poli(epicloridrina) (CO, ECO, GPO), borrachas de silicone (Q), borracha de cloropreno (CR), borracha de etileno-propileno (EPM), borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha de polissulfeto (T), borrachas de flúor (FKM), borracha de etileno-acetato de vinila (EVA), borrachas poliacrílicas (ACM), polinorborno (PNR), poliuretanos (AU/EU) e elastômeros termoplásticos de poliéter/éter.

Particularmente preferidos são polímeros ou copolímeros obtíveis por polimerização de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado. Exemplos de tais polímeros são poliolefinas e poliolefinas modificadas, que são conhecidas pelo versado na técnica. A poliolefina ou poliolefina modificada pode ser um homopolímero ou um copolímero. Exemplos adequados de tais poliolefinas (modificadas) são polietileno, polipropileno, polibutileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), e borracha de etileno-propileno, copolímero de propileno-buteno, copolímero de etileno-cloreto de vinila, copolímero de etileno-acetato de vinila, copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), copolímero de acrilonitrila-acrilato-estireno (AAS), copolímero de metacrilato de metila-butadieno-estireno (MBS), polietileno clorado, polipropileno clorado, copolímero de etileno-acrilato, copolímero de cloreto de vinila-propileno, e suas misturas. Polímeros ainda mais preferidos são polietileno, polipropileno, poliestireno e po-

li(cloreto de vinila).

Exemplos específicos de polietileno são polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade de cadeia linear, polietileno de ultrabaixa densidade e polietileno de peso molecular ultra-elevado. Exemplos de copolímeros à base de etileno são copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno-acrilato de etila (EEA), copolímero de etileno-acrilato de metila (EMA) e copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA).

O polímero muitíssimo preferido é polipropileno. Qualquer polipropileno conhecido na técnica será adequado para uso na presente invenção. Exemplos de polipropilenos são dados em "Polypropylene", Capítulo 1: "Properties", por R.B. Lieberman em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, data de postagem *on line*: 04 de dezembro de 2000. Uma classe particular de polipropilenos da invenção é formada pelas assim chamadas poliolefinas termoplásticas (POT), que incluem misturas ou graus de reator de polipropileno e borracha de EPR.

O material nanocompósito da invenção pode compreender adicionalmente aditivos comumente usados na técnica. Exemplos de tais aditivos são pigmentos, corantes, estabilizadores de UV, estabilizadores ao calor, antioxidantes, cargas (tais como talco, giz, cal, hidróxi-apatita, sílica, negro de carbono, fibras de vidro, fibras naturais e sintéticas e outros materiais inorgânicos), retardantes de chama, agentes de nucleação, modificadores de impacto, plastificantes, modificadores de reologia, agentes reticulantes, agentes de acoplamento e agentes desgaseificantes.

Esses aditivos opcionais e suas quantidades correspondentes podem ser escolhidos de acordo com a necessidade.

A quantidade de HDE, no material nanocompósito, é, de preferência, de 0,01 - 75% em peso, mais preferivelmente, de 0,05 - 50% em peso, ainda mais preferivelmente, de 0,1 - 30% em peso, com base no peso total da mistura.

Quantidades de HDE de 10% em peso ou menos, de preferência, 1 - 10% em peso, mais preferivelmente, de 1 - 5% em peso, são especi-

almente vantajosas para a preparação de nanocompósitos à base de polímeros, isto é, composições contendo polímeros de acordo com a invenção que contenham HDE modificado organicamente delaminado - até exfoliado.

Quantidades de HDE de 10 - 70% em peso, mais preferivelmente, 10 - 50% em peso, são especialmente vantajosas para a preparação dos assim chamados de *batelada principais*, isto é, pré-misturas de aditivos altamente concentradas para, por exemplo, formação de compósito de polímero. Embora a argila em tais *batelada principais*, em geral, não seja completamente delaminada e/ou exfoliada, delaminação e/ou exfoliação ulterior pode ser conseguida em um estágio posterior, se assim desejado, quando da mistura da *batelada principal* com um polímero adicional, para se obter nanocompósitos à base de polímero verdadeiro.

O material nanocompósito da presente invenção pode ser preparado de acordo com qualquer processo conhecido por um versado na técnica. Um técnico especializado pode misturar intimamente uma matriz de polímero e a organo-argila de acordo com a invenção por uso de técnicas de mistura em massa em fusão, por exemplo. Esse processo é preferido, já que ele é simples, eficaz quanto aos custos e prontamente aplicável nas plantas existentes. Também vislumbra-se preparar a argila da invenção na presença da matriz de polímero, ou na presença dos monômeros e/ou oligômeros antes, durante ou depois dos monômeros e/ou oligômeros são polimerizados para formar a matriz de polímero. Detalhes adicionais da preparação e do processamento de polipropileno podem ser encontrados em "Polypropylene", Capítulo 2: "Manufacture", e Capítulo 3: "Processing", por R.B. Lieberman em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, data de postagem *on line*: 04 de dezembro de 2000.

Material nanocompósito da presente invenção pode ser usado em qualquer aplicação, na qual esses materiais compósitos são usados de maneira convencional. O material nanocompósito pode ser usado adequadamente em carpetes, partes de automóveis, fechos de recipientes, caixas de lanches, fechos, dispositivos médicos, artigos domésticos, recipientes para alimentos, lavadoras de louça, mobiliário externo, garrafas moldadas

por sopro, tecidos não urdidos descartáveis, cabos e fios, e embalagem. Detalhes adicionais para polipropileno podem ser encontrados em "Polypropylene", Capítulo 5: "Uses", por R.B. Lieberman em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, data de postagem *on line*: 04 de dezembro em 5 2000, e na brochura 022 PPe 10/01 de Basell intitulada "Polypropylene: Textile, Rigid Packaging, Consumer, Film, Automotive, Electrical/Electronics and Home Appliances".

Os materiais nanocompósitos compreendendo borracha podem ser aplicados de maneira adequada na fabricação de pneus, tais como em 10 pneus verdes, pneus de caminhões, pneus fora de estrada (*off-the-road*) e pneus de aviões, em pneus para o inverno, em produtos de látex, incluindo luvas, conservantes, balões, catéteres, fios de látex, espuma, revestimentos posteriores de carpetes, e fibras e cabelos vegetais emborrachados, em calçados, em produtos para a engenharia civil, tais como suportes para pontes, 15 suportes laminados com borracha-metal, em cintas e mangueiras, em aplicações automotivas de não pneu incluindo montagens de motores, suportes de borracha, selos, ilhóses, arruelas e botas, em fios e cabos, e em selos de cachimbo, fechos médicos, rolos, pneus sólidos pequenos, montagens para aparelhos domésticos e comerciais, bolas e tubos de borracha, sopros do 20 leite e outras aplicações com base na agricultura.

Se a borracha for uma borracha de silicone e o hidróxido duplo estratificado modificado for de acordo com a presente invenção, esses materiais nanocompósitos podem ser aplicados de maneira adequada em produtos de revestimento, incluindo adesivos sensíveis à pressão, revestimentos 25 rígidos plásticos, e revestimentos de liberação de papel, em aplicações para o acabamento de fibras, incluindo aplicações têxteis e para o cuidado dos cabelos, selantes, adesivos, encapsulantes e unidades para células solares.

A presente invenção é adicionalmente ilustrada nos Exemplos abaixo.

### 30 Descrição das figuras

A figura 1 mostra a imagem MET do material nanocompósito de borracha de SBR do Exemplo Comparativo 4.

A figura 2 é uma imagem MET do nanocompósito de borracha de SBR do Exemplo 5.

### Exemplos

Um ácido graxo comercialmente disponível foi usado conforme recebido. O Kortacid<sup>®</sup> PH05, uma mistura de ácido palmítico e esteárico, foi fornecido por Oleochemicals GmbH, uma companhia de Akzo Nobel Chemicals.

Além disso, uma rosina estabilizada foi também usada. A rosina estabilizada foi produzida no local por fusão de rosina de goma chinesa e aquecendo-a para 235°C. Durante a fusão, foram adicionados 3,5% de Vultac<sup>®</sup>-2 (ex Arkema Inc.) por peso de rosina. A rosina fundida foi agitada à 235°C durante 15 horas, depois do quê a resina foi resfriada e estava disponível para uso.

### Exemplo 1

68,2 gramas de óxido de magnésio (Zolitho 40, ex Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) e 43,6 gramas de trihidróxido de alumínio (Alumill F505) foram misturados em 840 gramas de água desmineralizada e moídos para um tamanho de partículas médio de ( $d_{50}$ ) de 2,5  $\mu\text{m}$ . A pasta fluida foi alimentada a uma autoclave equipada com um agitador de elevada velocidade e aquecida até 80°C. A seguir, 132 gramas de uma suspensão 50/50 em peso de Kortacid<sup>®</sup> PH05 e rosina estabilizada, conforme preparada acima, foram adicionados à autoclave durante um período de 15 minutos. Antes da adição, a suspensão de ácido foi aquecida até 80°C. Depois da adição de ácido, a autoclave foi fechada e aquecida até 170°C e mantido aí durante 1 hora. A seguir, a autoclave foi resfriada até cerca de 40°C e a pasta fluida resultante foi removida. A pasta fluida foi, então, centrifugada à 2.000 rpm, durante cerca de 10 minutos. O líquido foi decantado e os sólidos foram secados sob vácuo em um forno, durante uma noite, à 80°C.

A argila semelhante à hidrotalcita resultante, compreendendo ácido graxo e íons à base de rosina, foi analisada com difração de raios X, para determinar o espaçamento intergalerias ou espaçamento d. O padrão de DRX da argila semelhante à hidrotalcita, conforme preparada acima, mostra reflexões relacionadas à hidrotalcita de não (hk0) secundárias, indi-

cando a intercalação da argila aniônica. O intercalado exibe um valor característico  $d(001)$  de 28 Å - que é muito maior do que o espaçamento  $d$  de 7,6 Å ou 8,0 Å de argila de hidrotalcita pura.

#### Exemplo Comparativo 2

5                    300 gramas de óxido de magnésio (Zolitho<sup>®</sup> 40, ex Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) e 230 gramas de trihidróxido de alumínio (Alumill F505) foram misturados em 648 gramas de água desmineralizada e moídos para um tamanho de partículas médio de ( $d_{50}$ ) of 2,5  $\mu\text{m}$ . A pasta fluida foi alimentada a uma autoclave aquecida com óleo equipado com um

10 agitador de elevada velocidade e aquecida até 120°C. A seguir, 670 gramas de ácido esteárico (ex Acros) foram adicionados à autoclave durante um período de 30 minutos. Antes da adição, o ácido graxo foi aquecido até 120°C. Depois da adição de ácido, a autoclave foi aquecida até 170°C e mantido aí durante 1 hora. A seguir, a autoclave foi resfriada até cerca de 40°C e a pasta fluida resultante foi removida. A pasta fluida foi filtrada usando-se um filtro

15 de vidro e o sólido resultante foi secado sob vácuo em um forno, durante uma noite, à 80°C.

A argila semelhante à hidrotalcita resultante compreendendo ácido graxo foi analisada com difração de raios X, para determinar o espaçamento intergalerias ou espaçamento  $d$ . O padrão de DRX da argila semelhante à hidrotalcita, conforme preparada acima, mostra reflexões relacionadas à hidrotalcita de não (hk0) secundárias, indicando a intercalação da argila aniônica. O intercalado exibe um valor característico  $d(001)$  de 29 Å.

20

#### Exemplo 3

25                    Um ácido graxo comercialmente disponível foi usado como recebido. O Kortacid<sup>®</sup> PH05, uma mistura de ácido palmítico e esteárico, foi fornecido por Oleochemicals GmbH, uma companhia de Akzo Nobel Chemicals.

50 gramas de óxido de magnésio (Zolitho<sup>®</sup> 40, ex Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) e 39 gramas de trihidróxido de alumínio (Alumill F505) foram misturados em 648 gramas de água desmineralizada e moída para um tamanho de partículas médio de ( $d_{50}$ ) de 2,5  $\mu\text{m}$ . A pasta fluida foi alimentada a uma autoclave aquecida com óleo equipado com um agitador

30

de elevada velocidade e aquecida até 120°C. A seguir, 102 gramas de Kortacid® PH05 foram adicionados à autoclave durante um período de 30 minutos. Antes da adição, a mistura de ácido graxo foi aquecida até 120°C. Depois da adição de ácido, a autoclave foi aquecida até 170°C e mantida aí durante 1 hora. A seguir, a autoclave foi resfriada até cerca de 40°C e a pasta fluida resultante foi removida. A pasta fluida foi, então, centrifugada à 2.000 rpm, durante cerca de 10 minutos. O líquido foi decantado e os sólidos foram secados sob vácuo em um forno, durante uma noite, à 80°C.

A argila semelhante à hidrotalcita resultante compreendendo a mistura de ácidos graxos foi analisada com difração de raios X, para determinar o espaçamento intergalerias ou espaçamento d. O padrão de DRX da argila semelhante à hidrotalcita, conforme preparada acima, mostra reflexões relacionadas à hidrotalcita de não (hk0) secundárias, indicando a intercalação da argila aniônica. O intercalado exibe um valor característico d(001) de 28 Å.

#### 15 Exemplo Comparativo 4 e Exemplo 5

O hidróxido duplo estratificado modificado do Exemplo 2 foi moído separadamente usando-se um moinho de multiprocessamento Hosokawa Alpine50 ZPS circoplex. O pó resultante tinha um valor  $d_{50}$  de 1,9 µm e um  $d_{90}$  de 5,7 µm, conforme determinado de acordo com DIN 13320.

Foi preparado uma batelada principal compreendendo 50% em peso do DHE modificado pulverizado do Exemplo Comparativo 2 e 50% em peso de Intol® 1502 (borracha de SBR ex Polimeri). O Intol® 1502 foi preparado a um moinho de dois rolos aberto (Agila), depois do quê o HDE modificado pulverizado foi adicionado durante um período de 30 minutos. O moinho de dois rolos foi operado em uma temperatura de entre 50 e 70°C, com um fator de fricção de 1,2.

A batelada principal resultante foi diluída com o mesmo precursor de borracha em um moinho de dois rolos aberto, operado sob as mesmas condições conforme descrito acima, para uma concentração final de 10 phr de HDE modificado e borracha. Em uma segunda etapa, amostras dos compostos diluídos foram exfoliadas em um misturador interno (Rheocord® 90 dotado com a câmara de mistura de 60 CC Rheomix® 600 contendo roto-

res de rolo) à 60°C e 50 rpm, durante 10 minutos.

Em um moinho de dois rolos, cerca de 50 gramas da amostra obtida foram, então, misturados com 0,5 phr de peróxido de dicumila (Perkadox® BC-ff ex Akzo Nobel). O moinho de dois rolos foi operado em uma temperatura entre 50 e 70°C, com um fator de fricção de 1,2. A mistura assim obtida foi finalmente moldada por compressão, em folhas de 2 mm de espessura, à 170°C e 400 KN, durante 15 minutos, para se obter um material nanocompósito de borracha de SBR (o material nanocompósito do Exemplo Comparativo 4).

O material nanocompósito foi analisado usando-se um microscópio eletrônico de transmissão. A imagem de MET resultante é mostrada na figura 1.

O HDE modificado do Exemplo 3 foi moído usando-se o mesmo procedimento, conforme descrito acima. O pó resultante tinha um valor de  $d_{50}$  de 4,0  $\mu\text{m}$  e um  $d_{90}$  de 10,5  $\mu\text{m}$ .

Uma segunda batelada principal compreendendo 50% em peso do HDE modificado pulverizado do Exemplo 3 e 50% partes em peso de Intol® 1502 foi preparado da mesma maneira, conforme descrito acima.

As imagens de MET das figuras 1 e 2 mostram a distribuição da argila na matriz de borracha de SBR. Pode ser visto claramente que a figura 1 descreve partículas de argila grandes na matriz de borracha, enquanto que essas partículas grandes estão ausentes a partir da figura 2. Além disso, a distribuição das plaquetas de argila na figura 2 é melhor do que a distribuição observada na figura 1. Em conclusão, o nanocompósito compreendendo o HDE da invenção descreve que a argila é mais facilmente delaminada/exfoliada, e mostra uma distribuição de argila aperfeiçoada na matriz de borracha de SBT com relação ao HDE do Exemplo 2.

## REIVINDICAÇÕES

1. Hidróxido duplo estratificado tendo uma distância entre as camadas individuais do hidróxido duplo estratificado acima de 1,5 nm e compreendendo 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo  
5 8 ou mais átomos de carbono, sendo que pelo menos 2 dos ânions orgânicos têm um diferente número de átomos de carbono, e sendo que menos do que 10% do total de ânions compensadores de carga são ânions orgânicos compensadores de carga tendo 2 ou mais grupos aniônicos.

2. Hidróxido duplo estratificado, de acordo com a reivindicação  
10 1, compreendendo 3 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga, tendo 8 ou mais átomos de carbono, com o hidróxido duplo estratificado, de preferência, compreendendo, 4 ou mais ânions orgânicos compensadores  
14 de carga.

3. Hidróxido duplo estratificado, de acordo com qualquer uma  
15 das reivindicações 1 e 2, sendo que os ânions orgânicos tendo 8 ou mais átomos de carbono constituem pelo menos 50% do total de íons compensadores de carga.

4. Material nanocompósito compreendendo o hidróxido duplo estratificado como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores,  
20 em uma matriz de polímero.

5. Material nanocompósito, de acordo com a reivindicação 4, em que a matriz poliméricas compreende um (co)polímero obtenível por polimerização de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado.

6. Material nanocompósito, de acordo com a reivindicação 4, em  
25 que o polímero é uma borracha.

7. Material nanocompósito, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, em que pelo menos um dos ânions orgânicos tendo 8 ou mais átomos de carbono compreende um grupo reativo selecionado a partir do grupo consistindo em acrilato, metacrilato, hidroxila, cloreto, amina,  
30 epóxi, tiol, vinila, di- e polissulfetos, carbamato, amônio, sulfônio, fosfônio, fosfínico, isocianato, mercapto, hidróxi-fenila, hidreto, acetóxi e anidrido.

8. Material nanocompósito, de acordo com qualquer uma das

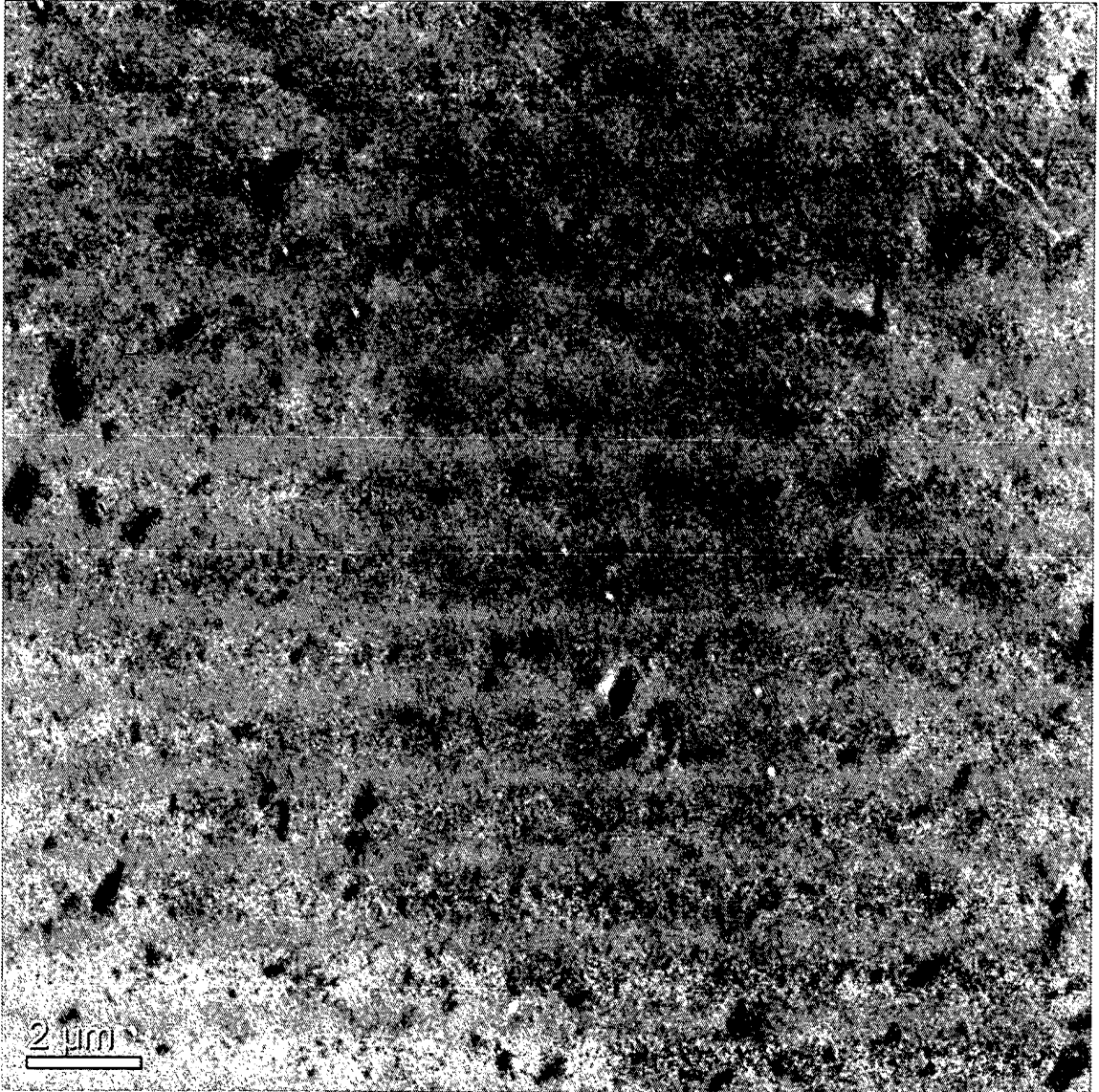
reivindicações 4 a 7, compreendendo 1 - 10% em peso do hidróxido duplo estratificado, com base no peso total do material nanocompósito.

5 9. Batelada principal compreendendo 10 - 70% em peso do hidróxido duplo estratificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, com base no peso total do material compósito, e 30 - 90% em peso de um polímero.

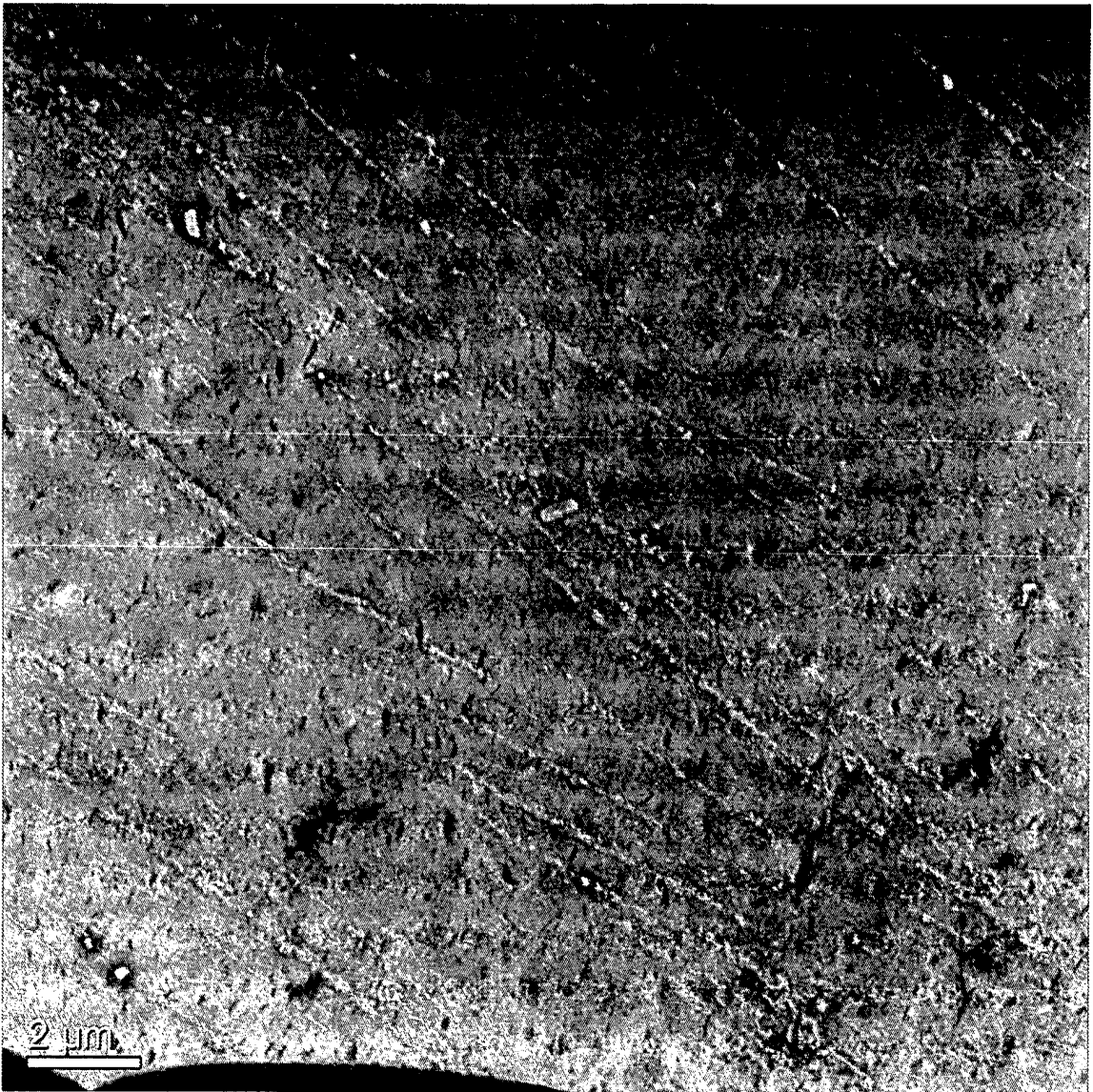
10 10. Uso de um hidróxido duplo estratificado, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em uma composição de revestimento, formulação de tinta, aderente adesivo, composição à base de resina, composição de borracha, formulação de limpeza, fluido de perfuração, cimento, formulação de argamassa, tecido não urdido, espuma, membrana, vazamento ortoplástico, material cerâmico, reação de polimerização, papel, detergente, aplicação de liberação controlada para medicamentos, pesticidas e/ou fertilizantes, ou sorbente de compostos orgânicos.

15 11. Uso de um material nanocompósito, como definido nas reivindicações 4 a 9, em carpetes, partes de automóveis, fechos de embalagens, caixas de lanches, fechos, dispositivos médicos, artigos domésticos, recipientes de alimentos, lavadoras de louça, mobiliário externo, garrafas moldadas por sopro, tecidos não urdidos descartáveis, cabos e fios ou em-  
20 balagem.

**Fig.1**



**Fig.2**



**RESUMO**

Patente de Invenção: **"ARGILA COMPREENDENDO ÍONS ORGÂNICOS COMPENSADORES DE CARGA E MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS COMPREENDENDO A MESMA"**.

5           A presente invenção refere-se a um hidróxido duplo estratificado tendo uma distância entre as camadas individuais do hidróxido duplo estratificado acima de 1,5 nm e compreendendo 2 ou mais ânions orgânicos compensadores de carga tendo 8 ou mais átomos de carbono, sendo que pelo menos 2 dos ânions orgânicos têm um diferente número de átomos de carbono, e sendo que menos do que 10% do total de ânions compensadores de carga são ânions orgânicos compensadores de carga tendo 2 ou mais grupos aniônicos.

10