



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 415 241**

(21) Número de solicitud: 201132063

(51) Int. Cl.:

C08K 5/49 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

21.12.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

24.07.2013

Fecha de la concesión:

13.05.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

21.05.2014

(73) Titular/es:

TOLSA, S.A.
Ctra. de Madrid a Rivas Jarama nº 35
28031 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

ESTEBAN CUBILLO, Antonio;
SANTAREN ROME, Julio;
AGUILAR DIEZ, Eduardo;
ÁLVAREZ BERENGUER , Antonio;
PALACIOS ZAMBRANO, Elena;
LERET MOLTO, María Pilar;
FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco;
DE AZA MOYA, Antonio Heliodoro y
RODRÍGUEZ BARBERO, Miguel Ángel

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS ORDENADAS JERÁRQUICAMENTE DE FOSFATOS INORGÁNICOS SOBRE FILOSILICATOS**

(57) Resumen:

Procedimiento de obtención de estructuras ordenadas jerárquicamente de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de estructuras jerárquicamente ordenadas de partículas de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) obtención de una disolución ácida de compuestos precursores de un fosfato inorgánico,
- b) preparación de una dispersión de partículas de un filosilicato en medio acuoso, y acidificación de la dispersión del filosilicato mediante adición de al menos un ácido obteniendo una dispersión ácida,
- c) mezcla de la solución ácida obtenida en la etapa a) con la dispersión obtenida en la etapa b),
- d) adición bajo agitación de una base a la mezcla obtenida en la etapa c) hasta alcanzar el valor de pH requerido para precipitar el correspondiente fosfato inorgánico sobre las partículas de filosilicato, obteniendo una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie del filosilicato.

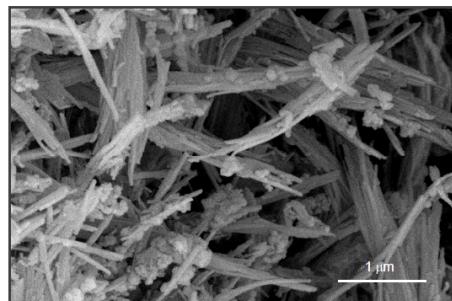


FIG. 1.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de estructuras ordenadas jerárquicamente de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de estructuras ordenadas jerárquicamente de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos, así como su uso como aditivo retardante de llama para polímeros. Por lo tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los retardantes de llama para polímeros.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Una característica de los polímeros es su relativa inflamabilidad, por lo que actualmente se buscan estrategias para mejorar este comportamiento, como por ejemplo, mediante el empleo de retardantes de llama. Así, los retardantes de llama mejoran la resistencia ignífuga del material base y evitan o disminuyen la producción de gases tóxicos y/o corrosivos durante la combustión. En numerosas ocasiones, estas formulaciones proporcionan además mejoras notables en otras propiedades del polímero como pueden ser mecánicas, reológicas, estabilización térmica, permeabilidad a gases, etcétera.

En el mercado existen retardantes de naturaleza muy dispar. Así mismo, el mecanismo de actuación y protección contra el fuego también difiere de unos a otros. Estos mecanismos pueden involucrar, entre otros, la formación de una capa no inflamable de carbonilla en la superficie del material. Esta capa de carbonilla o residuo carbonoso juega un papel primordial, obstaculizando el paso de gases de combustible y polímero fundido hacia la llama y protegiendo al material del suministro de energía térmica. No obstante, para conseguir los requerimientos deseados, generalmente no basta con emplear un tipo de retardante en particular. Normalmente se adicionan distintos agentes con el fin de obtener comportamientos sinérgicos mejorando la resistencia al fuego. Los retardantes más utilizados son los compuestos halogenados. Sin embargo, numerosas directivas y regulaciones internacionales están restringiendo su uso (EN 135501; CDP 89/106/EEC; EN 45545), dado que generan gases nocivos y tóxicos durante la combustión, como dioxinas y furanos [D. Santillo, P. Johnston., Environment International, September 2003, 725-734]. Entre los retardantes convencionales no perniciosos, pueden citarse los hidróxidos metálicos, boratos de zinc, compuestos nitrogenados, compuestos fosforados, arcillas especiales, etcétera. Además de la naturaleza y estructura del retardante, otro aspecto crucial es la dispersión del agente en la matriz, lo cual repercute en el rendimiento final. Una mejora notable en las propiedades retardantes se ha demostrado cuando aumenta la reactividad de los agentes retardantes como sucede cuando estos están en tamaños submicrométricos o nanométricos, esto es, cuando su tamaño es inferior a 1 micra y preferiblemente inferior a 100 nm. Sin embargo los problemas derivados en la dispersión aumentan así mismo cuando se emplean materiales tan finamente divididos y, especialmente, si están nanoparticulados en tamaños nanométricos. Si bien existen diferentes procedimientos ampliamente abordados en la literatura especializada, en el estado de la técnica no se conoce un procedimiento que permita de forma eficiente el empleo sinérgico de combinaciones de agentes retardantes nanométricos.

Respecto a los compuestos fosforados, éstos durante la combustión liberan una forma polimérica de ácido fosfórico, que provoca la formación de la capa de carbonilla en la superficie. Los retardantes fosforados son numerosos, y entre ellos se encuentran el fósforo rojo, fosfonatos, fosfinatos, fosfato amónico y fosfato de aluminio. Sin embargo, pese a promover la formación de la capa protectora, las propiedades mecánicas de la misma no son del todo satisfactorias, ya que carecen de una consistencia deseable y a menudo aparecen agrietadas. Por ejemplo, la patente GB 1,485,828 reivindica la obtención de espumas de resina sintética con propiedades ignífugas, en las que se añaden aditivos para mejorar entre otras, las propiedades frente a llama, encontrándose los compuestos fosforados entre la gran variedad de sustancias para conseguir tal fin.

Los fosfatos son una familia de compuestos ya conocidos desde hace muchos años por su capacidad de polimerización y empleados, entre otras aplicaciones, en la construcción de viviendas. Su empleo como ligante en el campo cerámico, por ejemplo, para refractarios es de sobra conocido y ha dado lugar desde hace bastantes años a multitud de patentes, tanto como: ligante cerámico; aditivo para pigmentos (Patentes ES 347.891, ES 385.956, ES 407.749, ES 417.124, ES 2.000.396, EU 0.615.953); soportes para catalizadores (Patentes ES 2.001.762, ES 2.009.775, ES 2.091.973); materiales sellantes (Patente EU 0.600.741) o recubrimientos protectores contra la corrosión (Patente ES 8.207.096).

Por otro lado, en el estado de la técnica es sobradamente conocido la posibilidad de obtener fosfatos, por ejemplo de cationes metálicos, en forma de nanopartículas con elevada reactividad. Sin embargo, las limitaciones de la técnica encontradas radican en el estado de aglomeración de las nanopartículas de los fosfatos metálicos. Si bien la obtención de nanopartículas de diferentes cationes metálicos es posible mediante distintos métodos, en general se requieren tratamientos posteriores para reducir el estado de aglomeración que en algunos casos no son suficientemente efectivos. Como consecuencia, estos fosfatos metálicos nanoparticulados no se dispersan adecuadamente cuando se incorporan a distintos sistemas, como las matrices poliméricas. Así mismo se requieren tratamientos térmicos para cristalizar los fosfatos metálicos y procesos de conformado para la obtención de compactos.

Por otro lado, una de las principales desventajas de algunos retardantes es el hecho de que requieren concentraciones muy elevadas para ser eficientes. Por ejemplo, los hidróxidos metálicos –principalmente Al(OH)_3 y

Mg(OH)₂- necesitan concentraciones de hasta un 50-75% o incluso superiores en algunos casos [F. Laoutid, L. Bonnaud, J.M. López-Cuesta, Ph. Dubois. Materials Science and Engineering, January 2009, 100-125], menoscabando algunas de las propiedades del material base, como sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, en la patente GB 2,436,395 se aborda la obtención de un cable conductor con dos recubrimientos protectores, en donde el primero consta de un material formado por una mezcla de polímero y agentes resistentes a la llama entre los que se encuentran el Al(OH)₃ y Mg(OH)₂. En dicha capa, la concentración de carga resistente al calor se sitúa entre el 65 y el 99% en peso.

En los últimos años se están empleando con mayor asiduidad formulaciones con arcillas especiales, de tipo filosilicatos laminares y pseudolaminares, como aditivos para mejorar el comportamiento frente al fuego de polímeros en combinación con retardantes de llama tradicionales. El uso de estos filosilicatos, inhibe o dificulta el proceso de combustión puesto que modifica la conductividad térmica y la viscosidad del material resultante. Los filosilicatos también mejoran la integridad de la capa de carbonilla. Un filosilicato laminar ampliamente utilizado es la montmorillonita. Esta arcilla laminar suele incorporarse en su forma modificada orgánicamente, facilitando la compatibilización de la superficie hidrofílica del filosilicato con la matriz polimérica y así lograr la exfoliación y dispersión de sus láminas. Sin embargo, debido a la naturaleza orgánica del modificador, el empleo de este aditivo queda relegado a sistemas en los que no se requieran temperaturas de procesado altas, puesto que degradarían las cadenas orgánicas del modificador. La solicitud de patente GB 2,400,107 reivindica la obtención de un material ignífugo de espuma de poliuretano con la adición de silicatos laminares, preferiblemente montmorillonita. Asimismo, la patente divulga la posibilidad de adición de otros retardantes, entre los que se encuentran trióxido de aluminio y polifosfato amónico.

Otro tipo de arcilla especial habitualmente utilizada como carga es la sepiolita, que se puede emplear para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a gases en polímeros. Esta arcilla pertenece al grupo de los silicatos pseudolaminares que se caracterizan porque la forma de sus partículas no es laminar sino acicular, en forma de microfibra con una longitud media de 1 a 2 µm. También se ha descrito el uso de esta arcilla como aditivo retardante ignífugo en polímeros con efecto sinérgico junto con otros agentes retardantes [T. Dhanushka Hapuarachchi, Ton Peijis. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, August 2010, 954-963].

La incorporación de cantidades relativamente bajas de arcillas, como la montmorillonita y la sepiolita, permite disminuir notablemente la cantidad necesaria de otros retardantes de llama, como por ejemplo los hidróxidos metálicos, para alcanzar resultados ignífugos similares. No obstante, y pese a la mejora producida en estos sistemas debido a la sinergia de ambos agentes y a que los filosilicatos mejoran la integridad de la capa de carbonilla, las prestaciones de esta capa protectora que se genera continúan siendo insatisfactorias. El problema principal es que dicha barrera posee generalmente una baja resistencia mecánica.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención consigue, de un modo sencillo, económico y viable, la obtención de materiales con estructuras jerárquicamente ordenadas de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos. Este tipo de materiales, en especial los basados en filosilicatos pseudolaminares, como son la sepiolita y atapulgita, permiten mejorar de una forma notable e inesperada el comportamiento a la llama y la temperatura cuando se incorporan a una matriz polimérica. Estos materiales pueden incorporarse y dispersarse adecuadamente en estas matrices poliméricas para obtener una dispersión homogénea a través del polímero, evitando su aglomeración. Además, al aumentar la temperatura como resultado del fuego, se produce una reacción de polimerización que da lugar a la formación de una barrera protectora más consistente y homogénea que las capas de carbonilla obtenida con los retardante de llama tradicionales. Por consiguiente, el empleo de estas estructuras jerárquicamente ordenadas de fosfatos inorgánicos como por ejemplo, fosfato de aluminio, sobre filosilicatos y, en especial, sobre sepiolita o atapulgita, corrige el problema existente de la falta rigidez y firmeza del residuo carbonoso generado. Como se ha señalado, la carbonilla actúa como barrera protectora, limitando la transferencia de calor en el material, la volatilización de los productos de degradación y la difusión del oxígeno necesario para producir y mantener dicha combustión. Sin embargo, con las técnicas actuales dicha capa carece de la estabilidad adecuada para un rendimiento óptimo. El producto de la invención solventa este inconveniente ya que durante el periodo de combustión genera un polímero inorgánico, cuya red da lugar a una capa protectora con carácter ceramificable, la cual posee excelentes propiedades mecánicas de rigidez y compactación, originando una magnífica resistencia a la llama.

En concreto, la invención se refiere a un procedimiento para obtener estructuras ordenadas jerárquicamente de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos. Dichas estructuras comprenden un ordenamiento de partículas de tamaño submicrométrico o incluso nanométrico de fosfatos de cationes metálicos soportadas sobre partículas de filosilicatos. Estas estructuras ordenadas jerárquicamente se obtienen en forma pulverulenta por los métodos químicos que se describen en la presente invención.

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de nanopartículas de fosfatos de cationes metálicos empleando partículas de filosilicatos. El producto resultante es un material en el que las nanopartículas de fosfatos de cationes metálicos están ordenadas jerárquicamente sobre las partículas de filosilicatos. Por ordenamiento jerárquico se entiende que las partículas más pequeñas de fosfatos de cationes metálicos, de tamaño submicrométrico o nanométrico, están soportadas por las partículas de mayor tamaño de los filosilicatos. El producto

resultante se obtiene mediante un proceso químico que comprende usar al menos una solución de los cationes metálicos, al menos una suspensión de filosilicatos y al menos un agente precipitante del catión metálico. El procedimiento químico para la preparación de estructuras jerárquicamente ordenadas de partículas de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato de la presente invención comprende las

5 siguientes etapas:

- a) obtención de una solución ácida de los compuestos precursores de un fosfato inorgánico
- b) preparación de una dispersión de partículas de un filosilicato en medio acuoso, y acidificación de la dispersión del filosilicato mediante adición de un ácido obteniendo una dispersión ácida del filosilicato
- c) mezcla de la solución ácida obtenida en la etapa a) con la dispersión obtenida en la etapa b), obteniendo una suspensión homogénea
- 10 - d) adición bajo agitación de una base a la mezcla obtenida en la etapa c) hasta alcanzar el valor de pH requerido para precipitar el correspondiente fosfato inorgánico sobre las partículas de filosilicato, obteniendo una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico dispersadas y soportadas sobre la superficie del filosilicato.

15 En la etapa a) los compuestos precursores del fosfato inorgánico se refieren a compuestos precursores del anión fosfato y compuestos precursores del catión inorgánico, que deben reaccionar entre sí para dar lugar al fosfato correspondiente. El compuesto precursor del catión metálico puede ser un compuesto del tipo hidróxido, carbonato u óxido, entre otros.

20 El catión del fosfato inorgánico se puede seleccionar del grupo que comprende Al, Zn, Cd, Fe, Sn, Mn, Ni, Co, B, Sb, W, Mo, Zr, Cu, Ga, In, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH₄OH, Li, Na, K, Rb, Cs, y sus mezclas.

La disolución ácida de los compuestos precursores de un fosfato inorgánico se puede obtener disolviendo el compuesto precursor del catión en una solución ácida que comprende al menos ácido fosfórico.

Alternativamente, la disolución ácida de los compuestos precursores de un fosfato inorgánico según la etapa a), se puede obtener mediante

25 a1) preparación de una disolución o dispersión de un compuesto de un catión precursor del fosfato inorgánico y
a2) adición de una solución ácida que comprenda al menos ácido fosfórico a la solución o dispersión preparada en la etapa a1).

Con posterioridad a la etapa d), opcionalmente, la estructura jerárquicamente ordenada se puede someter a un proceso de filtrado y lavado.

30 Opcionalmente se puede llevar a cabo una organofuncionalización de la superficie de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida mediante la adición de un modificador orgánico.

Opcionalmente se puede secar la estructura jerárquicamente ordenada obtenida.

Opcionalmente se puede molar o acondicionar la estructura jerárquicamente ordenada obtenida en forma de polvo.

35 En función de las características buscadas del producto, el método de síntesis empleado puede ser adaptado para obtener una amplia variedad de materiales pulverulentos cuya aplicación sea la de agentes retardantes de llama. Así, por ejemplo, para la obtención de fosfatos dibásicos de aluminio se precipita el fosfato por adición a la solución obtenida en la etapa c) de una solución alcalina hasta alcanzar un pH final de 10.

40 En el proceso de obtención de una disolución acuosa del catión metálico se puede partir de una sal de dicho catión, por ejemplo sulfato de aluminio entre otras, cuando se quiere obtener fosfato de aluminio, que se disuelve en agua mediante agitación. La disolución se obtiene por agitación mecánica empleando por ejemplo un agitador de palas. La disminución del tamaño de partícula de la sal del catión metálico favorece el correspondiente proceso de disolución. La concentración de la sal está dentro del intervalo que permite la total disolución de la misma.

45 Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención una variación del proceso de obtención de la disolución acuosa consiste en el empleo según la etapa a1) de una dispersión en medio acuoso de partículas de compuestos insolubles en agua, pero solubles en ácidos, de cationes metálicos como, por ejemplo hidróxido de aluminio entre otros. Opcionalmente los precursores sólidos para obtener la dispersión de partículas pueden seleccionarse de entre hidróxidos, carbonatos, oxalatos e incluso óxidos de los cationes metálicos o mezclas de los mismos. En el procedimiento de esta invención dichos precursores se disuelven en la etapa a2) del proceso por acción de la adición posterior del ácido fosfórico o mediante la digestión con una mezcla de ácidos que comprenda ácido fosfórico y otros ácidos, como por ejemplo una solución de ácido clorhídrico. Esta variante del procedimiento presenta la ventaja de reducir el empleo de sales de mayor coste así como reducir el número de compuestos

intermedios resultantes si se emplean sales, presentando la ventaja de reducir considerablemente los procesos posteriores de lavado. En esta variante del procedimiento el tamaño de partícula de los compuestos de cationes metálicos, como por ejemplo hidróxidos no está limitado, pero un tamaño recomendable es un tamaño de partícula máximo de 40 µm, preferentemente de 30 µm de forma que se asegure su correcta disolución. El tamaño de partícula puede conseguirse por molienda previa de las partículas de los cationes metálicos siguiendo alguno de los procesos habituales para este efecto como por ejemplo molienda en molino de bolas.

Durante la etapa a1) y en el caso de preparación de la dispersión de partículas de compuestos precursores de los cationes metálicos, adicionalmente pueden emplearse agentes dispersantes como, por ejemplo, el ácido poliacrílico para favorecer la desaglomeración de las partículas y los procesos de suspensionado de la dispersión.

10 La adición de ácido fosfórico, en la proporción adecuada a la composición del fosfato metálico a obtener, a la disolución o dispersión de la etapa a) se realizará bajo agitación hasta alcanzar un valor de pH<3. La proporción de ácido fosfórico añadido puede variar con respecto a la proporción de cationes metálicos presentes en una relación mol catión metálico/ mol ácido fosfórico que esté en el intervalo 5/1 hasta 1/1,2. La existencia por defecto de la proporción de ácido fosfórico respecto a la proporción correspondiente a los cationes metálicos presentes en disolución está preferentemente indicada cuando se parten de suspensiones de partículas sólidas, por ejemplo hidróxidos de cationes metálicos, entre otras. Esta variante del procedimiento presenta una ventaja importante consistente en que garantiza que la totalidad del ácido fosfórico se consuma en la reacción. El consumo en su totalidad de los aniones fosfato en disolución representa una ventaja importante pues minimiza los tratamientos necesarios para neutralizar su presencia en las aguas residuales derivadas de los procesos de lavado, opcional, del producto final. La solución obtenida en la etapa a) del proceso puede mantenerse en los valores de pH elegidos mediante la adición de la cantidad seleccionada de fosfórico más otro ácido diferente si es necesario, como por ejemplo ácido clorhídrico, entre otros. La solución obtenida en la etapa a) del proceso conteniendo un exceso de compuestos precursores de los cationes metálicos se mantiene igualmente al pH deseado mediante la adición de un ácido diferente del fosfórico en el caso de que se busque una relación deficiente en ácido fosfórico. Es recomendable que las diferentes adiciones de reactivos se realicen manteniendo en agitación intensa la disolución de la sal, o en su caso de la dispersión de los compuestos precursores.

Las partículas de filosilicatos se seleccionan entre aquellos materiales con estructura laminar, pseudolaminar o fibrilar. Los filosilicatos pueden ser de tipo 1:1, es decir compuestos por una capa de tetraedros de sílice y una capa octaédrica de cationes, o de tipo 2:1 compuesto por dos capas de tetraedros de sílice y una capa octaédrica central de cationes. Ejemplo de filosilicatos tipo 1:1 es el caolín y ejemplos de filosilicatos 2:1 son las esmectitas, tanto las esmectitas trioctaédricas, en las que el catión de la capa octaédrica es fundamentalmente magnesio, como las esmectitas dioctaédricas, en las que el catión de la capa octaédrica es fundamentalmente aluminio. Ejemplo de esmectitas dioctaédricas es la montmorillonita, y ejemplo de esmectitas trioctaédricas son la saponita y la estevensita. Todos estos filosilicatos tienen una estructura y morfología laminar. Además de filosilicatos lanares, pueden utilizarse silicatos pseudolaminares con estructura y morfología fibrosa o acicular. Ejemplos de estos silicatos pseudolaminares son la sepiolita y la atapulgita. La estructura de estos filosilicatos pseudolaminares, cuya morfología es acicular o microfibrosa, está formada por dos cadenas paralelas de sílice unidas por átomos de oxígeno a una capa central de octaedros de aluminio y/o magnesio. Estas cadenas compuestas por tetraedros de sílice se invierten cada seis unidades en el caso de la sepiolita y cada cuatro en el de la atapulgita dando lugar a discontinuidades en las capas octaédricas que originan canales, denominados zeolíticos, orientados en la dirección del eje c de las partículas aciculares, con unas dimensiones de 3,7 x 10,6 Å para la sepiolita y de 3,7 x 6,4 Å para la atapulgita. Como consecuencia de esta estructura, la sepiolita y atapulgita adsorben agua (agua zeolítica) y otros compuestos (dependiendo el tamaño y polaridad de la molécula) no sólo sobre su superficie externa si no también en el interior de los canales zeolíticos.

45 Estas arcillas presentan una elevada superficie específica debido a su hábito elongado, alta porosidad y su pequeño tamaño de partícula. La superficie específica total (externa e interna) de estas arcillas, calculada mediante modelos teóricos, (C. J. Serna, G.E. Van Scyoc, en: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (eds), Proc. of the Int. Clay Conf., 1978. Elsevier, Amsterdam, 197-206) es de aproximadamente 900 m²/g: 400 m²/g de área externa y 500 m²/g de interna en la sepiolita y 300 m²/g de área externa y 600 m²/g de interna en la atapulgita. Sin embargo, el área superficial de estas arcillas accesible a los diferentes compuestos o adsorbatos depende de su tamaño y polaridad, que determinan la capacidad de penetración de las moléculas en los poros y canales de la arcilla. Por ejemplo, la superficie BET accesible a N₂ es de más de 300 m²/g en el caso de la sepiolita y de unos 150 m²/g en la atapulgita.

55 Estas arcillas presentan una alta densidad de grupos silanoles (SiOH) en su superficie externa que se originan en los bordes de las capas de tetraedros de sílice. Estos grupos silanoles se disponen tapizando la superficie externa de estas arcillas y le confiere un alto grado de hidrofilicidad por su capacidad de adsorber moléculas de agua. Estos grupos silanoles pueden actuar como centros activos de adsorción, y pueden formar puentes de hidrógeno con diferentes moléculas.

60 En una realización preferente de la invención, el filosilicato utilizado en la etapa b) se selecciona entre arcillas o filosilicatos de tipo esmectita, atapulgita, sepiolita o mezclas de las mismas. El filosilicato esmectita puede comprender montmorillonita, saponita y/o estevensita. Hay que indicar que el filosilicato puede ser también una arcilla tipo bentonita. Aunque algunas veces el término bentonita se utiliza de forma incorrecta como sinónimo de

montmorillonita, el término bentonita no designa un filosilicato o especie mineralógica concreta sino que se aplica a una roca compuesta fundamentalmente por esmectita, que puede ser habitualmente de tipo montmorillonita.

- La preparación de una suspensión acuosa de partículas de tipo arcilloso, por ejemplo arcillas de morfología fibrilar como sepiolita entre otras, se realiza mediante un proceso consistente en la dispersión del filosilicato en agua en una concentración del 1 al 25% en peso, y preferentemente entre el 4% y el 12% en peso, utilizando agitación mecánica, preferiblemente de alta cizalla. El tamaño de partícula medio del filosilicato es inferior a 150 micras y preferiblemente inferior a 44 micras. Una realización de esta invención especialmente ventajosa es aquélla en la que el tamaño de partícula del filosilicato es inferior a 5 micras. Pueden utilizarse filosilicatos obtenidos por procesos de molienda en seco o en húmedo habitualmente utilizados para la molienda y reducción del tamaño de partícula de arcillas como, por ejemplo, usando molinos de impacto o molinos de bolas. También pueden utilizarse productos de estas arcillas obtenidos por especiales procesos de micronización en húmedo, que producen la separación de las partículas elementales de la arcilla, sin romper su estructura, y que permite exponer al máximo su superficie externa. Ejemplos de estos productos son productos de sepiolita y atapulgita de grado reológico obtenidos de acuerdo a los procesos descritos en las patentes EP0170299, EP0454222 y EP0170299.
- 5 Posteriormente, la dispersión del filosilicato se acidifica, mediante la adición de un ácido, hasta que el pH de la dispersión es inferior a 3 para obtener la dispersión de la etapa b). Alternativamente, el ácido puede adicionarse antes del filosilicato y posteriormente dispersar el filosilicato en la disolución acuosa de un ácido utilizando agitación mecánica, preferiblemente en condiciones de alta cizalla. La cantidad de ácido adicionado debe ser suficiente para que el pH de la dispersión de la arcilla o filosilicato sea inferior a 3.
- 10 15 Posteriormente, la dispersión de las partículas de filosilicatos de la etapa b) y la solución de la etapa a) se mezclan para obtener una dispersión homogénea, empleando sistemas de agitación adecuados que proporcionen preferiblemente una agitación intensa para reducir el tiempo necesario para conseguir una dispersión homogénea en la etapa c). Un proceso mejorado consiste en aplicar un proceso de agitación mediante un método de alta cizalla para alcanzar una elevada homogeneidad en esta etapa c).
- 20 25 Posteriormente, en la etapa d) se adiciona una base para elevar el pH de la mezcla hasta el valor correspondiente a la precipitación de la especie de fosfato deseado. La base es habitualmente hidróxido sódico, pero también puede utilizarse otra base como por ejemplo hidróxido amónico, hidróxido potásico o hidróxido de litio. La adición de la base se hace de forma controlada y manteniendo en agitación, preferiblemente de alta cizalla, la disolución de la etapa anterior para evitar incrementos locales excesivos del pH que pueda producir la precipitación de fases no deseadas de fosfato. En esta etapa se produce la precipitación de la fase de fosfato inorgánico en forma de partículas submicrométricas o nanométricas sobre la superficie del filosilicato originando las estructuras jerárquicamente ordenadas en la dispersión acuosa.
- 30 35 En una etapa e) opcional, las estructuras jerárquicamente ordenadas obtenidas por la precipitación del fosfato inorgánico sobre el filosilicato pueden separarse de la solución mediante una etapa de separación sólido/líquido. Ejemplos de procesos de separación sólido/líquido son los procesos de centrifugación o de filtración utilizando por ejemplo equipos de filtración seleccionados de filtros prensa, filtros de banda de presión, filtros de banda de vacío, filtros rotativos de vacío y filtros Nucha. El producto resultante puede ser lavado para eliminar la presencia de reactivos en disolución en aquellos casos en los que la precipitación no sea total. Los procesos de filtrado y lavado de la etapa e) pueden repetirse convenientemente.
- 40 45 50 El material obtenido como resultado de la etapa e) puede ser tratado de forma opcional en las etapas posteriores f), g) y h) que de forma opcional pueden realizarse en su totalidad, o solo en parte en función del producto buscado.
- En la etapa f) se procede a la organofuncionalización de la superficie de los productos obtenidos mediante la adición de un agente de modificación orgánica o un agente de acoplamiento, para mejorar la compatibilidad de la estructura jerárquicamente ordenada de fosfato inorgánico sobre filosilicato con distintas matrices orgánicas. Esta modificación u organofuncionalización permite mejorar la dispersión en la matriz orgánica, como un polímero. El agente de modificación orgánica puede ser un compuesto orgánico que presente un carácter anfifílico con una parte de la molécula con afinidad hacia la superficie hidrofílica del filosilicato y otra parte de la molécula con carácter hidrofóbico con afinidad hacia el polímero orgánico. Ejemplos de este tipo de modificador orgánico son las sales de amonio cuaternario y las sales de fosfonio cuaternario con radicales alquílicos o arílicos. También pueden ser agentes de acoplamiento capaces de reaccionar sobre centros activos de la estructura jerárquicamente ordenada y con la matriz polimérica. Ejemplo de este tipo de agentes de acoplamiento son los organosilanos.
- 55 El tratamiento con el agente de modificación orgánico o el agente de acoplamiento se puede realizar tras la etapa e) de lavado y filtrado, y antes del secado, o bien, preferentemente, en la etapa d) tras el ajuste del pH para la precipitación de las partículas submicrométricas o nanométricas sobre la superficie del filosilicato. De esta forma se asegura una mejor distribución de los agentes de modificación al ser añadidos antes del secado y por lo tanto impiden la aglomeración del material. El empleo de procesos de dispersión de alta velocidad de cizalla durante la órganos-modificación de los productos en la etapa f) favorece la correcta distribución del agente de modificación o de acoplamiento. El proceso de modificación puede realizarse opcionalmente tras la etapa e) de filtración y lavado, y

previo al secado, mediante un mezclado intensivo de la estructura jerárquicamente ordenada húmeda con el modificador en la relación requerida.

El producto obtenido en la etapa e) y opcionalmente en la etapa f) puede someterse a un proceso de secado en la etapa g) para eliminar el exceso de humedad. Este proceso puede realizarse siguiendo un método estándar de secado mediante un secadero a presión atmosférica o a presión reducida a temperaturas inferiores a 300 °C, pero no limitado a dicho ejemplo. Una alternativa a los procesos de separación sólido/líquido y secado, que mejora el rendimiento de la etapa g), es un proceso de secado por atomización de la suspensión obtenida en d).

Opcionalmente el producto seco se puede molturar, en una etapa opcional h), o acondicionar en seco para adaptarlo a los diferentes requisitos de aplicación. Por ejemplo, para obtener un producto con el tamaño de partícula o densidad aparente adecuada para su envasado, transporte, manejo y dosificación. En el caso de que se quiera molturar el producto final, pueden emplearse sistemas de molienda/secado simultáneo, en una etapa opcional i), utilizando molinos de impacto que permiten el secado simultáneo al inyectar gases calientes en la cámara de molienda, como alternativa a las etapas de secado g) y molienda h). El tamaño de partícula final puede seleccionarse mediante sistemas de clasificación estáticos o dinámicos.

El producto resultante del procedimiento de la presente invención está caracterizado por ser una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico amorfó e hidratado soportadas sobre las partículas de filosilicato y con un bajo estado de aglomeración. Las partículas de filosilicatos resultan especialmente ventajosas para la obtención de estas estructuras ordenadas con partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos inorgánicos homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie del filosilicato, ya que estas partículas de filosilicatos tienen una alta superficie específica que favorecen los procesos de nucleación heterogénea. Las partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos inorgánicos presentan así un bajo estado de aglomeración y una distribución homogénea sobre la superficie del filosilicato.

El pH final de la etapa d) estará determinado por la especie de fosfato inorgánico que se quiera obtener sobre el filosilicato en la estructura jerárquicamente ordenada, y por la naturaleza de los compuestos precursores de los fosfatos. El producto obtenido está caracterizado por ser un producto amorfó y por poseer agua de hidratación en su estructura. El producto resultante está también caracterizado por que las partículas de los fosfatos inorgánicos presentan un tamaño de tipo submicrométrico, inferior a 1 micrómetro y preferiblemente nanométrico, inferior a 100 nanómetros. Estas nanopartículas están dispersas como partículas individuales o bien como aglomerados de nanopartículas o como mezclas de ambas. En su caso los aglomerados de nanopartículas poseen un tamaño inferior a 400 nm, preferentemente inferior a 200 nm. Las partículas de los fosfatos inorgánicos están soportadas sobre las partículas de filosilicatos formando un ordenamiento jerárquico. La obtención de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos es un proceso conocido, aunque se caracteriza por el alto estado de aglomeración de las mismas. El procedimiento descrito en esta invención resulta ventajoso por el alto grado de dispersión y el bajo estado de aglomeración de las partículas de fosfatos inorgánicos obtenidas. Una ventaja adicional es que dichas partículas de fosfatos inorgánicos se encuentran homogéneamente distribuidas y soportadas de forma jerárquica sobre partículas de mayor dimensionalidad que constituyen las partículas de filosilicatos empleadas como soporte.

En el procedimiento seguido en esta invención las partículas de filosilicatos mantienen su morfología. En el procedimiento seguido, la dispersión de las partículas de filosilicatos se mantiene incluso tras el secado de las mismas debido a la existencia sobre su superficie de las partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos inorgánicos que impiden la reaglomeración de las partículas de filosilicato. Este proceso como se describirá más adelante supone una ventaja adicional al favorecer los procesos de dispersión de las estructuras ordenadas jerárquicamente en diferentes matrices.

El producto obtenido opcionalmente en la etapa f) está caracterizado por ser una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos inorgánicos amorfos e hidratados con un bajo estado de aglomeración y soportadas sobre las partículas de filosilicato y cuya superficie está recubierta por un agente modificador orgánico o un agente de acoplamiento que compatibiliza la estructura jerárquicamente ordenada con matrices de naturaleza orgánica como, por ejemplo, una matriz polimérica.

El producto resultante puede prepararse partiendo de un exceso de compuestos precursores de cationes metálicos o un exceso molar de la disolución de los cationes metálicos previamente preparada. El resultado es el producto previamente descrito más la presencia de los compuestos de los cationes metálicos en exceso. En la presente invención se obtiene una reducción notable del tamaño de las partículas de fosfatos inorgánicos cuando las sales metálicas se encuentran en exceso en la relación con el ácido fosfórico. Dicha reducción en tamaño se produce por un efecto combinado de los procesos de agitación en alta cizalla y el empleo de las disoluciones ácidas. Una ventaja adicional del empleo de exceso de compuestos precursores de cationes metálicos consiste, como se ha comentado previamente, en la eliminación de los procesos de lavado ya que no se producen compuestos intermedios en dicho procedimiento y se eliminan de la disolución los diferentes cationes.

En una realización preferente, se obtienen partículas submicrométricas o nanométricas de sales de fosfato de aluminio (fosfato de aluminio, fosfato monobásico de aluminio y fosfato dibásico de aluminio) empleando una

- disolución de sulfato de aluminio, ácido fosfórico y una suspensión de partículas aciculares de sepiolita de acuerdo con los procesos seguidos en las etapas a), b), c), d), e), f) e i). La relación en peso final de las partículas precursoras de fosfatos de aluminio y sepiolita puede variar entre 70 partes en peso de fosfatos de aluminio y 30 partes en peso de sepiolita y 30 partes en peso de fosfatos de aluminio y 70 partes en peso de sepiolita.
- 5 Preferentemente, la composición de esta estructura jerárquica de fosfatos de aluminio y sepiolita tiene una composición entre 60 partes en peso de fosfatos de aluminio y 40 partes en peso de sepiolita y 40 partes en peso de fosfatos de aluminio y 60 partes en peso de sepiolita. Una realización especialmente ventajosa es la que esta compuesta por 50 partes en peso de fosfato de aluminio monobásico y 50 partes en peso de sepiolita
- 10 El polvo seco compuesto por una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos de aluminio dispersas y soportadas sobre partículas aciculares de sepiolita se puede conformar por prensado, por ejemplo uniaxial o se puede emplear como un recubrimiento sobre un substrato empleando para ello un vehículo como por ejemplo aceite de trementina, aunque no limitadas a estos ejemplos.
- 15 Un tratamiento térmico por encima de los 300°C produce una pérdida del agua de hidratación de los fosfatos de aluminio y la polimerización de los fosfatos. Este proceso está caracterizado por adsorber energía tratándose de un proceso endotérmico. La eliminación de agua de hidratación resulta favorable en los procesos de retardo de llama. Los procesos de polimerización resultan favorables para aumentar la integridad de la estructura jerárquica formada por las partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos de aluminio y las partículas aciculares de sepiolita.
- 20 La condensación y polimerización de las partículas de fosfatos de aluminio hidratado sobre la superficie de la sepiolita lleva a la formación de enlaces entre las partículas aciculares de sepiolita en los puntos de contacto entre las partículas de sepiolita recubiertas por las partículas submicrométricas o nanométricas de fostafo. Al reaccionar y condensar partículas de fosfato que recubren distintas partículas aciculares o fibrillas de sepiolita, formando polifosfatos, un tratamiento térmico de hasta 900°C favorece la formación de un recubrimiento nanométrico de las fibrillas de sepiolita por los fosfatos de aluminio. La estructura formada durante el tratamiento térmico está caracterizada por formar una estructura tridimensional en la que las partículas de fosfatos de aluminio recubren las partículas aciculares de sepiolita formando uniones entre las diferentes fibrillas recubiertas. Esta estructura tridimensional está caracterizada por presentar una conectividad entre las partículas aciculares recubiertas y mantener una porosidad homogéneamente distribuida e interconectada. La resistencia mecánica de dicho material se ve incrementada respecto a un material en el que no se produzca dicha conectividad.
- 25
- 30 La estructura jerárquicamente ordenada de la presente invención puede ser mezclada con otras partículas, tales como nanopartículas, de materiales orgánicos o inorgánicos. La mezcla puede realizarse por métodos físicos en seco o en húmedo. Las mezclas se realizan con el objeto de que los posteriores tratamientos térmicos una vez conformado el material en una pieza den lugar a un material por reacción entre los componentes. Dicha reacción está caracterizada por permitir eliminar los elementos volátiles durante el calentamiento debido a la porosidad homogéneamente distribuida. El material o pieza compacta mantiene su integridad debido a la polimerización de las partículas de fosfato tras su proceso de deshidratación y finalmente puede reaccionar con los componentes añadidos. En una realización particular la reacción con los componentes añadidos, pueden formar una fase líquida y formará una matriz continua por reacción. Para una temperatura determinada se puede producir una fusión parcial, por ejemplo del fosfato de aluminio con cationes alcalinos procedentes del filosilicato o bien adicionados para favorecer la formación de fase líquida.
- 35
- 40 Una variante de los procesos anteriores comprende el empleo de diferentes cationes inorgánicos metálicos en la etapa a) para formar los correspondientes fosfatos inorgánicos metálicos como, por ejemplo, partiendo de sales de hierro y aluminio, como sulfato de hierro y sulfato de aluminio. De esta forma se pueden obtener bien fosfatos de hierro y aluminio o soluciones sólidas de fosfato de hierro-fosfato de aluminio, soportadas sobre sistemas nanoparticulados de filosilicatos. El procedimiento descrito no se encuentra limitado a los anteriores ejemplos.
- 45
- 50 El producto seco obtenido en una realización preferente que comprende la etapa f) está caracterizado por que el producto es directamente incorporable a termoplásticos por mezclado en fundido. Este producto en polvo obtenido en el proceso que incluye la etapa f) también se puede incorporar a un polímero termoestable antes de la etapa de polimerización del compuesto termoestable o bien se puede dispersar en los monómeros correspondientes antes de la polimerización "in situ" para obtener el correspondiente polímero con el fin de obtener una dispersión homogénea de la estructura jerárquicamente ordenada de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos. El carácter nanométrico de las partículas de fosfatos inorgánicos y su bajo estado de aglomeración al estar soportadas en partículas de filosilicatos, permiten la distribución homogénea de las mismas en la matriz polimérica durante el proceso de mezclado en fundido o en el proceso de dispersión en los monómeros previa a la polimerización.
- 55
- 60 Una característica de las estructuras jerárquicamente ordenadas obtenidas por este procedimiento consiste en que tras su incorporación a una matriz polimérica, por ejemplo, copolímero de etileno – acetato de vinilo (EVA) aunque no restringida a ese compuesto, en una proporción comprendida entre 3 y 50% en peso, el compuesto final consiste en un nanocompuesto en el que el producto formado por estructuras ordenadas jerárquicamente de fosfatos inorgánicos sobre filosilicatos se encuentra disperso en la matriz polimérica. El nanocompuesto polimérico contenido el producto disperso adquiere así características ignífugas caracterizadas por que la reacción con la temperatura permite formar una estructura jerárquica nanométrica de partículas de filosilicato, preferentemente de fibrillas de silicatos pseudolaminares como la sepiolita, interconectadas a través de las partículas de polifosfatos

inorgánicos metálicos. Esta red actúa como un esqueleto que facilita el quemado gradual del componente orgánico del nanocompuesto y por tanto se requiere un tiempo mayor para el completo quemado del nanocomposite en comparación con un nanocompuesto que no incorpore la estructura ordenada jerárquica de fosfatos inorgánicos metálicos sobre filosilicatos.

- 5 Adicionalmente y como resultado de la existencia de dicha red jerárquica ordenada e interconexión de fibras nanométricas anteriormente descrita, las cenizas resultantes tras el proceso de quemado del polímero presentan una consistencia elevada. La incorporación del producto obtenido por el procedimiento de la presente invención produce un aumento de la fuerza requerida para romper las cenizas resultantes de al menos un orden de magnitud en dicha fuerza respecto a un nanocomposite que solo contiene el filosilicato. La tabla I del ejemplo 5 señala la fuerza requerida para romper la ceniza resultante.

Una característica de la estructura jerárquica ordenada de fosfatos metálicos en filosilicatos es que su interconexión a través de la formación de polifosfatos metálicos se produce simultáneamente con el proceso de quemado de la matriz orgánica, actuando como retardante de la llama y confiriendo propiedades mecánicas a la ceniza resultante. Este proceso se convierte en una ventaja única frente a otros retardantes a la llama dado que permite alcanzar una consistencia importante de las cenizas desde el momento en que tiene lugar la pérdida de la matriz polimérica. Por ejemplo, en el caso de la realización preferente del fosfato de aluminio soportado sobre sepiolita, cuando se incorpora en una matriz de EVA se obtienen cenizas consistentes en un amplio intervalo de temperaturas. Esta característica se convierte así en una ventaja adicional frente a otras composiciones que requieren la incorporación de una fase fundente o ceramificante a alta temperatura.

20 Otras matrices poliméricas donde puede incorporarse la estructura jerárquica ordenada de fosfatos metálicos en filosilicatos para darles características retardante de llama y ceramificante comprende homopolímeros y copolímeros termoplásticos seleccionados del grupo de poliamida 6, poliamida 66, poliamida 12, poliésteres, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, polipropileno, polietileno, polibutileno, polioximetileno, poliacetato de vinilo, polimetacrilatos, poliolefinas termoplásticos, policarbonato, acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonato, etileno-acetato de vinilo y poliestireno, y cualquier combinación de los mismos. La matriz polimérica puede ser también un compuesto polimérico termoestable que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo formado por poliésteres insaturados, poliésteres saturados, poliuretanos, resinas epoxi, resinas de fenol-formaldehido, resinas de urea-formaldehido, resinas de melamina-formaldehido, bismaleimidas, poliimidadas y resinas acrílicas, y cualquier combinación de los mismos.

25 30 La estructura jerárquicamente ordenada de la presente invención está caracterizada igualmente por presentar sinergia con otras cargas ignífugantes de tipo nano o micrométrico, como por ejemplo hidróxido de aluminio aunque no restringida a ese compuesto. Dicha sinergia se caracterizada por una mejora en la respuesta ignífugantes y en particular porque las cenizas resultantes además de mantener la fuerza requerida para su rotura mecánica se mantienen íntegras como una pieza y por tanto no se desprenden tras los ensayos de quemado.

35 La presente invención se refiere además a una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos de al menos un catión inorgánico homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato,

El catión del fosfato inorgánico se puede seleccionar del grupo que comprende Al, Zn, Cd, Fe, Sn, Mn, Ni, Co, B, Sb, W, Mo, Zr, Cu, Ga, In, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH₄OH, Li, Na, K, Rb, Cs, y sus mezclas.

40 En dicha estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas el filosilicato es preferentemente un filosilicato tipo 2:1 de morfología laminar o acicular, de modo más preferente el filosilicato es de tipo 2:1 y es una esmectita dioctaédrica, esmectita trioctaédrica, sepiolita, atapulgita o una mezcla de los mismos.

La esmectita es preferentemente de tipo montmorillonita, saponita, estevensita, beidellite, nontronita, hectorita o una mezcla de los mismos.

45 50 La relación en peso del fosfato inorgánico y filosilicato en la estructura ordenada jerárquicamente puede variar entre 70 partes en peso de fosfato inorgánico y 30 partes en peso de filosilicato, y 30 partes en peso de fosfato inorgánico y 70 partes en peso de filosilicato, preferentemente varía entre 60 partes en peso de fosfato inorgánico y 40 partes en peso de filosilicato y 40 partes en peso de fosfato inorgánico y 60 partes en peso de filosilicato.

Las partículas de filosilicato tienen un tamaño medio inferior a 150 micrómetros, preferentemente, un tamaño de partícula medio inferior a 45 micrómetros, y más preferentemente inferior a 10 micrómetros.

Las partículas de fosfato inorgánico precipitadas y soportadas sobre el filosilicato tienen un tamaño inferior a 1 micrómetro, preferentemente tienen un tamaño inferior a 100 nanómetros

Opcionalmente, las partículas de la estructura jerárquicamente ordenada están unidas a un modificante orgánico o un agente de acoplamiento, dando lugar a una estructura jerárquicamente ordenada modificada.

El agente modificante orgánico utilizado para obtener una estructura jerárquicamente ordenada modificada, puede ser seleccionado dentro del grupo compuesto por sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternario, compuestos poliaminados, poliglicoles, aceites de silicona, polidimetilsiloxanos, compuestos organo-metálicos, aminas y poliaminas y cualquier combinación de los mismos.

- 5 El compuesto organo-metálico puede ser seleccionado dentro del grupo compuesto por:
- organo-silanos, preferentemente, 3-aminopropil trietoxi silano, 3-aminopropil trimetoxi silano, viniltrietoxi silano, viniłtrimetoxi silano, 3-metacriloxipropil trimetoxi silano, metiltrimetoxi silano, metil trietoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxi silano, tetraetoxi silano, n-octiltrimetoxi silano, n-octiltrietoxi silano, n-hexadecil trimetoxi silano, N-2-aminoethyl-3-aminopropil trimetoxi silano, 3-glicidiloxipropil trimetoxi silano, alquilamino trimetoxisilano, acriloxipropil trimetoxi silano, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropil-metil dimetoxi silano, ketiminopropil trietoxi silano, 3,4-epoxiciclohexiletil trimetoxi silano, y aminopropil trimetoxi silano,

- organo-titanatos,

- organo-circonatos,

- y cualquier combinación de los mismos.

- 15 La sal de amonio cuaternario puede ser seleccionada dentro del grupo compuesto por: sales de trimetil alquil amonio, dimetil bencil aquil amonio, dimetil dialquil amonio, metil bencil dialquil amonio, dimetil alquil 2-etilhexil amonio, y metil alquil bis-2-hidroxietil amonio, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbonos, sintético o de origen natural como sebo o sebo hidrogenado, y la sal de fosfonio es seleccionada del grupo compuesto por sales de trihexil (tetradecil) fosfonio, tributil (tetradecil) fosfonio, tetrabutil fosfonio, y tetra-n-octil fosfonio.

20 El fosfato inorgánico precipitado y soportado sobre el filosilicato en la estructura jerárquicamente ordenada o jerárquicamene ordenada modificada puede ser seleccionado según realizaciones particulares del grupo de:

- fosfato de aluminio

- fosfato monobásico de aluminio

- 25 - fosfato dibásico de aluminio

.- y cualquier combinación de los mismos.

Según realizaciones particulares el filosilicato de la estructura jerárquicamente ordenada o la estructura jerárquicamente ordenada modificada, es sepiolita.

- 30 Según realizaciones particulares adicionales, la relación fosfatos de aluminio/sepiolita en la estructura jerárquicamente ordenada o la estructura jerárquicamente ordenada modificada, es 50/50 en peso.

Según realizaciones particulares adicionales la estructura jerárquicamente ordenada modificada comprende fosfatos de aluminio/sepiolita con una proporción 50/50 en peso está modificada superficialmente con una sal de amonio cuaternario.

- 35 Según realizaciones particulares adicionales de la estructura jerárquicamente ordenada modificada comprende una sal de amonio cuaternaria que es una sal de dimetil disebo hidrogenado amonio. Preferentemente, el porcentaje de sal de dimetil disebo hidrogenado amonio está entre el 10% y el 30% en peso sobre peso de la estructura jerárquicamente ordenada de fosfatos de aluminio/sepiolita.

La estructura jerárquicamente ordenada o jerárquicamente ordenada modificada puede ser mezclada con otras partículas de materiales orgánicos o inorgánicos, por métodos físicos en seco o en húmedo.

- 40 La presente invención se refiere también a una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas, o a una estructura jerárquicamente ordenada modificada, de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas y soportadas sobre la superficie de un filosilicato obtenida por el procedimiento descrito en la presente memoria.

- 45 La presente invención se refiere también a una composición que comprende la estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas, o la estructura jerárquicamente ordenada modificada descrita en esta memoria.

Dicha composición puede comprender uno o más polímeros, que pueden ser termoplásticos, termoestables o elastómeros.

Según realizaciones particulares la composición comprende entre un 2% y un 40% en peso de la estructura jerárquicamente ordenada o la estructura jerárquicamente ordenada modificada, y preferentemente entre un 4% y un 25% en peso de la estructura jerárquicamente ordenada o la estructura jerárquicamente ordenada modificada.

- 5 La presente invención se refiere también al uso de la estructura jerárquicamente ordenada, o de la estructura jerárquicamente ordenada modificada, o de una composición que la comprenda, para proporcionar a los materiales orgánicos y especialmente a los materiales poliméricos y elastómeros, propiedades de resistencia a la llama y ceramificación en caso de fuego.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

10 **FIG. 1.** Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de un producto obtenido siguiendo el ejemplo 1 de la presente invención.

FIG. 2. Micrografías Microscopía Electrónica de Transmisión de un producto siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención.

15 **FIG. 3.** Diagramas de Difracción de Rayos X de: a) Sepiolita utilizada en la preparación de los productos descritos en los ejemplos 1, 2 y 3, b) el producto obtenido en el ejemplo 1 de la presente invención, y c) el producto obtenido en el ejemplo 2 de la presente invención. Se indican las principales líneas patrón de difracción de rayos X correspondiente a la estructura de sepiolita.

FIG. 4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD –TG) del producto obtenido en el ejemplo 1 de la presente invención.

20 **FIG. 5.** Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo del producto obtenido siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, que ha sido tratado térmicamente a 500°C durante 5 minutos.

FIG. 6. Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo del producto obtenido siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, que ha sido tratado térmicamente a 900°C durante 5 minutos.

FIG. 7. Distribución de tamaño de poro de las cenizas del producto obtenido siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, que ha sido tratado térmicamente durante 5 minutos a 600°C y 900°C respectivamente.

25 **FIG. 8.** Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo del producto obtenido siguiendo el ejemplo 3, que ha sido tratado térmicamente a 900°C durante 5 minutos.

FIG. 9. Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de las cenizas obtenidas tras el tratamiento térmico a 900 °C durante 5 minutos del nanocompuesto en EVA de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, según se describe en el ejemplo 7.

30 **FIG. 10.** Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de las cenizas obtenidas tras el tratamiento térmico a 900 °C durante 5 minutos del nanocompuesto en EVA de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, según se describe en el ejemplo 8.

35 **FIG. 11.** Distribución de tamaño de poro de las cenizas obtenidas tras el tratamiento térmico a 600 °C y 900 °C durante 5 minutos del nanocompuesto en EVA del producto obtenido siguiendo el ejemplo 2 de la presente invención, según se describe en el ejemplo 8.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre partículas aciculares de sepiolita

40 Se obtiene un producto compuesto por una estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre partículas aciculares de sepiolita. Para ello, se sigue el siguiente proceso:

a) Se disuelven 210 g de Al(OH)₃ en 1550 g de H₃PO₄ (51% de riqueza), quedando una relación molar Al/P de 1:3. La dispersión se mantiene bajo agitación hasta la completa disolución del Al(OH)₃ en el H₃PO₄.

45 b) Se dispersan 1000 g de un producto reológico de sepiolita obtenido según el proceso descrito en la patente EP0170299, en 9000 g de H₂O destilada y se agita durante 3 minutos en un agitador con disco dentado tipo Cowles de 13 cm de diámetro a una velocidad de 1500 rpm, equivalente a una velocidad periférica de 10,2 m/s. Se obtiene así una predispersión al 10% de concentración. Posteriormente se adicionan 428 g más de H₂O destilada y se agita a 2000 rpm durante 5 minutos para obtener una dispersión con una concentración final de sepiolita del 7% de concentración en peso. A continuación, se adiciona HCl a la dispersión de sepiolita hasta un pH final de 2 y se mantiene en agitación durante 10 minutos.

- c) Se adiciona la disolución de Al(OH)_3 en H_3PO_4 obtenida en la etapa a) a la suspensión de sepiolita obtenida en b)
- 5 d) A continuación se añade lentamente una disolución saturada de NH_4OH a la dispersión obtenida en c) bajo agitación hasta llegar a un pH=5. A este pH se produce la precipitación del fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre las partículas aciculares de sepiolita, formándose la estructura jerárquicamente ordenada de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre sepiolita.
- 10 e) La dispersión de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida en d) se filtra a vacío y se lava con 1500 ml de H_2O destilada.
- f) La torta de filtración obtenida en e) con una humedad aproximada del 60% se seca en estufa a 60°C y se desaglomera en un molino de impacto para obtener el producto en polvo final. Este producto está compuesto por la estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato de aluminio hidratado soportadas y dispersas sobre las partículas aciculares de sepiolita con una relación sepiolita/fosfato de aluminio del 50/50 en peso.
- 15 El producto obtenido se observó al microscopio electrónico (Figura 1), donde se observan las nanopartículas de precursor de fosfato monobásico de aluminio soportadas sobre las nanofibras de sepiolita. El análisis térmico diferencial y termogravimétrico del producto obtenido también se muestra en la figura 4. El diagrama de difracción de rayos X (figura 3b) sólo muestra los picos correspondientes a la estructura cristalina de la sepiolita, lo que confirma la ausencia de cristalinidad de las nanopartículas del precursor de fosfato de aluminio monobásico hidratado.

20 Ejemplo 2. Estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre partículas aciculares de sepiolita modificada orgánicamente

A la torta de filtración húmeda obtenido siguiendo las etapas a) a e) del proceso descrito en ejemplo 1 se le adicionó un 20% en peso de una sal de amonio cuaternaria como agente modificador. La sal de amonio cuaternaria utilizada fue cloruro de dimetil disebohidrogenado amonio, y el porcentaje en peso está referido sobre el peso seco de la estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato de aluminio hidratado sobre partículas aciculares de sepiolita. La mezcla se realizó en una mezcladora intensiva tipo Lòdige con palas en forma de arado, durante 10 minutos. Posteriormente el producto obtenido se secó en estufa a 60°C y se desaglomeró en un molino de impacto de laboratorio. Se obtiene así una estructura jerárquicamente ordenada de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre sepiolita modificada orgánicamente para facilitar su dispersión en matrices poliméricas. El producto obtenido se observó al microscopio electrónico (Figura 2) donde se observan las nanopartículas de precursor de fosfato monobásico de aluminio soportadas sobre las nanofibras de sepiolita. El diagrama de difracción de rayos X (figura 3c) sólo muestra los picos correspondientes a la estructura cristalina de la sepiolita, lo que confirma también en este caso la ausencia de cristalinidad de las nanopartículas del precursor de fosfato de aluminio monobásico hidratado.

- 35 Ejemplo 3. Estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio hidratado sobre partículas aciculares de sepiolita obtenida usando NaOH como precipitante**
- Este producto se conforma mediante prensado uniaxial y se calienta a 900°C. Las cenizas correspondientes se observaron al microscopio electrónico (figura 8). Se observa que las cenizas se caracterizan por preservar la morfología de las partículas aciculares de sepiolita embebidas en una matriz vítreo continua.

40 Ejemplo 4. Estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato dibásico de hierro sobre partículas aciculares de sepiolita

- 45 Se obtienen una estructura jerárquicamente ordenada de fosfato dibásico de hierro sobre partículas aciculares de sepiolita. Para ello, se sigue el siguiente proceso:
- Se disuelven 430.8 g de Fe_2O_3 en 1550 g de H_3PO_4 (51% de riqueza), quedando una relación molar Fe/P de 2:3. La dispersión se mantiene bajo agitación hasta la completa disolución del Fe_2O_3 en el H_3PO_4 .
 - 50 Se dispersan 1000 g de un producto reológico de sepiolita obtenido según el proceso descrito en la patente EP0170299, en 9000 g de H_2O destilada y se agita durante 3 minutos en un agitador con disco dentado tipo Cowles de 13 cm de diámetro a una velocidad de 1500 rpm, equivalente a una velocidad periférica de 10,2 m/s. Se obtiene así una predispersión al 10% de concentración. Posteriormente se adicionan 428 g más de H_2O destilada y se agita a 2000 rpm durante 5 minutos para obtener una dispersión con una concentración final de sepiolita del 7% de concentración en peso. A continuación, se adiciona HCl a la dispersión de sepiolita hasta un pH final de 2 y se mantiene en agitación durante 10 minutos.

- c) Se adiciona la disolución de Fe_2O_3 en H_3PO_4 obtenida en la etapa a) a la suspensión de sepiolita obtenida en b)
- 5 d) A continuación se añade, lo mas rápidamente posible, una disolución saturada de NH_4OH a la dispersión obtenida en c) bajo agitación hasta llegar a pH de 10. A este pH se produce la precipitación del fosfato dibásico de hierro sobre las partículas aciculares de sepiolita, formándose la estructura jerárquicamente ordenada de fosfato dibásico de hierro sobre sepiolita.
- 10 e) La dispersión de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida en d) se filtra a vacío y se lava con 1500 ml de H_2O destilada.
- f) La torta de filtración obtenida en e) con una humedad aproximada del 60% se seca en estufa a 60°C y se desaglomera en un molino de impacto para obtener el producto en polvo final. Este producto está compuesto por la estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato dibásico de hierro soportadas y dispersas sobre las partículas aciculares de sepiolita.

Ejemplo 5. Comportamiento térmico de las estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio sobre sepiolita

- 15 Con el fin de determinar la resistencia del material obtenido tras el tratamiento térmico, el producto obtenido en el ejemplo 2 se compactó y se trató a 500 °C y 900 °C durante 5 minutos. A continuación, se determinó la fuerza a la rotura de las cenizas y se observaron al microscopio electrónico. Como control se utilizó el producto de sepiolita utilizada como material de partida para obtener la estructura jerárquicamente ordenada del ejemplo 2. Los resultados muestran (Tabla 1) que las cenizas obtenidas con la estructura jerárquicamente ordenada presenta una resistencia significativamente mayor que la sepiolita de partida.
- 20

Tabla I. Fuerza para romper la ceniza resultantes después del tratamiento térmico

Sepiolita (% en peso)	Producto obtenido en ejemplo 2 (% en peso)	Tratamiento térmico (°C)	Fuerza rotura cenizas (Kg/ cm ²)
100		900	5
	100	500	21
	100	900	49

- 25 Las microestructuras de las cenizas resultantes se muestran en las figuras 5 y 6. Se observa que el producto tratado a 500 °C se caracteriza por presentar cenizas consistentes en partículas aciculares o fibrillas de sepiolita recubiertas de nanopartículas de fosfato de aluminio condensadas formando una estructura ordenada jerárquica que se caracteriza por presentar conectividad entre las fibras y explica el incremento en resistencia mecánica. El producto tratado a 900 °C se caracteriza por presentar cenizas consistentes en partículas aciculares o fibrillas de sepiolita recubiertas de nanopartículas de fosfato de aluminio cristalizado con estructura de cristobalita formando una estructura ordenada jerárquica con conectividad entre las fibras y que posee una elevada resistencia mecánica. Como se puede observar en la figura 7 donde se muestra la distribución del tamaño de poro de las cenizas, éstas se caracterizan por presentar una porosidad submicrométrica abierta e interconectada después del tratamiento térmico.
- 30

Ejemplo 6. Estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio sobre sepiolita como aditivo retardante de llama y ceramificante en EVA

- 35 El producto obtenido en el ejemplo 2 se incorporó por mezclado en fundido en un polímero de EVA en una concentración del 12% y 40% en peso, sin y con 47% en peso de hidróxido de aluminio para obtener un nanocompuesto de la estructura jerárquicamente ordenada en EVA. Después de quemar el polímero en un cono calorimétrico se determinó la fuerza a la rotura de las cenizas resultantes. Los resultados (Tabla 2) muestran que la adición de la estructura jerárquicamente ordenada obtenida en el ejemplo 2 incrementa de forma muy significativa la resistencia mecánica de las cenizas.
- 40

Tabla 2. Fuerza para romper la ceniza resultante de quemar nanocomuestos de EVA en el ensayo de cono calorimétrico.

EVA (% en peso)	Sepiolita (% en peso)	Producto obtenido en ejemplo 2 (% en peso)	Hidróxido aluminio (% en peso)	Fuerza cenizas rotura (Kg/cm ²)
88	12			3
41	12		47	4
88		12		23
41		12	47	45
60		40		105

5 **Ejemplo 7. Microestructura de las cenizas de nanocomuestos de la estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio sobre sepiolita en EVA**

El producto obtenido en el ejemplo 2 se incorporó por mezclado en fundido en un polímero de EVA para obtener un nanocomuesto con una composición de: 12% en peso del producto obtenido en el ejemplo 2, 43% en peso de EVA y 45% en peso de micropartículas de hidróxido de aluminio. El nanocomuesto resultante se trató térmicamente a 900 °C durante 5 minutos y las cenizas resultantes se observaron al microscopio electrónico (Figura 9). Se observa que estas cenizas se caracterizan por contener partículas aciculares de sepiolita recubiertas de nanopartículas de fosfato de aluminio formando una estructura ordenada jerárquica que se organizan en una red tridimensional que se caracteriza por presentar conectividad entre las fibras y contener a las partículas de gamma álumina derivadas del las partículas iniciales de hidróxido de aluminio.

10 **Ejemplo 8. Microestructura de las cenizas de nanocomuestos de la estructura jerárquicamente ordenada de nanopartículas de fosfato monobásico de aluminio sobre sepiolita en EVA**

15 El producto obtenido en el ejemplo 2 se incorporó por mezclado en fundido en un polímero de EVA para obtener un nanocomuesto con una composición de: 40% en peso del producto obtenido en el ejemplo 2, y 60% en peso de EVA. El nanocomuesto resultante se trató térmicamente a 900 °C durante 5 minutos y las cenizas resultantes se observaron al microscopio electrónico (Figura 10). Se observa que estas cenizas se caracterizan por presentar una matriz continua con ausencia de porosidad interconectada produciendo un material ceramificable. El estudio de la distribución de tamaño de poro de las cenizas tras el tratamiento a 600 °C y 900 °C (Figura 11) muestra que estas cenizas se caracterizan por presentar una porosidad nanométrica abierta e interconectada a 600°C que se cierra a 900°C lo que confirma su carácter de material ceramificable.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de estructuras jerárquicamente ordenadas de partículas de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 a) obtención de una disolución ácida de compuestos precursores de un fosfato inorgánico
- b) preparación de una dispersión de partículas de un filosilicato en medio acuoso, y acidificación de la dispersión del filosilicato mediante adición de al menos un ácido obteniendo una dispersión ácida,
- c) mezcla de la solución ácida obtenida en la etapa a) con la dispersión obtenida en la etapa b)
- 10 d) adición bajo agitación de una base a la mezcla obtenida en la etapa c) hasta alcanzar el valor de pH requerido para precipitar el correspondiente fosfato inorgánico sobre las partículas de filosilicato, obteniendo una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie del filosilicato.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución ácida de los compuestos precursores de un fosfato inorgánico se obtiene disolviendo el compuesto precursor de al menos un catión en una solución ácida que comprende al menos ácido fosfórico.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución ácida de los compuestos precursores de un fosfato inorgánico según la etapa a), se obtiene mediante
- a1) preparación de una disolución o dispersión de un compuesto de al menos un catión precursor del fosfato inorgánico y
- 20 a2) adición de una solución ácida que comprenda al menos ácido fosfórico a la solución o dispersión preparada en la etapa a1)
4. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende después de la etapa d) la siguiente etapa:
- 25 e) separación de la estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie del filosilicato de la dispersión acuosa mediante un proceso de separación sólido/líquido y posterior lavado con agua de la estructura jerárquicamente ordenada para eliminar reactivos en disolución no precipitados.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende después de la etapa d) o e) la siguiente etapa:
- 30 f) adición de un modificante orgánico o un agente de acoplamiento para organofilizar la superficie de la estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfato inorgánico homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie del filosilicato.
- 35 6. El procedimiento según una las reivindicaciones 4 ó 5, en el que la separación sólido/líquido de la estructura jerárquicamente ordenada se realiza mediante centrifugación o mediante una filtración utilizando equipos de filtración seleccionados entre filtro prensa, filtros de banda de presión, filtros de banda de vacío, filtros rotativos de vacío y filtros Nucha.
7. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende después de la etapa d), e) o f) la siguiente etapa:
- 40 g) eliminación del agua o humedad residual que queda en la estructura jerárquicamente ordenada mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, que además comprende después de la etapa g) la siguiente etapa:
- h) molienda o desaglomeración de la estructura jerárquicamente ordenada secada para obtener un producto en polvo.
- 45 9. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende después de la e) o f) la siguiente etapa:
- i) molienda y secado simultáneo de la estructura jerárquicamente ordenada utilizando un molino secadero de impacto.

10. El proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el catión del fosfato inorgánico se selecciona del grupo que comprende Al, Zn, Cd, Fe, Sn, Mn, Ni, Co, B, Sb, W, Mo, Zr, Cu, Ga, In, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH₄OH, Li, Na, K, Rb, Cs, y sus mezclas.
- 5 11. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la proporción empleada mol catión inorgánico/mol ácido fosfórico está en el intervalo 5/1 hasta 1/1,2.
12. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que el filosilicato es un filosilicato tipo 2:1 de morfología laminar o acicular.
- 13 El procedimiento según la reivindicación 12 en el que el filosilicato de tipo 2:1 es una esmectita dioctaédrica, esmectita trioctaédrica, sepiolita, atapulgita o una mezcla de los mismos.
- 10 14. El procedimiento según la reivindicación 13 en el que la esmectita es de tipo montmorillonita, saponita, estevensita, beidellita, nontronita, hectorita o una mezcla de los mismos.
- 15 15. El procedimiento según la reivindicación 13 en el que la sepiolita es una sepiolita de grado reológico.
16. El procedimiento según la reivindicación 13 en el que la atapulgita es una atapulgita de grado reológico.
17. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16 en el que la dispersión del filosilicato en medio acuoso en la etapa b) tiene una concentración en filosilicato del 1% al 25% en peso, preferentemente del 4% al 12% en peso.
18. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17 en el que el pH de la dispersión de filosilicato en la etapa b) se ajusta con ácido a un pH inferior a 3.
- 20 19. El procedimiento según la reivindicación 18 en el que el ácido empleado en el ajuste del pH es un ácido orgánico o inorgánico, preferiblemente un ácido inorgánico de pKa menor que 4.
- 20 20. El procedimiento según la reivindicación 19 en el que el ácido se selecciona de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y sus mezclas.
21. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20 en el que la dispersión del filosilicato en la etapa b) se realiza a alta cizalla, preferentemente con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s.
- 25 22. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21 en el que la relación en peso del fosfato inorgánico y filosilicato en la estructura ordenada jerárquicamente varía entre 70 partes en peso de fosfato inorgánico y 30 partes en peso de filosilicato y 30 partes en peso de fosfato inorgánico y 70 partes en peso de filosilicato, preferentemente varía entre 60 partes en peso de fosfato inorgánico y 40 partes en peso de filosilicato y 40 partes en peso de fosfato inorgánico y 60 partes en peso de filosilicato.
- 30 23. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22 en el que las partículas de filosilicato tienen un tamaño medio inferior a 150 micrómetros, preferentemente, un tamaño de partícula medio inferior a 45 micrómetros, y más preferentemente inferior a 10 micrómetros.
- 35 24. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 23 en el que las partículas de fosfato inorgánico precipitadas y soportadas sobre el filosilicato tienen un tamaño inferior a 1 micrómetro, preferentemente tienen un tamaño inferior a 100 nanómetros.
- 25 25. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 24 en el que el agente modificador orgánico utilizado en la etapa f) es seleccionado dentro del grupo compuesto por sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternario, compuestos poliaminados, poliglicoles, aceites de silicona, polidimetilsiloxanos, compuestos organometálicos, aminas y poliaminas y cualquier combinación de los mismos.
- 40 26. El procedimiento según la reivindicación 25, en el que el compuesto organo-metálico es seleccionado dentro del grupo compuesto por
- organo-silanos, preferentemente, 3-aminopropil trietoxi silano, 3-aminopropil trimetoxi silano, viniltrietoxi silano, viniltrimetoxi silano, 3-metacriloxipropil trimetoxi silano, metiltrimetoxi silano, metil trietoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxi silano, tetraetoxi silano, n-octiltrimetoxi silano, n-octiltetrioxi silano, n-hexadecil trimetoxi silano, N-2-aminoethyl-3-aminopropil trimetoxi silano, 3-glicidiloxipropil trimetoxi silano, alquilamino trimetoxisilano, acriloxipropil trimetoxi silano, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropil-metil dimetoxi silano, ketiminopropil trietoxi silano, 3,4-epoxiciclohexiletil trimetoxi silano, y aminopropil trimetoxi silano,
- 45 -organotitanatos,
- organo-circonatos,
- 50 - y cualquier combinación de los mismos.

27. El procedimiento según la reivindicación 25, en el que la sal de amonio cuaternario es seleccionada dentro del grupo compuesto por: sales de trimetil alquil amonio, dimetil bencil aquil amonio, dimetil dialquil amonio, metil bencil dialquil amonio, dimetil alquil 2-etilhexil amonio, y metil alquil bis-2-hidroxietil amonio, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbonos, sintético o de origen natural como sebo o sebo hidrogenado, y la sal de fosfonio es seleccionada del grupo compuesto por sales de trihexil (tetradecil) fosfonio, tributil (tetradecil) fosfonio, tetrabutil fosfonio, y tetra-n-octil fosfonio.
- 5 28. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 27 en el que el fosfato inorgánico precipitado y soportado sobre el filosilicato en la estructura jerárquicamente ordenada es seleccionado del grupo de
- fosfato de aluminio
- 10 10 - fosfato monobásico de aluminio
- fosfato dibásico de aluminio
- .- y cualquier combinación de los mismos
29. El procedimiento según una de las reivindicaciones 27 o 28, en el que el filosilicato de la estructura jerárquicamente ordenada es sepiolita.
- 15 30. El procedimiento según la reivindicación 29, en el que la relación fosfatos de aluminio/sepiolita en la estructura jerárquicamente ordenada es 50/50 en peso.
31. El procedimiento según la reivindicación 30, en el que la estructura jerárquicamente ordenada de fosfatos de aluminio/sepiolita con una proporción 50/50 en peso está modificada superficialmente con una sal de amonio cuaternario.
- 20 32. El procedimiento según la reivindicación 31, en el que la sal de amonio cuaternaria es una sal de dimetil disebo hidrogenado amonio.
33. El procedimiento según la reivindicación 32, en el que el porcentaje de sal de dimetil disebo hidrogenado amonio está entre el 10% y el 30% en peso sobre peso de la estructura jerárquicamente ordenada de fosfatos de aluminio/sepiolita.
- 25 34. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que la estructura jerárquicamente ordenada es mezclada con otras partículas de materiales orgánicos o inorgánicos, por métodos físicos en seco o en húmedo.
35. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos de al menos un catión inorgánico homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato
- 30 36. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35, en la que el catión del fosfato inorgánico se selecciona del grupo que comprende Al, Zn, Cd, Fe, Sn, Mn, Ni, Co, B, Sb, W, Mo, Zr, Cu, Ga, In, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, NH₄OH, Li, Na, K, Rb, Cs, y sus mezclas.
37. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35, en la que el filosilicato es un filosilicato tipo 2:1 de morfología laminar o acicular, seleccionado entre una esmectita dioctaédrica, esmectita trioctaédrica, sepiolita, atapulgita o una mezcla de los mismos.
- 35 38. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35, en la que la relación en peso del fosfato inorgánico y filosilicato en la estructura ordenada jerárquicamente varía entre 70 partes en peso de fosfato inorgánico y 30 partes en peso de filosilicato y 30 partes en peso de fosfato inorgánico y 70 partes en peso de filosilicato.
- 40 39. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35, en la que las partículas de filosilicato tienen un tamaño medio inferior a 150 micrómetros y las partículas de fosfato inorgánico precipitadas y soportadas sobre el filosilicato tienen un tamaño inferior a 1 micrómetro.
- 40 40. Una estructura jerárquicamente ordenada modificada, de partículas submicrométricas o nanométricas que comprende una estructura jerárquicamente ordenada definida en una de las reivindicaciones 35 a 39, en la que las partículas están unidas a un modificador orgánico o un agente de acoplamiento.
- 45 41. Una estructura jerárquicamente ordenada modificada, de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 40, en la que el agente modificador orgánico utilizado puede ser seleccionado dentro del grupo compuesto por sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternario, compuestos poliaminados, poliglicoles, aceites de silicona, polidimetilsiloxanos, compuestos organo-metálicos, aminas y poliaminas y cualquier combinación de los mismos.

42. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35 o 40, en la que el fosfato inorgánico precipitado y soportado sobre el filosilicato en la estructura jerárquicamente ordenada o jerárquicamente ordenada modificada puede ser seleccionado del grupo de:
- fosfato de aluminio
 - 5 - fosfato monobásico de aluminio
 - fosfato dibásico de aluminio
 - .- y cualquier combinación de los mismos.
43. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas según la reivindicación 35 o 40, en la que el filosilicato de la estructura jerárquicamente ordenada o la estructura jerárquicamente ordenada modificada, es sepiolita.
- 10 44. Una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas y soportadas sobre la superficie de un filosilicato según una de las reivindicaciones 35 a 43, caracterizada por que ha sido obtenida por el procedimiento definido en una de las reivindicaciones 1 a 34.
- 15 45. Una composición que comprende una estructura jerárquicamente ordenada de partículas submicrométricas o nanométricas definida en una cualquiera de las reivindicación 35 a 44.
46. Una composición según la reivindicación 45 caracterizada por que comprende uno o más polímeros seleccionados entre termoplásticos, termoestables y elastómeros.
- 20 47. Una composición según la reivindicación 45 caracterizada por que comprende entre un 2% y un 40% en peso de la estructura jerárquicamente ordenada o de la estructura jerárquicamente ordenada modificada.
48. Uso de la estructura jerárquicamente ordenada definida en una de las reivindicaciones 35 a 39, o de la estructura jerárquicamente ordenada modificada definida en una de las reivindicaciones 40 a 44, o de una composición que la comprenda, para proporcionar a los materiales orgánicos, preferentemente a los materiales poliméricos y elastómeros, propiedades de resistencia a la llama y ceramificación en caso de fuego.

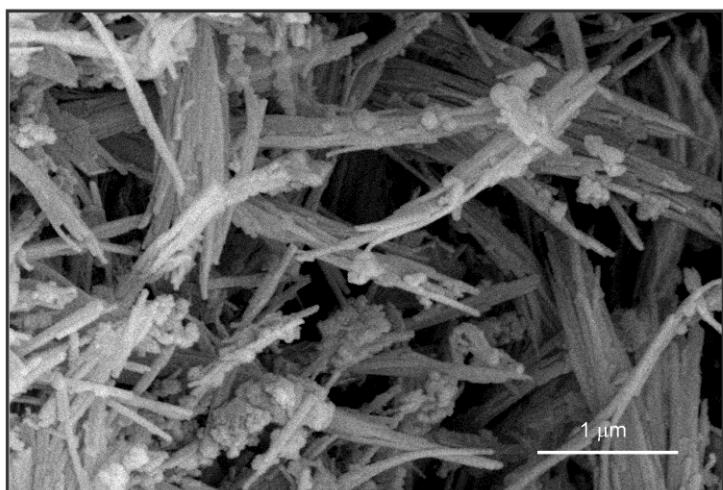


FIG. 1.

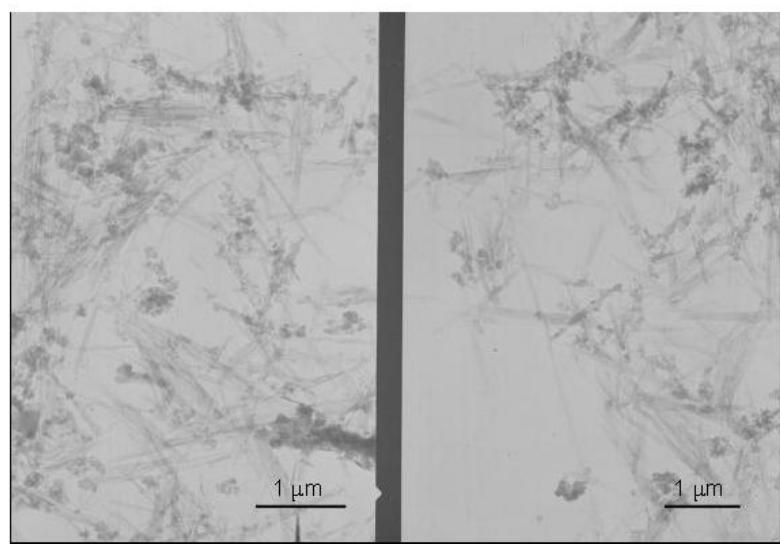


FIG. 2.

ES 2 415 241 B1

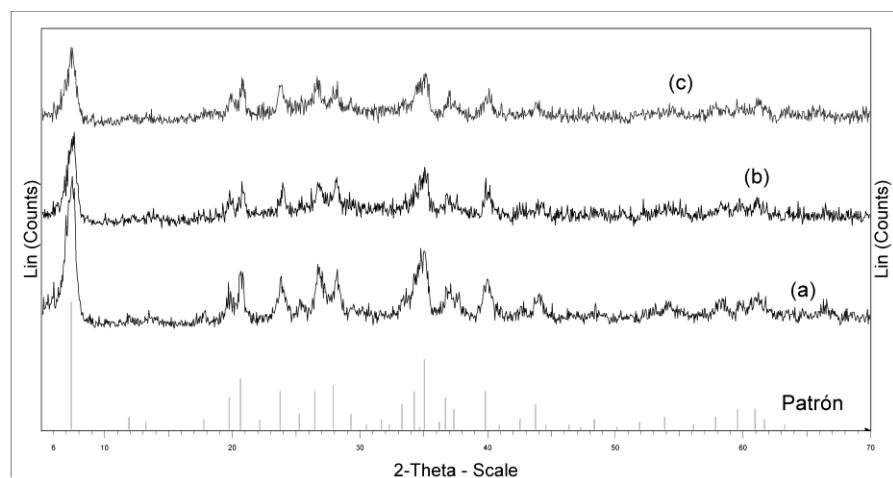


FIG. 3.

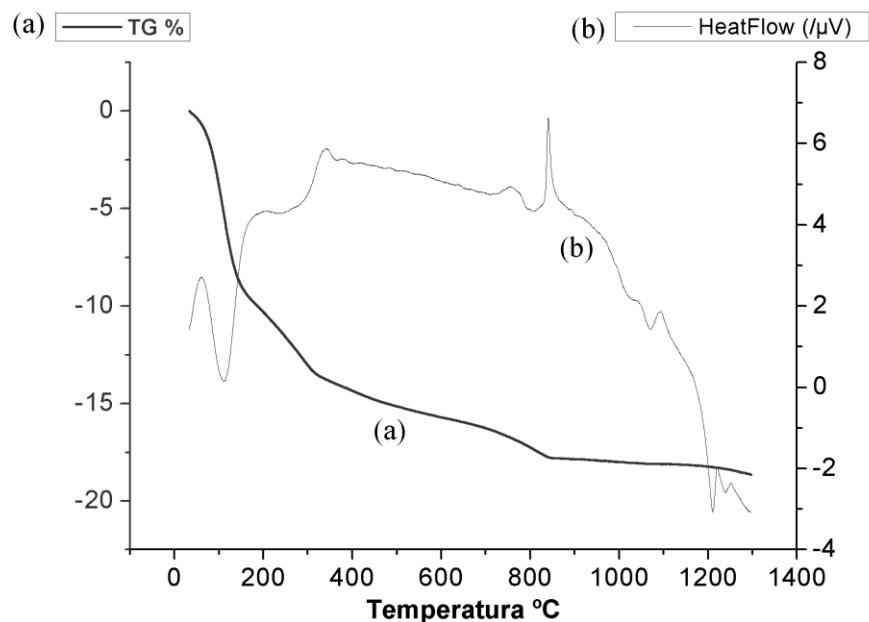


FIG. 4.



FIG. 5.

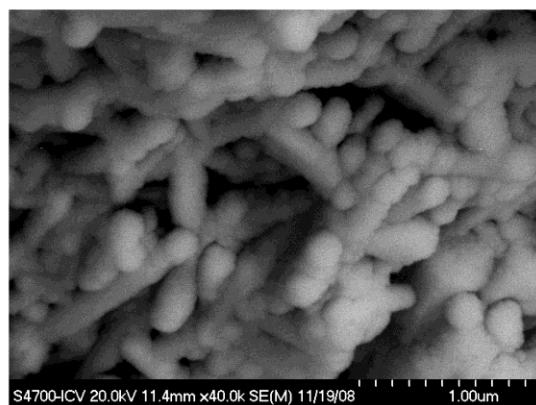


FIG. 6.

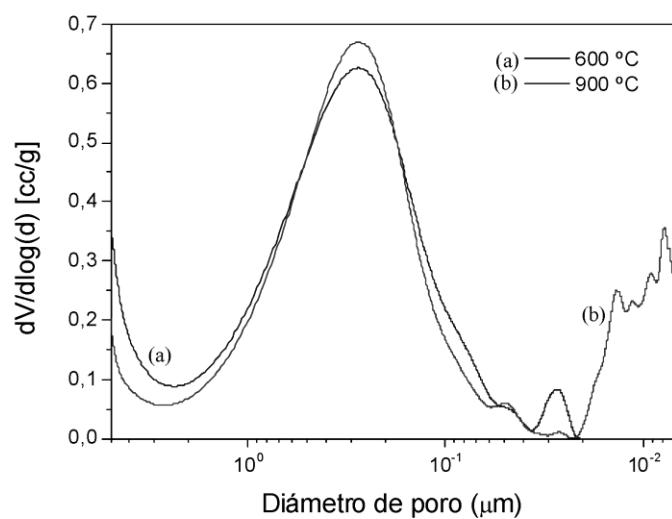


FIG. 7.

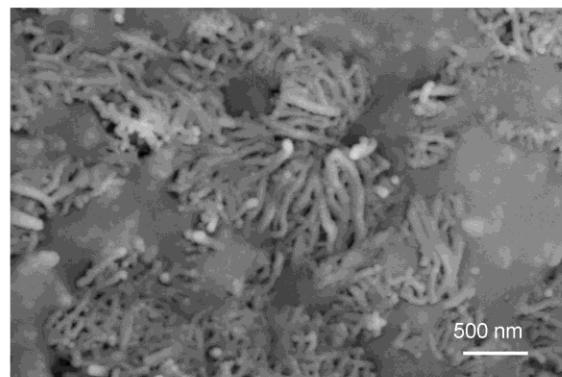


FIG. 8.

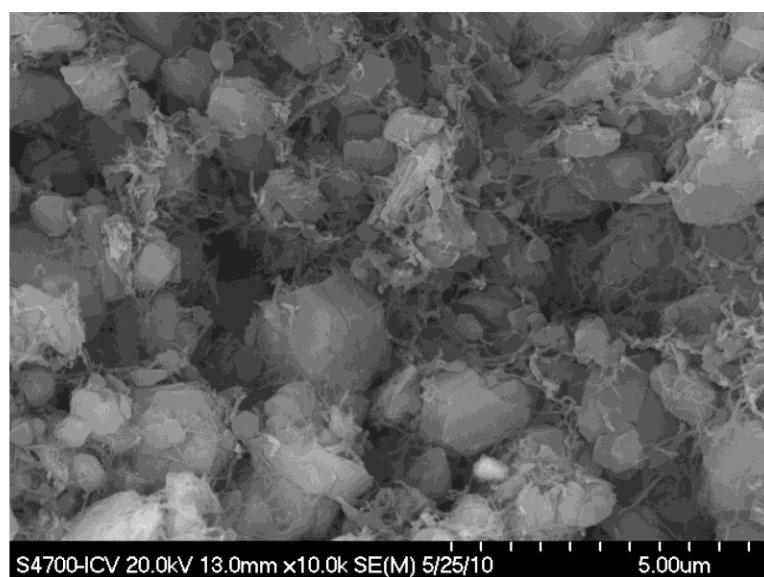


FIG. 9.

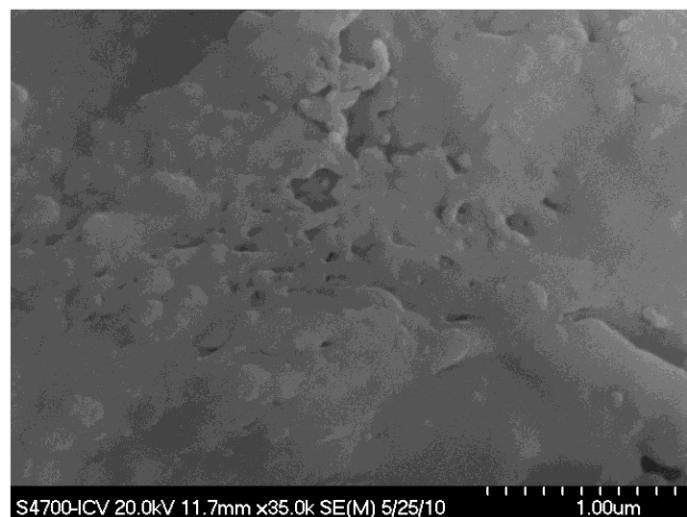


FIG. 10.

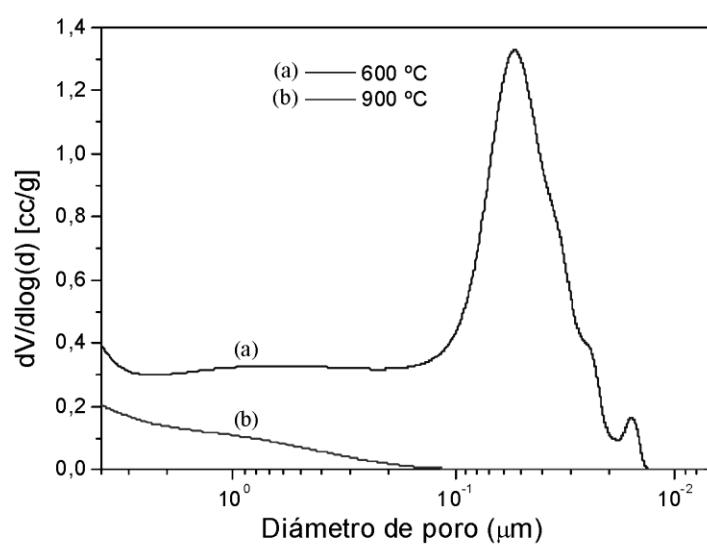


FIG. 11.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201132063

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2011

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

- (5) Int. Cl.: **C08K5/49** (2006.01)
C08K9/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GUAOBO HUANG et al. "A novel intumescent flame retardant-functionalized montmorillonite: Preparation, characterization, and flammability properties" Applied Clay Science Febrero 2011 Vol. 51 Pág. 360-365; apartado 2.		1-48
A	P. KILLIARIS, C.D. PAPASPYRIDES "Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy" Progress in Polymer Science 15.03.2010 [online] Vol. 35 pág. 902-958; apartado 4.2.1.		1-48
A	MODESTI, M. et al. "Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocomposite foam" Polymer Degradation and Stability 26.08.2008 [online] Vol. 93 pág. 2166-2171; apartados 1,2.		1-48
A	US 6632442 B1 (CHYALL et al.) 14.10.2003, columnas 3-7.		1-48

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 12.09.2012	Examinador V. Balmaseda Valencia	Página 1/4
--	-------------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-48 Reivindicaciones	SI NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-48 Reivindicaciones	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GUAOBO HUANG et al. Applied Clay Science Febrero 2011 Vol. 51 Pág. 360-365.	
D02	P. KILLIARIS, C.D. PAPASPYRIDES Progress in Polymer Science 15.03.2010 [online] Vol. 35 pág. 902-958.	
D03	MODESTI, M. et al. Polymer Degradation and Stability 26.08.2008 [online] Vol. 93 pág. 2166-2171.	
D04	US 6632442 B1 (CHYALL et al.)	14.10.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de estructuras jerárquicamente ordenadas de partículas de fosfatos inorgánicos homogéneamente depositadas sobre la superficie de un filosilicato, la estructura resultante y su uso como aditivo retardante de llama en polímeros.

En el documento D01 se describe la síntesis de un compuesto orgánico de fósforo contenido nitrógeno que se intercambia iónicamente con una montmorillonita sódica. La estructura resultante se usa como retardante de llama en un material polimérico (LDPE/EVA/20%) (apartados 1-2).

En el documento D02 se realiza una revisión del uso de silicatos laminares en la elaboración de nanocomposites poliméricos con propiedades retardantes de llama mejorada. Así mismo, divulga el uso de compuestos de fósforo como retardantes no halogenados en dichos nanocomposites (apartado 4.2.1)

En el documento D03 se estudian los efectos sinérgicos que tienen los retardantes de llama basados en fósforo y los silicatos laminares en espumas de poliuretano. Dicho estudio comprende la síntesis de una sal orgánica de fósforo y su intercambio iónico con una montmorillonita sódica (apartado 1-2).

El documento D04, relativo a composiciones poliméricas ignífugas, describe una composición que incluye una matriz polimérica, una fuente catalítica ácida (alcohol fosfato pentaeritritol), una fuente de nitrógeno y un filosilicato iónico (montmorillonitas). Adicionalmente, dicha composición incluye un óxido o una sal metálica que incluye aluminio, titanio, cromo, etc (columnas 3-7).

Ninguno de los documentos D01-D04, ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de preparación de una estructura que comprenda partículas de fosfatos inorgánicos (fosfatos de aluminio) homogéneamente distribuidos sobre la superficie de un filosilicato (tipo esmectita). Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-48 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de LP).