

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
9 de agosto de 2012 (09.08.2012)

WIPO | PCT



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2012/104460 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C01B 33/26 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2012/070051

(22) Fecha de presentación internacional:

30 de enero de 2012 (30.01.2012)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201130128 1 de febrero de 2011 (01.02.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):

TOLSA, S.A. [ES/ES]; Núñez de Balboa, 51 - Cuarto, E-28001 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
SANTARÉN ROMÉ, Julio [ES/ES]; Austria, 15, E-28943 FUENLABRADA (Madrid) (ES). AGUILAR DÍEZ, Eduardo [ES/ES]; Sierra de Guadalupe, 76, E-

28791 SOTO DEL REAL (Madrid) (ES). ESTEBAN CUBILLO, Antonio [ES/ES]; Teruel, 8 - 2º A, E-28934 MÓSTOLES (Madrid) (ES). ÁLVAREZ BERENGUER, Antonio [ES/ES]; Isla de Fuerteventura, 7, E-28660 BOADILLA DEL MONTE (Madrid) (ES). BENITO CANO, Esperanza [ES/ES]; Bulevar José Prat, 21 - 1º C, E-28032 Madrid (ES). GARCÍA GARCÍA, Nuria [ES/ES]; Tablada, 47 - 1º D, E-28039 Madrid (ES). GUZMÁN PEROTE, Julio [ES/ES]; José Martínez de Velasco, 26, E-28007 Madrid (ES). TIEMBLO MAGRO, Pilar [ES/ES]; Diego de León, 24 3I, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: UNGRIA LÓPEZ, Javier; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPOUND BASED ON PSEUDOLAMINAR SILICATES AND THE USE THEREOF AS FILLER FOR POLYMERIC MATERIALS

(54) Título : MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO BASADO EN SILICATOS PSEUDOLAMINARES Y SU USO COMO CARGA PARA MATERIALES POLIMÉRICOS

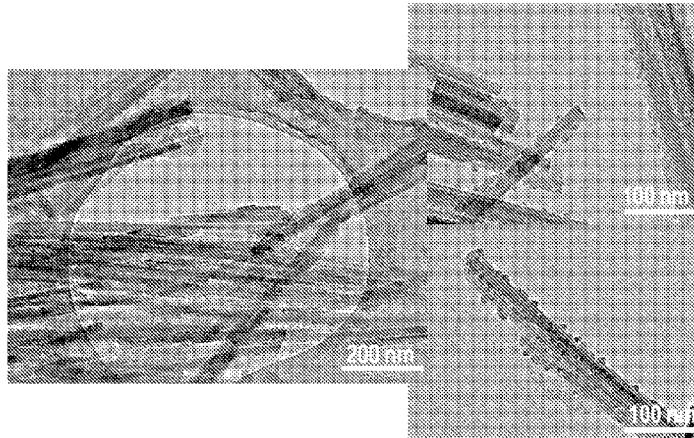


Figura 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a compound that comprises a pseudolaminar silicate of natural origin, which is at least a clay of the paligorskite-sepiolite group, characterized in that said method comprises the following steps: defibrillating the microfibre bundles of the at least one clay in water; dispersing the defibrillated clay in an organic/inorganic solvent liquid until a stable gel is formed; adding at least one clay-surface-modifying agent to the dispersion; eliminating the solvent from the dispersion by means of a solid/liquid and/or drying separation method; and disaggregating the final compound to obtain a powdered product. A further subject matter of the present invention is the compound that can be produced using said method and also the use of the compound as an additive or filler in composite polymeric materials for enhancing the properties thereof, the composite polymeric material likewise being encompassed within the present invention.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

La presente invención se refiere a un método de obtención de un compuesto que comprende un silicato pseudolaminar de origen natural, que es al menos una arcilla del grupo de la paligorskita-sepiolita, caracterizado por que comprende las etapas de: desfibrilar en agua los haces de microfibras de la al menos una arcilla; dispersar la arcilla desfibrilada en un líquido solvente orgánico inorgánico hasta formar un gel estable; añadir a la dispersión al menos un agente modificador de la superficie de la arcilla; eliminar el solvente de la dispersión mediante un método de separación sólido-líquido y/o secado; y desaglomerar el compuesto final hasta obtener un producto en polvo. Otro objeto de la presente invención es el compuesto obtenible a partir de dicho procedimiento, así como el uso del compuesto como aditivo o carga en materiales compuestos poliméricos para la mejora de sus propiedades, estando también englobado el material compuesto polimérico en la presente invención.

TÍTULO DE LA INVENCIÓN**MÉTODO DE OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO BASADO EN SILICATOS
PSEUDOLAMINARES Y SU USO COMO CARGA PARA MATERIALES
POLIMÉRICOS**

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a la obtención de compuestos que comprenden arcillas de origen natural, concretamente silicatos pseudolaminares del grupo de la palygorskita-sepiolita, donde la arcilla se encuentra como 10 partículas individuales discretas y modificadas superficialmente, para su uso como aditivo o carga en materiales compuestos poliméricos para la mejora de sus propiedades.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCIÓN

15 Las arcillas especiales, pertenecientes a los filosilicatos laminares, como la montmorillonita, se utilizan como aditivos reológicos por su capacidad para modificar el comportamiento reológico o de flujo de distintos sistemas líquidos, cuando se añaden en 20 concentraciones relativamente pequeñas. Estas arcillas se utilizan, de esta forma, como espesantes, para incrementar la viscosidad del sistema, como agente de suspensión, para evitar la decantación de las partículas en suspensión en el sistema, y como aditivos que proporcionan un comportamiento 25 reológico particular, como por ejemplo la pseudoplasticidad (disminución de viscosidad con la velocidad de cizalla) o la tixotropía (disminución de viscosidad con el tiempo de cizalla, para una velocidad de cizalla constante). Las arcillas laminares, como la montmorillonita, suelen 30 utilizarse también como carga en polímeros, para mejorar su resistencia mecánica, su resistencia térmica, aumentar la resistencia a la llama o reducir la permeabilidad a gases. Los mejores resultados se obtienen cuando se consigue dispersar esa carga hasta obtener partículas laminares 35 individualizadas en la matriz polimérica, gracias a un

proceso de exfoliación de las láminas que conforman la estructura microscópica de la montmorillonita. Las partículas laminares individuales de la montmorillonita tienen un espesor de aproximadamente 1 nanometro. Para 5 conseguir una adecuada dispersión de las arcillas laminares en el polímero es necesario la modificación de la superficie de la arcilla mediante agentes orgánicos, habitualmente del tipo de las sales de amonio cuaternaria, que facilitan la compatibilización de la superficie 10 hidrofílica de la arcilla frente a la matriz polimérica con mayor o menor grado de polaridad (Ruiz-Hitzky, E. and Van Meerbeek A. (2006) Development in Clay Science: Chapter 10.3 Clay Mineral-and Organoclay-Polymer nanocomposite in Handbook of Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly 15 G., eds. Elsevier, 583-621).

Otro tipo de arcilla especial habitualmente utilizada como aditivo reológico es la sepiolita y la atapulgita, también denominada paligorskita. Estas dos arcillas componen el grupo de los silicatos pseudolaminares, también 20 conocido como el grupo paligorskita-sepiolita, que se caracterizan porque la forma de sus partículas no es laminar sino acicular, en forma de microfibra con una longitud media típica de 1 a 2 μm , y un diámetro de 10 a 20 nanometros.

25 Químicamente, la sepiolita es un silicato magnésico hidratado aunque también existen sepiolitas alumínicas (con aproximadamente un 19% de las posiciones octaédricas ocupadas por iones aluminio), férricas (denominadas xylotilo), niqueloférricas (falcondoita) y sódicas 30 (loughlinita). La paligorskita o atapulgita es un silicato alumínico-magnésico hidratado, con una estructura semejante a la sepiolita. Según Brauner y Preisinger, estructuralmente la sepiolita está formada por cintas tipo talco, compuestas por dos capas de tetraedros de sílice 35 unidos mediante átomos de oxígeno a una capa central de

octaedros de magnesio. Estas cintas tipo talco se disponen de forma que la capa tetraédrica de sílice es continua pero con los tetraedros de sílice invertidos cada seis unidades. Esta estructura determina una morfología acicular de las 5 partículas de sepiolita, elongadas a lo largo del eje c, y la presencia de canales, denominados zeolíticos, orientados en la dirección del eje c de las partículas aciculares, con unas dimensiones de 3,7 Å x 10,6 Å, donde puede penetrar agua y otros líquidos. Como consecuencia de esta 10 estructura, la sepiolita tiene una superficie específica muy alta, que se debe no sólo a la elevada superficie externa, sino también a la superficie interna originada por los canales zeolíticos. La superficie específica total teórica de la sepiolita, calculada a partir de los modelos 15 estructurales, es de 900 m²/g, de los que 400 m²/g corresponden al área externa y 500 m²/g al área interna. Sin embargo, no toda la superficie de la sepiolita es igualmente accesible a todas las moléculas. La superficie accesible de la sepiolita depende del adsorbato utilizado, 20 de su tamaño y polaridad, lo que determina la accesibilidad de la molécula de adsorbato a los microporos de la arcilla y los canales zeolíticos. La superficie BET accesible a N₂ es típicamente de más de 300 m²/g, que es una de las superficies más elevadas para un mineral natural. Además, 25 en la superficie de las microfibras de la sepiolita hay una alta densidad de grupos silanoles (Si-OH) que se originan a partir de los enlaces siloxano Si-O-Si en los bordes de la estructura del silicato. Estos grupos silanoles confieren a la superficie de la sepiolita de un carácter muy 30 hidrofílico, y pueden formar puentes de hidrógeno y adsorber distintos tipos de moléculas polares como alcoholes, glicoles o aminas. Los grupos silanoles también pueden reaccionar con distintos grupos reactivos, como compuestos organosilanos, formando un enlace covalente.

35 La atapulgita tiene una estructura similar a la de la

sepiolita, aunque en este caso la inversión de los tetraedros de sílice se produce cada cuatro tetraedros, en lugar de cada seis como en el caso de la sepiolita. Como consecuencia, los canales zeolíticos que se encuentran en 5 la atapulgita tienen una sección de 3,7 Å x 6,4 Å, más pequeña que la de los canales de la sepiolita. Por ello, la superficie específica de la atapulgita, aunque alta, es inferior a la de la sepiolita, siendo su superficie BET, N_2 de aproximadamente 150 m^2/g .

10 Las partículas individuales microfibrosas de la sepiolita y atapulgita se encuentran, en su estado natural, aglomeradas formando grandes haces de partículas individuales aciculares dispuestas al azar con una estructura análoga al de un almiar de heno, fuertemente 15 unidas entre sí. La estructura formada es muy porosa con un elevado volumen de mesoporos y macroporos. Utilizando procesos de molienda y micronización especiales, como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0170299, se 20 pueden obtener productos de mejor dispersión que se utilizan como aditivos reológicos. El tratamiento térmico de la sepiolita y atapulgita para eliminar el agua adsorbida sobre la superficie, y en particular el agua unida por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua de cristalización que completan la coordinación de los átomos 25 de magnesio, en el caso de la sepiolita, o de magnesio y aluminio, en el caso de la atapulgita, situados en el borde de la estructura, tanto en los canales zeolíticos internos como en los canales abiertos en los bordes de la estructura, incrementa también la capacidad de adsorción de estas 30 arcillas.

Estos silicatos pseudolaminares de morfología acicular o microfibrosa son poco frecuentes, y los yacimientos en explotación comercial más conocidos se encuentran en el caso de la sepiolita en la región de Vallecas-Vicálvaro 35 (Madrid, España) y en el caso de la atapulgita en

Attapulgus (Georgia, EE.UU.).

La estructura del silicato de la sepiolita y la atapulgita tiene un grado de sustitución isomorfa mucho menor que en el caso de la montmorillonita, con lo que su 5 carga superficial es mucho menor y su capacidad de cambio de cationes es también menor, del orden de 10 a 20 meq/100 g, frente a un valor típico de 100 meq/100 g para la montmorillonita. Como consecuencia, la sepiolita y la atapulgita no se hinchan espontáneamente en agua como sí 10 hace la montmorillonita. Por ello, las partículas individuales aciculares de sepiolita y atapulgita aparecen en la naturaleza formando grandes aglomerados o haces de partículas individuales microfibrosas muy fuertemente unidas que es necesario someter a procesos de dispersión 15 aplicando energía mecánica y utilizando alta cizalla para conseguir desaglomerar los haces en sus partículas individuales. Además, pese a la menor capacidad de intercambio catiónico de la sepiolita y atapulgita respecto a las esmectitas, estas arcillas también se modifican 20 orgánicamente de forma convencional utilizando sales de amonio cuaternaria, como se utiliza habitualmente con los silicatos laminares, como la montmorillonita. Así, para la modificación superficial de sepiolita y atapulgita se utilizan habitualmente procesos de intercambio catiónico de 25 éstas con sales de amonio cuaternarias para obtener una arcilla organofílica (Ruiz-Hitzky et al., 2006).

La solicitud de patente EP-A-0170299, describe un procedimiento para obtener un producto de grado reológico de sepiolita que se basa en un proceso de micronización en 30 húmedo que permite obtener un producto con mejor dispersión en agua, lo que es esencial para su eficacia como aditivo reológico.

Por su parte, la patente EP0221225 describe un método para modificar orgánicamente la superficie de la sepiolita 35 y la atapulgita volviéndolas organofílicas, y por tanto,

haciendo posible su uso efectivo en medios orgánicos de distinta polaridad, mediante un método de impregnación con agentes modificantes de la familia de las sales de amonio cuaternarias.

5 Del mismo modo, pueden encontrarse otras patentes cuyo objetivo es la obtención de arcillas organofílicas u organoarcillas, en concreto de sepiolita y atapulgita, modificadas a partir de diferentes compuestos de amonio cuaternarios. El propósito de las mismas es la
10 compatibilización del silicato para su aplicación en diferentes matrices orgánicas. Así, la patente US 6,635,108 describe la modificación de sepiolita y atapulgita mediante el mezclado de una solución acuosa diluida de arcilla - previamente tratada- con una sal de amonio cuaternaria.

15 Por otro lado, en la patente US 4,302,594 se describe un procedimiento para la obtención de sepiolita modificada con silanos. Se trata de la reacción con alcoxisilanos a fin de mejorar la compatibilidad del silicato con polímeros. El contacto de ambos materiales de partida se
20 realiza bien por vaporización del silano aplicando calefacción, o bien mediante pulverización del mismo con nitrógeno, siendo ambos procesos en contracorriente.

Otro modo de obtener organosepiolita modificada con silanos es mediante un proceso de activación previa de la
25 arcilla [J.L. Valentín, M.A. López-Manchado, P. Posadas, A. Rodríguez, A. Marcos-Fernández, L. Ibarra, Colloid and Interface Science, February 2006, 794-804]. En este proceso se trata la sepiolita con ácido clorhídrico generando sílice, ya que se altera la estructura de la arcilla
30 (destrucción de la capa octaédrica). Tras ello, se procede a la modificación de dicha sílice con silanos en disolvente orgánico (tolueno).

Sin embargo, los métodos de modificación de arcilla conocidos en el campo presentan ciertos inconvenientes que
35 suponen una limitación. La principal desventaja es que los

productos de sepiolita y atapulgita obtenida por estos métodos no permiten obtener productos con partículas individuales o microfibras individualizadas y modificadas que cuando se incorporan o mezclan en una matriz polimérica 5 se dispersan al nivel de partícula individual o microfibras homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica. Por el contrario, con los procedimientos de modificación utilizados hasta el momento se obtiene productos compuestos de partículas o haces de fibras micrométricas modificados 10 que cuando se incorporan en matrices poliméricas no se dispersan hasta obtener partículas individuales o microfibras homogéneamente distribuida en la matriz. Por ejemplo, en relación con el método de modificación de arcillas con silanos, cuando se emplea un disolvente 15 orgánico de polaridad baja, es decir (como debe entenderse en la presente memoria por "baja polaridad") disolventes con una constante dieléctrica inferior a 15 y, en particular, disolventes apolares apróticos del tipo de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, se ha visto que la 20 sepiolita y la atapulgita no se dispersan correctamente en el medio orgánico debido a la superficie muy hidrofílica de este tipo de arcillas. Por ello, las microfibras de sepiolita y atapulgita no se dispersan y permanecen aglomeradas formando haces de microfibras de tamaño 25 micrométrico. Como consecuencia, el modificador orgánico se fija a las superficies exteriores de los haces y no hay un buen recubrimiento homogéneo de la superficie de las microfibras elementales de estos silicatos pseudolaminares. Por ello, las arcillas modificadas orgánicamente que se 30 obtienen no se dispersan adecuadamente cuando se incorporan, por ejemplo, a un polímero. Por otro lado, la sepiolita y la atapulgita, a diferencia de la montmorillonita y otros silicatos laminares tipo esmectita no hinchan espontáneamente en agua, y es necesario usar 35 métodos de agitación y dispersión de alta cizalla, como

agitadores mecánicos de alta velocidad capaces de alcanzar una velocidad periférica superior a 15 m/s, para conseguir una adecuada dispersión de las partículas fibrilares de estas arcillas. Si no se emplea una preparación previa de 5 la arcilla a alta cizalla, las microfibras individuales de estas arcillas permanecen formando haces micrométricos incluso cuando se dispersan en un medio acuoso u orgánico de alta polaridad. Como consecuencia, su modificación superficial orgánica utilizando, por ejemplo, modificantes 10 del tipo sales de amonio cuaternario o silanos, también da como resultado una modificación de las superficies exteriores de los haces y se obtiene un producto que no está modificado superficialmente de forma homogénea, y que, por tanto, no se dispersa adecuadamente cuando se incorpora 15 a una matriz polimérica. Frente a este problema, el método que constituye la presente invención permite obtener productos de sepiolita y atapulgita defibriladas y modificadas superficialmente de forma homogénea, que cuando se incorporan a un polímero permiten obtener una 20 distribución homogénea de microfibras en la matriz. Además, el procedimiento de la presente invención permite obtener compuestos de arcilla defibrilada y modificada con más de un modificador orgánico para mejorar la compatibilidad, dispersión e interacción en matrices poliméricas. En 25 particular, se pueden utilizar al menos dos modificantes orgánicos: (1) uno(s) que mejore(n) la compatibilidad y dispersión del compuesto de arcilla defibrilada en una matriz polimérica, y (2) otro(s) modificador(es) con un grupo que pueda formar un enlace covalente con la 30 superficie de la arcilla y un segundo grupo que pueda interaccionar con la matriz polimérica, dando como resultado una mejor dispersión de la arcilla y una mejor transferencia de esfuerzos de la matriz a la arcilla, lo cual mejora de forma significativa las propiedades del 35 material compuesto polimérico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Descripción general

El objetivo principal de la presente invención es un compuesto novedoso e inventivo que comprende al menos una 5 arcilla de origen natural del grupo de los silicatos pseudolaminares paligorskita-sepiolita que se obtiene mediante un procedimiento simple, económico y viable a escala industrial, para utilizarse como aditivo o carga inorgánica en matrices o materiales compuestos poliméricos. 10 El método de preparación consiste fundamentalmente en realizar una modificación superficial de un material inorgánico con al menos un agente modificador, donde el material inorgánico es al menos un silicato pseudolaminar de los mencionados, y el al menos un agente modificador es 15 un compuesto químico o molécula que comprende una parte (de la molécula) capaz de interaccionar y unirse a la superficie de la arcilla y otra parte orgánica, de características más hidrófobas que la superficie de la arcilla, que queda expuesto al exterior de la superficie de 20 la arcilla para compatibilizarla con compuestos orgánicos y polímeros, en particular de baja polaridad. Ejemplos típicos de agentes modificantes son las moléculas anfílicas o anfipáticas compuestas por un extremo hidrofílico y un extremo hidrófobo. El compuesto objeto de la invención 25 basado en un silicato pseudolaminar que es al menos una arcilla de origen natural se obtiene por un método que comprende al menos las siguientes etapas:

- defibrilar en agua los haces de microfibras de la al menos una arcilla en microfibras individualizadas 30 (etapa de preparación y defibrilación de la arcilla);
- dispersar la arcilla defibrilada en un líquido solvente orgánico o inorgánico -hasta formar un gel estable de la arcilla (etapa de dispersión de la arcilla en el líquido -solvante-);
- 35 - adicionar a la dispersión al menos un agente

modificante de la superficie de la arcilla, (etapa de modificación orgánica de la arcilla);

- eliminar el solvente de la dispersión de arcilla mediante un método de separación sólido-líquido y/o secado (etapa de secado o separación sólido/líquido); y
- desaglomerar el compuesto hasta obtener un producto en polvo (etapa de desaglomeración), por ejemplo mediante molienda.

Obviamente, constituye otro objeto de la presente invención el método en cuestión de obtención del compuesto que comprende al menos una arcilla del grupo de la paligorskita-sepiolita, así como el uso de dicho compuesto como componente, aditivo o carga de materiales compuestos poliméricos.

Básicamente, la primera etapa de preparación de la arcilla tiene como objetivo separar la estructura de haces de microfibras para obtener fundamentalmente microfibras individualizadas sin afectar significativamente la relación de aspecto de las microfibras, con el fin de exponer y hacer accesible la superficie de las microfibras para la adsorción o reacción con el agente modificador. Posteriormente, en una segunda etapa se dispersa el material defibrilado procedente de la primera etapa en un líquido orgánico o inorgánico que constituye el medio de reacción donde se pone en contacto con el agente modificador para conseguir el recubrimiento o modificación de la superficie de las microfibras.

Descripción detallada

De acuerdo con la invención, la al menos una arcilla de origen natural utilizada es preferentemente seleccionada del grupo compuesto por sepiolita, atapulgita o una combinación de ambas, y mineral de sepiolita y/o de atapulgita. El silicato pseudolaminar presenta preferiblemente una concentración superior al 50%, y mejor aún superior al 85%, de al menos una de las arcillas, sepiolita o atapulgita o una combinación de ambas o del

mineral de sepiolita y/o de atapulgita, ya que las contaminaciones de otros minerales como calcita, dolomita, feldespatos, mica, cuarzo o esmectita en estas arcillas pseudolaminares de origen natural, además de suponer una 5 dilución de la arcilla pseudolaminar, también puede afectar a las propiedades finales del producto y al propio desarrollo del proceso.

Preferentemente también, la arcilla presenta un grado de humedad inicial mayor del 10%, y preferentemente está 10 comprendido entre 30% y 40%.

También preferentemente, el silicato pseudolaminar es un producto de grado reológico, lo cual facilita la etapa de obtención de un producto de arcilla individualizada o defibrilada previo a la dispersión en el líquido o solvente 15 y la modificación orgánica.

La presente invención incluye, como ejemplos y sin carácter limitante, las sepiolitas minerales naturales y las sepiolitas tratadas tales como la sepiolita de grado reológico (comercializada, por ejemplo, por TOLSA, S.A., 20 Madrid, España, obtenidas a partir de sepiolita natural mediante procesos especiales de micronización en vía húmeda que sustancialmente evitan la rotura de las fibras, descritos p.ej. en las solicitudes de patente EP-A-0170299 y EP 1690830, la sepiolita con partículas de metales o de 25 óxidos metálicos (descrita en la solicitud de patente internacional PCT WO2005/035124), atapulgita mineral o tratada como la atapulgita de grado reológico (como por ejemplo la gama de productos ATTAGEL fabricada y comercializada por Engelhard Corporation, Estados Unidos, y 30 la gama MIN-U-GEL de Floridin Company), o las obtenidas tratando atapulgita con el proceso descrito en la patente EP-A-0170299.

En una realización preferida cuando se quiere aportar propiedades o características especiales al producto al que 35 se va a añadir como carga o aditivo el compuesto de arcilla

obtenible por medio del presente procedimiento, como puede ser una matriz polímerica, el silicato pseudolaminar contiene partículas metálicas, que más preferentemente son del grupo del V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Sn. También 5 preferentemente el silicato pseudolaminar puede contener partículas de óxidos, que son más preferentemente del grupo del Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Sn y Sb.

Las etapas esenciales del método de obtención del compuesto basado en arcilla pueden realizarse 10 preferentemente de manera secuencial (es decir, una tras otra, de forma consecutiva). Así, en una realización la arcilla defibrilada en la primera etapa se dispersa a continuación en el líquido solvente y, posteriormente, se añade al menos un agente modificador para modificar la 15 superficie de las microfibras individualizadas de la al menos una arcilla. En otra realización preferida, el líquido solvente contiene el al menos un agente modificador, de tal forma que la dispersión de la arcilla defibrilada con el líquido solvente y con el al menos un 20 agente modificador se realiza de manera simultánea. Después se procede a eliminar el líquido solvente tras modificar la superficie de la arcilla.

En otra realización preferida, la primera etapa de defibrilación comprende el uso de un primer agente 25 modificador como aditivo que hace las funciones de dispersante, para facilitar la dispersión de la arcilla en el líquido solvente, donde se realiza una posterior adición de otro u otros agentes modificantes. Esta realización esta especialmente indicada cuando el segundo agente modificador 30 tiene que ser disuelto en un líquido solvente orgánico de baja polaridad, con constante dieléctrica inferior a 15 y, en particular disolventes apolares apróticos del tipo de hidrocarburos alifáticos o aromáticos, en el que las microfibras individualizadas de la sepiolita no se 35 dispersan fácilmente por su carácter hidrofílico.

La primera etapa de preparación y tratamiento de la arcilla, llamada de individualización o defibrilación, consiste preferentemente en tratamientos mecánicos, como por ejemplo de dispersión de la arcilla en agua empleando 5 sistemas de dispersión a alta cizalla o turbomezcladoras; tratamientos químicos, como es el empleo de uno o más dispersantes, o ambos tipos de tratamientos. Se entiende por sistemas de dispersión de alta cizalla aquellos capaces de aplicar un elevado esfuerzo de cizalla sobre los haces 10 de microfibras de la arcilla, suficiente para liberar y, por tanto, individualizar las microfibras de los haces sin romperlos. Sistemas adecuados de dispersión de alta cizalla son molinos de impacto de alta velocidad de giro o molinos coloidales con estator-rotor, capaces de alcanzar al menos 15 una velocidad periférica en el rotor de 15 m/s. En estos sistemas los haces de microfibras están sometidos a un esfuerzo de cizalla o de corte suficiente para producir la defibrilación. Sistemas alternativos son mezcladores intensivos, mezcladores en doble zeta o turbomezcladores 20 con rotores en forma de arado que pueden mezclar y amasar una masa de arcilla y agua con una alta concentración de arcilla, al menos del 20%, de forma que a velocidades periféricas no muy altas (5 m/s a 15 m/s) se genera una alta fricción entre partículas que produce un esfuerzo 25 tangencial o de corte suficiente para defibrilar los haces de microfibras.

Respecto a los métodos mecánicos, la defibrilación comprende preferentemente a) dispersar el silicato pseudolaminar en agua; y b) moler en húmedo la dispersión. 30 Cuando esta etapa de defibrilación se lleva a cabo con molinos de impacto y equipos de dispersión de alta cizalla, preferiblemente capaces de desarrollar velocidades periféricas de entre 15 m/s y 120 m/s, y más preferiblemente entre 60 m/s y 100 m/s, para defibrilar la 35 al menos una arcilla del silicato y conseguir un tamaño de

partícula adecuado, el silicato se puede dispersar a una concentración comprendida entre 0,5% y 20% incluidos ambos límites, más preferentemente entre 1% y 10% incluidos ambos límites; estos porcentajes están referidos a peso respecto 5 al peso total de la mezcla en agua. Cuando se emplea para la molienda una mezcladora intensiva de alta cizalla o turbomezcladora, como son por ejemplo las mezcladoras en doble zeta o mezcladoras con rotores en forma de arado, el silicato se dispersa a una concentración comprendida entre 10 20% y 45%, incluidos ambos límites, en peso sobre peso de la mezcla en agua. El tiempo de mezcla en mezcladora intensiva puede variar entre 5 minutos y 60 minutos incluidos ambos límites, y preferentemente entre 10 minutos y 30 minutos incluidos ambos límites. En esta realización 15 en la que la etapa de defibrilación se realiza mediante mezclado intensivo se puede combinar con un tratamiento químico, adicionando al menos un agente dispersante como los que se describen a continuación. Como se ha dicho, en una variante de la etapa de preparación y defibrilación de 20 la al menos una arcilla se pueden añadir uno o varios agentes dispersantes para mejorar el proceso de dispersión de la misma. Dicho o dichos dispersantes pueden adicionarse en un porcentaje comprendido entre 0,1% y 7% incluidos ambos límites, y más preferentemente entre 0,3% y 5% en 25 peso respecto al peso de arcilla. Agentes dispersantes en esta etapa preferiblemente adecuados, aparte de los agentes modificantes que se emplean en el proceso como se ha comentado anteriormente y que se describen más adelante, son polielectrolitos inorgánicos que se adsorben sobre la 30 superficie de la arcilla y produce la repulsión electrostática de las partículas. Ejemplos de polielectrolitos inorgánicos son las sales alcalinas de ácidos polifosfóricos, por ejemplo sales alcalinas de ácidos pirofosfórico, tripolifosfórico y hexametafosfórico. 35 Otros dispersantes pueden ser derivados fosfónicos y

fosfínicos, como los ácidos difosfónicos y sus sales. También pueden utilizarse como agentes dispersantes la adición de bases como el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el hidróxido amónico o el carbonato sódico en 5 cantidad necesaria para incrementar el pH de la dispersión de la arcilla por encima de pH 9, y preferiblemente por encima de pH 9,5.

La arcilla se defibrila preferiblemente hasta conseguir un tamaño de partícula medio inferior a 150 10 micras, más preferentemente todavía inferior a 44 micras, y en el caso más preferido inferior a 15 micras, determinado por difracción láser.

Antes de la propia etapa de defibrilación, el método puede comprender una etapa previa de preparación de la al 15 menos una arcilla, que comprende preferentemente moler el silicato pseudolaminar, que también preferentemente tiene en este caso una humedad inferior al 40%; más preferentemente, se muele hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 10 mm, y más preferentemente todavía 20 hasta un tamaño de partícula inferior a 5 mm, antes de proceder a la defibrilación.

Tras la defibrilación y antes de someter la al menos una arcilla defibrilada a dispersión en un líquido solvante, ésta se puede someter a etapas de secado y 25 molienda, que pueden ser secuenciales o simultáneas. Más preferiblemente, la arcilla defibrilada antes de dispersarse en el líquido solvante puede someterse a un proceso de clasificación, por ejemplo con hidrociclos, para separar la fracción de arcilla más gruesa que 30 corresponde a agregados de microfibras no totalmente individualizadas. La arcilla defibrilada obtenida tras la etapa de clasificación, que se encuentra en forma de suspensión (con el agua de mezcla inicial) puede someterse a un proceso posterior de separación sólido/líquido, por 35 ejemplo mediante filtración, seguido de una etapa de secado

para eliminar el agua residual, y posterior desaglomeración por molienda de una torta de filtración seca que se forma para obtener un producto en polvo que constituye la arcilla individualizada o defibrilada. En lugar de procesos de 5 filtración, secado y molienda como los expuestos, se puede utilizar directamente una etapa de secado y molienda simultánea utilizando equipos especiales como por ejemplo, y sin limitarse a ellos, molinos tipo "flash-dryers", donde se introduce aire o gases calientes en la cámara de 10 molienda para secar el producto al mismo tiempo que se muele o desaglomera.

Para hacer más reactiva la superficie de la arcilla, puede ser necesario realizar un tratamiento químico o térmico de la misma, tras la etapa de individualización o 15 defibrilación y previo a la dispersión y a la modificación orgánica. Tratamientos químicos típicos son el tratamiento ácido de la arcilla para lixiviatar parcialmente la red del silicato de la sepiolita y atapulgita con el fin de aumentar los grupos silanoles de la superficie sobre los 20 que, por ejemplo, se pueden injertar modificantes orgánicos, como los silanos, capaces de formar un enlace covalente. En este caso, se pueden utilizar ácidos minerales como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, o combinaciones de estos ácidos. 25 El tratamiento ácido se realiza preferentemente en la misma primera etapa de defibrilación o individualización de la sepiolita en agua a alta cizalla, antes de la dispersión de la arcilla defibrilada en el líquido o solvente y de la adición del modificador orgánico. La cantidad de ácido 30 utilizada, y el tiempo de tratamiento ácido, serán los adecuados para producir la lixiviación de los cationes Magnesio y Aluminio situados en la capa octaédrica de estas arcillas en un porcentaje entre el 0,1% y el 20%, incluidos ambos límites, del contenido inicial, y preferentemente 35 entre el 1% y el 5% incluidos ambos límites.

Otro tipo de tratamiento de la arcilla que puede realizarse de manera adicional a las etapas esenciales del proceso tras la etapa de individualización o defibrilación y previo a la dispersión y a la modificación orgánica, es 5 el tratamiento térmico de la arcilla con el fin de eliminar, por ejemplo, el agua adsorbida o el agua de cristalización de estos silicatos pseudolaminares y facilitar la adsorción o reacción del agente modificador orgánico. El tratamiento térmico se realiza a temperaturas 10 comprendidas entre los 100°C y 600°C incluidos ambos límites, y preferentemente entre los 100°C y 350°C incluidos ambos límites.

En cuanto a la etapa de dispersión de la arcilla defibrilada en un líquido solvente, se puede utilizar 15 cualquiera de los productos obtenidos en la etapa de preparación y defibrilación en cualquiera de sus variantes antes descritas, así como productos de sepiolita y atapulgita previamente tratados para obtener productos de grado reológico más fácilmente dispersables en agua, como 20 los descritos en las solicitudes de patente EP 0170299 y EP 1690830. Estos productos se dispersan en líquidos solventes inorgánicos, como el agua, u orgánicos de alta polaridad, con una constante dieléctrica mayor de 15, en especial 25 disolventes polares próticos, utilizando equipos de dispersión. Preferentemente la relación sólido/líquido, es decir arcilla/líquido solvente, puede variar entre 1:99 y 30:70 incluidos ambos límites. Más preferiblemente, dicha relación está comprendida entre 4:96 y 50:50, dependiendo 30 del agente modificador utilizado. La dosificación de agente modificador respecto a 100 partes en peso de arcilla en base seca, expresado en milímoles, varía preferiblemente entre 0,1 milímoles y 1,000 milímoles, más preferiblemente entre 1 milimol y 100 milímoles de agente modificador por 100 g de arcilla, y más preferiblemente todavía entre 2 35 milímoles y 50 milímoles de agente modificador por 100 g de

arcilla inicial. La composición en partes en peso varía en función del peso molecular del agente modificador, pero habitualmente, el grado de modificación final de la arcilla modificada se encuentra entre 0,1 g y 30 g de agente 5 modificador, incluidos ambos límites, por cada 100 g de arcilla. Más preferentemente, estaría entre 1 g y 20 g, incluidos ambos límites, por cada 100 g de arcilla. El líquido inorgánico donde se dispersa la arcilla defibrilada para su modificación es con preferencia el agua, de forma 10 que se obtenga un gel acuoso estable de la arcilla. El agua es también más conveniente que los líquidos orgánicos. Los líquidos orgánicos preferidos son líquidos orgánicos de alta polaridad, con constante dieléctrica mayor de 15, y en especial disolventes polares próticos, aunque también 15 pueden utilizarse líquidos orgánicos de baja polaridad, con constante dieléctrica inferior a 15, siempre que en la etapa de obtención de la arcilla defibrilada o individualizada se adicione un primer agente modificador orgánico como dispersante que facilite posteriormente la 20 dispersión en el líquido orgánico de baja polaridad. Ejemplo de líquidos orgánicos de baja polaridad son los compuestos alifáticos o aromáticos como por ejemplo pueden ser hidrocarburos alifáticos, benceno, xileno o tolueno.

Como se ha dicho, el líquido orgánico o inorgánico 25 puede contener al menos uno de los agentes modificantes, con objeto de realizar la modificación superficial, o bien el agente modificador se añade posteriormente a la dispersión de la arcilla con el líquido solvente. La estructura de la arcilla en el gel, con las fibras separadas y estabilizadas 30 por el líquido, asegura el recubrimiento de las mismas en lugar del agregado de fibras, proporcionando un producto radicalmente distinto de los obtenidos siguiendo otros procedimientos.

Para dispersar la arcilla en el líquido solvente, 35 preferiblemente se emplean equipos de dispersión, por

ejemplo de ultrasonidos o, preferentemente, agitadores mecánicos de alta cizalla. Es preferible utilizar equipos de agitación mecánica que pueden suministrar una alta cizalla, superior a 10 m/s y preferiblemente al menos 15 5 m/s. Una velocidad periférica entre 15 y 25 m/s suele ser adecuada. El tiempo para preparar la dispersión puede variar entre 5 minutos y 30 minutos, y preferiblemente entre 10 minutos y 20 minutos para conseguir una dispersión o gel estable de la arcilla en el líquido o solvente.

10 En un caso preferido de realización del método en el que el líquido o solvente donde se desea realizar la modificación de la arcilla con el agente modificante orgánico es agua, la dispersión de arcilla individualizada o defibrilada en agua obtenida en la primera de las 15 realizaciones descritas anteriormente para la etapa de preparación y defibrilación (la molienda de defibrilación se lleva a cabo con molinos de impacto y equipos de dispersión de alta cizalla para defibrilar la arcilla y conseguir un tamaño de partícula adecuado), y que 20 preferentemente tiene un tamaño de partícula inferior a 44 micras y más preferentemente a 15 micras, constituye ya una dispersión de la arcilla adecuada para incorporar el agente modificante orgánico, ahorrando la etapa de adición de líquido solvente, y las etapas adicionales de separación 25 sólido/líquido y secado de la arcilla defibrilada antes de mezclarse con el líquido solvente, para obtener un producto en polvo. Cuando el líquido solvente es agua, el agente modificante orgánico puede añadirse bajo agitación, para permitir una distribución homogénea en la dispersión de 30 arcilla, agitándose preferiblemente durante un tiempo entre 5 minutos y 60 minutos incluidos ambos límites y más preferiblemente entre 10 minutos y 30 minutos incluidos ambos límites, a una velocidad periférica preferiblemente mayor de 10 m/s para conseguir una distribución uniforme

del modificador orgánico sobre la superficie de las microfibras de arcilla.

Estas consideraciones técnicas cuando el solvente es agua se aplican también al caso en que el líquido solvente 5 es un líquido orgánico de alta polaridad.

En caso de que el líquido o solvente donde se desee realizar la modificación superficial de la arcilla sea un líquido orgánico de baja polaridad, en este caso la arcilla individualizada o defibrilada en polvo obtenida en la etapa 10 de individualización o defibrilación, como las indicadas en cualquiera de las variantes expuestas anteriormente, tenderá a aglomerarse cuando se intente la dispersión en este medio debido a que la superficie de estas arcillas son muy hidrofílicas. Para evitar este problema, se puede 15 incorporar un primer agente modificador orgánico en la primera etapa de individualización o defibrilación en agua de la arcilla como dispersante, que compatibilice la superficie de la arcilla con el líquido o solvente orgánico de baja polaridad donde se dispersará posteriormente, y 20 haga posible la dispersión de la arcilla en este líquido o solvente orgánico de baja polaridad. Las condiciones de dispersión adecuadas son las mismas que las indicadas en el caso comentado anteriormente en el que se dispersa la arcilla defibrilada en agua (o en otro líquido o solvente 25 de alta polaridad).

En lo que concierne a la etapa de modificación de la arcilla previamente defibrilada, cuando el agente modificador se añade posteriormente a la preparación de la dispersión de arcilla-líquido solvente, dicha adición se 30 puede hacer bajo agitación para conseguir un reparto homogéneo del agente modificador en la dispersión o gel de arcilla. Aunque la velocidad de agitación en este caso no es crítica con tal de que se consiga una distribución homogénea, es recomendable el uso de condiciones de 35 dispersión a alta cizalla, como los empleados en la

preparación de la dispersión o gel de la arcilla, para asegurarse una correcta dispersión homogénea del modificador. El tiempo y la velocidad de agitación deben ser adecuados para permitir obtener una dispersión 5 homogénea y, habitualmente suele ser necesario, aunque no limitante u obligatorio, agitar durante un tiempo entre 5 minutos y 60 minutos, y más preferiblemente entre 10 minutos y 30 minutos, a una velocidad periférica de al menos 10 m/s y preferiblemente mayor de 15 m/s.

10 Alternativamente, el agente modificador puede añadirse al líquido o solvente antes de añadir la arcilla, para realizar ambas etapas a la vez, esto es la dispersión de la arcilla conjuntamente con la modificación superficial. Aunque calentar la dispersión puede incrementar la 15 velocidad de reacción para la modificación de la superficie de la arcilla, habitualmente la modificación no requiere calentar y se puede realizar a temperatura ambiente. Así mismo, en lugar de utilizar un único modificador orgánico, se puede emplear una combinación de modificantes orgánicos 20 de distinta naturales con el fin de ajustar de una forma más controlada la naturaleza de la modificación superficial de la arcilla.

En una realización preferida, cuando el compuesto de arcilla modificada se va a incorporar posteriormente a una 25 matriz polimérica, se pueden emplear como mínimo dos modificantes orgánicos, uno que compatibilice la superficie de la arcilla con la matriz polimérica, como por ejemplo un modificador de tipo sal de amonio cuaternario, y otro modificador capaz de formar un enlace covalente con la 30 superficie de la arcilla y que tenga, además, un grupo reactivo capaz de reaccionar con la matriz polimérica con el fin de mejorar la transmisión de esfuerzos de la matriz polimérica a las microfibras de arcilla.

Como se ha dicho, en lugar de utilizar un agente 35 modificador orgánico se puede emplear una combinación de

agentes modificantes orgánicos de distinta naturaleza con el fin de ajustar de una forma más controlada la naturaleza de la modificación superficial de la o las arcillas.

El al menos un agente modificador orgánico (es decir, 5 que pueden ser uno o varios) es al menos un compuesto químico con una parte o grupo funcional capaz de interaccionar y/o unirse con la superficie de la arcilla y una parte o grupo funcional organofílico, que es la que deberá ser compatible con los otros componentes que formen 10 parte de la matriz polimérica a la que se va a incorporar como aditivo o carga. La parte del compuesto modificador capaz de interaccionar con la superficie de la arcilla puede ser seleccionada dentro del grupo compuesto por: una parte polar capaz de adsorberse o formar puentes de hidrógeno 15 sobre la superficie de la arcilla, un grupo cargado positivamente capaz de intercambiarse con cationes inorgánicos en la superficie de la arcilla, y un grupo reactivo capaz de reaccionar y formar un enlace covalente con grupos en la superficie de la arcilla, como por ejemplo 20 los grupos silanoles.

En realidad, el agente (o agentes) modificador(es) es cualquier sustancia capaz de modificar la naturaleza polar de la superficie de la arcilla previamente preparada reduciendo su polaridad, o que funcionalice su superficie, 25 permitiendo, en cualquier caso, compatibilizar la al menos una arcilla utilizada como aditivo o componente de un compuesto con el resto de componentes del mismo, como por ejemplo la matriz compuesta polimérica termoplástica o termoestable objeto de interés en esta solicitud. Los 30 agentes modificantes pueden unirse a la superficie de la arcilla, dependiendo de su naturaleza química, mediante adsorción, puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas o enlace covalente.

Más específicamente, en el caso de los modificantes 35 capaces de unirse por fuerzas electrostáticas a la arcilla

el agente modificador puede ser seleccionado entre las familias de sales de amonio cuaternarias y sales de fosfonio cuaternario; en el caso de los modificantes capaces de adsorberse sobre la superficie de la arcilla, el agente 5 modificador puede ser seleccionado entre las familias de compuestos poliaminados, poliglicoles, aceites de silicona o siloxanos, polidimetilsilixanos, aminas, y poliaminas; y en el caso de los compuestos capaces de reaccionar y formar un enlace covalente con la superficie de la arcilla, el agente 10 modificador puede ser seleccionado entre las familias de los compuestos organo-metálicos, como organo-silanos, organo-titanatos y organo-circonatos, y cualquier combinación de los anteriores.

En el caso de que el al menos un agente modificador sea 15 una sal de amonio cuaternario, entonces se selecciona preferentemente 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, o metil alquil bis-2-hidroxietil 20 amonio, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbonos, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

También preferentemente, la sal de fosfonio es seleccionada del grupo compuesto por sales de trihexil (tetradecil) fosfonio, tributil (tetradecil) fosfonio, tetrabutil fosfonio, o tetra-n-octil fosfonio.

De manera preferida, el poliglicol es seleccionado del grupo formado por polietilenglicol y polipropilenglicol.

También preferentemente, la amina es seleccionada del 30 grupo formado por dimetil alquil amina, alquil dimetil aminopropilamina, bis-2-hidroxietil alquil amina y N,N',N'-2-hidroxietil N-alquil propilen diamina, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbono, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

Preferentemente, la poliamina es seleccionada del grupo formado por alquil 1,3 propilen diamina, alquil dipropilen triamina, y alquil tripropilen tetramina, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de 5 carbono, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

En el caso de que el al menos un agente modificador sea un organosilano, se selecciona dentro del grupo compuesto por: aminoalquil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxi 10 silano, 3-aminopropil trimetoxi silano, viniltriethoxi silano, viniltrimetoxi silano, 3-metacriloxipropil trimetoxi silano, metiltrimetoxi silano, metil trietoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxi silano, tetraetoxi silano, n-octiltrimetoxi silano, n-octiltriethoxi silano, n-hexadecil 15 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, 25 ketiminopropil trietoxi silano, 3,4-epoxiciclohexyletil trimetoxi silano, y aminopropil trimetoxi silano.

En el caso de los compuestos organometálicos, como los silanos, es necesario realizar una etapa de activación por hidrólisis, que puede ser catalizada por ácidos o bases, antes de la adición del agente modificador al líquido 25 solvente para que reaccione con los grupos silanoles de la superficie de las microfibras de arcilla.

Tras la etapa de modificación orgánica de la superficie de la al menos una arcilla, la dispersión o gel de la arcilla defibrilada y ya modificada, obtenida como se 30 describe en una cualquiera de las realizaciones anteriormente comentadas, se procede a la eliminación del líquido solvente y a la desaglomeración (por ejemplo por molienda) del producto final. Dicha eliminación se puede realizar preferiblemente mediante una etapa de separación 35 sólido/líquido, por ejemplo mediante filtración, seguido de

una etapa de secado, tras lo cual se procede a la desaglomeración. Estas etapas, tanto la separación líquido/sólido como el secado y la desaglomeración final en cualquiera de las realizaciones o variantes del método 5 esencial objeto de la presente invención, pueden realizarse de forma secuencial o bien simultánea.

De forma secuencial, el secado puede realizarse, por ejemplo, con secadero de lecho fluido, seguido de desaglomeración en un molino con clasificador, dinámico o 10 estático, para obtener un producto final en polvo con un tamaño adecuado (preferiblemente inferior a 44 micras, y más preferiblemente inferior a 15 micras). También se pueden realizar las etapas de secado y desaglomeración de forma simultánea utilizando equipos especiales como molinos 15 tipo "flash-dryers", donde se introduce aire o gases calientes en la cámara de molienda para secar el producto al mismo tiempo que se desaglomera, controlando el tamaño con un clasificador adecuado, hasta un tamaño preferible inferior a 44 micras, y más preferiblemente inferior a 15 20 micras. En este proceso, el tamaño de partícula final del compuesto de la arcilla modificada en polvo no es crítica, aunque al precisarse un grado de dispersión lo más elevado posible en el producto al que vaya a incorporarse como aditivo o carga, como es una matriz polimérica, es 25 recomendable y favorable utilizar un producto de arcilla en polvo con tamaño de partícula lo más pequeño posible. De esta forma, el compuesto de silicato pseudolaminar modificado puede añadirse convenientemente en forma de polvo con un tamaño de partícula preferido inferior a 44 30 μm , y más preferentemente inferior a 15 μm .

El compuesto obtenido de arcilla con microfibras individualizadas y modificadas superficialmente por el método descrito en cualquiera de sus variantes presenta como característica fundamental que el agente modificante 35 esta homogéneamente repartido por la superficie de las

microfibras, evitando la reaglomeración de dichas microfibras tras la etapa de secado y permitiendo una mejor y más fácil incorporación a materiales poliméricos, obteniéndose una dispersión de microfibras homogéneamente 5 distribuidas en el polímero.

En los procesos convencionales de modificación, en especial con silanos, la modificación se viene efectuando en medio orgánico. De esa manera dicha modificación no tiene lugar sobre las microfibras individualizadas, sino 10 sobre la superficie externa de los agregados de arcilla, dado que la sepiolita no se dispersa correctamente en el medio orgánico por el carácter hidrofílico de sus partículas. El mismo problema ocurre cuando la reacción de modificación se realiza en agua pero sin utilizar una 15 arcilla individualizada o defibrilada que se disperse en el agua para formar un gel o suspensión estable, donde las microfibras individuales de la arcilla estén separadas exponiendo toda su superficie para interaccionar con el agente modificador. Por ello, la presente invención 20 proporciona una solución que permite modificar orgánicamente estas arcillas tanto en medio acuoso como orgánico. Así, la modificación química de las fibras en gel, particularmente en gel acuoso, produce o bien la texturización de la superficie de las fibras, o bien un 25 recubrimiento superficial de las mismas, dependiendo de la estructura química y concentración del agente modificador empleado, que impide su reaglomeración y facilita su dispersión en matrices poliméricas.

Asimismo, la presente invención permite la modificación 30 de la arcilla con uno o varios agentes modificantes mencionados con anterioridad, lo que resulta muy ventajoso. Por ejemplo, la combinación de diferentes silanos permite un recubrimiento más completo de la superficie y da como resultado una organoarcilla con un mayor margen de 35 compatibilizaciones poliméricas. De este modo, la

modificación con diversos agentes permite incrementar la hidrofobicidad resultante de las fibras, lo que eleva aún más las posibilidades de uso con distintas matrices. En particular, la modificación de la arcilla con una 5 combinación de agentes silanos con grupos funcionales de distinto tamaño, permite una modificación más completa y homogénea de las fibras de sepiolita y atapulgita debido al distinto tamaño de los silanos que recubren la superficie y que permiten que los silanos de menor tamaño cubran la áreas 10 de la superficie de estas arcillas no cubiertas dejadas tras la reacción con los silanos de mayor tamaño.

Además, a diferencia de las modificaciones orgánicas convencionales basadas en sales de amonio que se llevan a cabo en arcillas de tipo silicatos laminares, como la 15 montmorillonita, donde el agente modificador se une mediante fuerzas electrostáticas a la superficie de la arcilla para mejorar la dispersión en el polímero, el procedimiento de la presente invención permite compatibilizar la superficie de la sepiolita y/o atapulgita con grupos silanos mediante 20 enlaces covalentes lo que da lugar a una mejor interacción entre la arcilla y el polímero lo que se traduce en una transmisión más efectiva de los esfuerzos. Además, el proceso descrito permite la modificación conjunta de la 25 arcilla con agentes modificantes de distinta naturaleza como son los silanos y las sales de amonio cuaternaria dando lugar además de una mejora en la interacción arcilla/polímero, que se consigue con modificantes tipo silanos con cadenas capaces de reaccionar o interaccionar con la matriz, a una mejor y más homogénea dispersión en la 30 matriz polimérica, que se consigue habitualmente con modificantes tipo sales de amonio cuaternaria. La combinación de ambos efectos de mejora de la dispersión y la interacción arcilla-polímero da como resultado unas mejores 35 propiedades del material polimérico compuesto como, por ejemplo, las propiedades mecánicas.

Mediante las técnicas de la presente invención anteriormente descritas es posible obtener un producto basado en (que comprende) al menos una arcilla con un alto grado de individualización de sus partículas individuales o 5 microfibras y modificado orgánicamente que está preparado para ser incorporado como componente, aditivo o carga en matrices poliméricas, con el fin de obtener un material compuesto de polímero y arcilla, que mejora al menos una de las siguientes propiedades respecto a la matriz polimérica 10 no cargada: resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, resistencia térmica, estabilidad dimensional, acabado superficial, barrera a gases, barrera a líquidos, comportamiento al fuego, comportamiento antibacteriano, comportamiento antifúngico, comportamiento bacteriostático, 15 comportamiento fungistático, propiedades superparamagnéticas, propiedades ferromagnéticas, pigmentación, plasmón de superficie, conductividad eléctrica o propiedades catalíticas. Por tanto, otro objetivo de esta invención es el producto basado en (que 20 comprende) arcilla obtenible mediante el método descrito, en cualquiera de sus variantes. Dicho producto incorpora cada una de las particularidades descritas para el método. En este sentido, el grado de modificación final del compuesto de arcilla modificada expresado en milímoles de 25 modificador por 100 gramos de arcilla, varía entre 0,1 milímoles y 1000 milímoles incluidos ambos límites, preferiblemente entre 1 milímol y 100 milímoles de agente modificador por 100 g de arcilla incluidos ambos límites, y más preferiblemente entre 2 milímoles y 50 milímoles de 30 agente modificador por 100 g de arcilla incluidos ambos límites. La composición en partes en peso varía en función del peso molecular del modificador, pero habitualmente, el grado de modificación final de la arcilla modificada se encuentra entre 0,1 g y 30 g de agente modificador, 35 incluidos ambos límites, por cada 100 g de arcilla. Más

preferentemente, estaría entre 1 g y 20 g, incluidos ambos límites, por cada 100 g de arcilla. También preferentemente el compuesto basado en arcilla se presenta en polvo, y más preferentemente presenta un tamaño de partícula inferior a 5 44 μm , siendo más preferentemente todavía inferior a 15 μm .

La presente invención se dirige también al uso del compuesto basado en arcilla antes descrito, en cualquiera de sus variantes, como aditivo o carga en matrices poliméricas, termoplásticas y termoestables, así como cualquier material 10 compuesto de matriz polimérica que comprenda dicho compuesto basado en arcilla.

Estos materiales poliméricos compuestos se caracterizan por tanto, por estar constituidos en su parte inorgánica por microfibras o fibras elementales de arcilla, con longitudes 15 de fibras características de la arcilla de partida, típicamente con un tamaño medio de 1 a 2 micras, puesto que no se rompen durante el proceso, y por ser homogéneos a escala submicrométrica.

En una realización preferida, el material compuesto 20 polimérico comprende al menos un polímero termoplástico seleccionado del grupo compuesto por PA6, PA66, PA12, PET, PPT, PBT, LDPE, LLPE, PMMA, UVLDPE, HDPE, PP, TPOs, ABS, PC, EVA, PS, PVC y cualquier combinación de los mismos. Las abreviaturas utilizadas para definir el grupo de polímeros 25 corresponden a los siguientes nombres de polímeros:

- PA6: poliamida 6
- PA66: poliamida 66
- PA12: poliamida 12
- PET: tereftalato de polietileno
- 30 - PPT: tereftalato de polipropileno
- PBT: tereftalato de polibutileno
- LDPE: polietileno de baja densidad
- LLPE: Polietileno lineal de baja densidad
- PMMA: polimetilmetacrilato
- 35 - UVLDPE: polietileno de baja densidad resistente al

ultravioleta

- HDPE: polietileno de alta densidad
- PP: polipropileno
- TPOs: poliolefinas termoplásticas
- 5 - ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno
- PC: policarbonato
- EVA: etileno acetato de vinilo
- PS: poliestireno
- PVC: cloruro de polivinilo

10 En otra realización preferida, el material compuesto polimérico comprende al menos un polímero termoestable seleccionado dentro del grupo formado por poliésteres insaturados, poliésteres saturados, resinas epoxi, bismaleimidas, poliimidas y resinas acrílicas, y cualquier 15 combinación posible de los mismos.

Finalmente, una tercera posibilidad es que la matriz polimérica del material compuesto comprenda cualquier combinación de los polímeros termoplásticos y termoestables antes enumerados.

20 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Figura 1. Microscopía electrónica de transmisión de fibras de sepiolita modificadas en medio acuoso con metiltrimetoxisilano (MTMS) a una concentración de 300 mmol de reactivo por 100 gramos de sepiolita, obtenidas en el ejemplo 1 25 mediante el procedimiento descrito en la invención.

Figura 2. Microscopía electrónica de transmisión (escala de 200 nm) de sepiolitas modificadas usando el procedimiento convencional, en tolueno (a) y agua (b), tal como se describe en los ejemplos 2 y 3, respectivamente, y una 30 sepiolita modificada siguiendo el proceso reivindicado en la presente memoria (c).

Figura 3. Esquema de modificaciones superficiales de la sepiolita con diferentes agentes modificantes en medio acuoso y en tolueno usando el procedimiento convencional (1 35 y 2) y en agua usando el procedimiento descrito en la

invención (3).

Figura 4. Transparencia de las películas de material compuesto de polipropileno y 3% y 10% de compuesto de sepiolita modificada obtenido en el ejemplo 1, en 5 comparación con películas de polipropileno sin sepiolita.

Figura 5. a) Superficie específica de sepiolitas modificadas en función de la carga de silano obtenidas en el ejemplo 6 c). b) Comportamiento agua de algunas sepiolitas modificadas con MTMS, donde se observa el 10 distinto comportamiento hidrófobo.

Figura 6. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de compuestos de sepiolita modificada en LDPE obtenidos en el ejemplo 7. En la izquierda se muestra el compuesto obtenido por mezcla con el compuesto sepiolita obtenida por 15 el procedimiento descrito en esta invención (ejemplo 1), mientras que en la derecha el compuesto obtenido por mezcla con la sepiolita modificada usando un procedimiento convencional como se describe en el ejemplo 2.

Figura 7. Módulo elástico y deformación a rotura de los 20 materiales compuestos de LDPE obtenidos en el ejemplo 7. Los puntos triangulares corresponden a los compuestos de sepiolita obtenidos en tolueno por un procedimiento convencional y los puntos circulares a los compuestos de sepiolita con las fibras individualizadas obtenidas de 25 acuerdo al procedimiento descrito en esta memoria.

Figura 8. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la zona de fractura de placas fabricadas con resina de poliéster a partir de un compuesto de sepiolita modificada con un silano (viniltrimetoxisilano-VTMO) y una sal de 30 amonio cuaternario (cloruro de bencildimetilsebohidrogenado -B2MTH), a diferentes aumentos.

Figura 9. Microscopía electrónica de barrido del compuesto de sepiolita modificada incorporada al 5% en diferentes polímeros como se indica en el ejemplo 10: a) resina de 35 poliéster, b) LDPE y c) poliestireno. d) Transparencia de

las películas preparadas en la figura 9 a, b y c, y del material compuesto obtenido a partir de un 5% de sepiolita modificada y dispersa en PMMA y PP.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

5 A continuación se describen, a modo de ejemplo y con carácter no limitante, realizaciones concretas de la invención, donde se muestra la preparación preferida de algunos de los compuestos basados en arcilla que se reivindican, y se analizan tanto sus propiedades 10 individuales como las propiedades de los materiales poliméricos compuestos a los que se incorpora como aditivo o carga, comparándose con otros materiales basados en arcilla similares pero que no se obtienen por el procedimiento objeto de interés en esta memoria.

15 **EJEMPLO 1. Preparación de compuestos basados en arcilla del grupo de los silicatos pseudolaminares (grupo de la paligroskita-sepiolita) de acuerdo con el método de la presente invención, utilizando agua y un agente modificador.**

20 Se dispersa al 4% de concentración en peso de sepiolita obtenida por el procedimiento descrito en la solicitud de patente EP 0170299 y defibrilada en agua que contiene metiltrimetoxi silano (MTMS) en una relación de 300 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita. El silano se ha 25 sometido previamente a un proceso de hidrólisis en medio ácido durante 1 hora preparando una disolución del silano en agua al 10%, con la adición de 0,2% de ácido acetico. La dispersión de arcilla con silano se agita a alta cizalla en un agitador mecánico a 12.000 rpm, con una velocidad 30 periférica de 20 m/s, durante 20 minutos. A continuación, la dispersión se filtra y el producto se seca en un horno a 100°C durante toda la noche. Tras ello, la sepiolita resultante se purifica por medio de varios ciclos de lavado en diclorometano, para eliminar el silano no injertado y 35 por último, se seca a 100°C, y se muele hasta un tamaño

inferior a 44 micras.

El producto resultante se observa al microscopio electrónico de transmisión (Figura 1). Se puede observar el recubrimiento homogéneo de la superficie de las microfibras 5 de sepiolita por el silano, que produce la nanotexturización de la superficie de las partículas de arcilla. La superficie de las fibras está cubierta de esferas condensadas de MTMS de unos 10 nanómetros de diámetro, con una buena distribución de las mismas. Esta 10 texturización reduce drásticamente el contacto superficial entre fibras, evitando la reaglomeración al secarlas, lo que facilita su dispersión cuando se incorpora a una material polimérico.

EJEMPLO 2. Preparación de compuestos basados en arcilla 15 mediante modificación en disolvente orgánico utilizando un procedimiento convencional con sepiolita no defibrilada.

Se dispersa sepiolita con un tamaño de partícula inferior a 44 micras pero no sometida a un proceso de individualización o defibrilación al 4% en tolueno 20 conteniendo 526 milímoles de metiltrimetoxisilano y 2 g de ácido p-toluensulfónico por 100 gramos de sepiolita. Se colocan en un matraz de tres bocas con agitación mecánica a una velocidad periférica de 2,5 m/s y un Dean-Stark. La mezcla se tiene a reflujo durante 2 h. Después se filtra y 25 se lava con diclorometano. Posteriormente el producto se seca a 100 °C y se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 44 micras. Se obtiene así el producto que se identifica como "MTMS-5.3-t" (Figura 2 a).

EJEMPLO 3. Preparación de compuestos basados en arcilla 30 utilizando modificación en agua utilizando un procedimiento convencional con sepiolita no defibrilada.

Se dispersa sepiolita con un tamaño de partícula inferior a 44 micras pero no sometida a un proceso de individualización o defibrilación en agua conteniendo 35 aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) en una proporción de 450

5 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero utilizando en este caso una agitación a baja cizalla, con una velocidad periférica de 5 m/s. Se obtiene así el producto que se identifica como "APTMS-4.5-w" (Figura 2 b).

Por otro lado, de forma análoga, se dispersa sepiolita con un tamaño de partícula inferior a 44 micras pero no sometida a un proceso de individualización o defibrilación en agua contenido viniltrimetoxisilano en una proporción 10 de 530 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en este ejemplo. Se obtiene así el producto que se identifica como "VTMS-5.3-t" (Figura 2 c).

EJEMPLO 4. Estudio comparativo de las características de los compuestos basados en arcilla obtenidos en los Ejemplos 2 y 3.

Con objeto de comparar los productos obtenidos de acuerdo con el ejemplos 1, usando el procedimiento de esta invención y los productos obtenido en los ejemplos 2 y 3 20 utilizando un procedimiento de modificación convencional, se ha realizado un estudio microestructural mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) como se muestra en las figuras 1 (ejemplo 1) y 2 (ejemplos 2 y 3). Se observa que ninguno de los productos de sepiolita 25 modificada por un procedimiento convencional sin una individualización de las microfibras de sepiolita consigue un recubrimiento homogéneo de la superficie, sino que por el contrario, se obtienen una distribución heterogénea del modificador con agregados de silanos y gran porcentaje de 30 fibras de sepiolita con la superficie no cubierta por el modificador (Figura 2 a y b). Por el contrario, la sepiolita defibrilada y modificada siguiendo el proceso descrito en la patente, presenta un recubrimiento homogéneo de los modificantes MTMS Y VTMS en la superficie de la 35 arcilla como se observa en las figuras 1 y 2 c),

respectivamente.

El diferente efecto que se obtiene utilizando el procedimiento de modificación de arcilla descrito en esta invención y los procedimientos convencionales se ilustran 5 en la figura 3, donde el proceso 1 y 2 corresponde a la modificación en agua o tolueno utilizando procedimientos convencionales sin defibrilación de la arcilla y el proceso 3 con el procedimiento de esta invención que produce una defibrilación de la arcilla.

10 **EJEMPLO 5. Incorporación del compuesto basado en arcilla obtenido en el Ejemplo 1 en polímero.**

El compuesto de sepiolita modificado con MTMS obtenido en el ejemplo 1 se ha dispersado en un polímero termoplástico, polipropileno (PP), empleando un mezclador interno a 190°C, 15 con una velocidad de cizalla de 40 rpm y un tiempo de residencia de 20 minutos. La cantidad de sepiolita incorporada fue de 3% y 10% en peso sobre peso de PP. Con el compuesto polimérico se prepararon películas que se muestran en la figura 4, en comparación con un film de PP 20 sin adición de sepiolita. Puede comprobarse que los películas conteniendo sepiolita presentan una elevada transparencia, a pesar del contenido relativamente elevado de adición de compuesto de sepiolita. Esto muestra una muy buena dispersión de las microfibras de sepiolita en la 25 matriz polimérica.

EJEMPLO 6. Efecto de la modificación superficial sobre la superficie específica y la hidrofobicidad de los compuestos de sepiolita.

Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se han 30 preparado distintos compuestos de sepiolita modificados con distintos silanos y empleando como líquido o solvente agua o tolueno. Los compuestos preparados se han identificado como sigue:

- MTMS-w: Sepiolita con metiltrimetoxisilano modificado en agua

- MTMS-t: Sepiolita con metiltrimetoxisilano modificado en agua
- VTMS-w: Sepiolita con viniltrimetoxisilano modificado en agua
- 5 - MTMS-t: Sepiolita con viniltrimetoxisilano modificado en tolueno
- APTMS-w: Sepiolita con aminopropiltrimetoxisilano modificado en agua

Las cantidades de silano empleadas en la modificación han variado entre 200 y 2.000 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita. En la figura 5 se muestra la evolución de la superficie específica BET, N_2 de la sepiolita modificada en función de la cantidad de silano depositado sobre la superficie. Puede observarse que el recubrimiento con silano produce una disminución de la superficie específica que varía en función del medio de reacción, de la cantidad de silano y de la naturaleza química del silano. Este diferente recubrimiento de la superficie, y la diferente naturaleza del silano, da como resultado compuestos de sepiolita con distintas características hidrófobas, como se puede comprobar al dispersar estos compuestos en agua (Figura 5). Los compuestos con menor recubrimiento (preparación 1, Figura 5 b)) y una superficie específica alta, mayor de 200 m^2/g muestran aún un comportamiento hidrofílico. Los compuestos (preparaciones 2 y 3) con una alto grado de recubrimiento y una superficie específica baja (inferior a 100 m^2/g) muestran por el contrario un comportamiento muy hidrófobo.

El control del carácter hidrófobo de estos compuestos de arcilla es importante para su posterior incorporación en compuestos poliméricos.

EJEMPLO 7. Comparación de materiales compuestos de polietileno de baja densidad (LDPE) y compuestos de arcilla modificada obtenidos según el procedimiento descrito en la invención y un procedimiento convencional.

Se ha comparado la dispersión y propiedades mecánicas de compuestos a base de polietileno de baja densidad (LDPE) y compuestos de sepiolita preparadas por procedimiento tradicional usando tolueno como medio de reacción y por el 5 procedimiento objeto de la invención usando una dispersión previa en agua.

Siguiendo el método propuesto en la invención, de acuerdo con el ejemplo 1 se obtiene un compuesto de sepiolita modificada con metiltrimetoxi silano. Esta 10 sepiolita se dispersa al 5% en peso en un polietileno de baja densidad, en una sola etapa de mezclado utilizando una miniextrusora. Por otro lado, se prepara una sepiolita modificada con metiltrimetoxisilano preparada en tolueno mediante un procedimiento convencional, tal como se 15 describe en el ejemplo 2. Esta sepiolita modificada por un procedimiento convencional se dispersa al 5% en peso en un polietileno de baja densidad utilizando una miniextrusora. En este caso, debido a la menor individualización y 20 defibrilación de la sepiolita utilizada, es necesario realizar dos etapas de dispersión en el polietileno de baja densidad. Los compuestos obtenidos se observan en el microscopio electrónico de transmisión (Figura 6). Se aprecia claramente que el compuesto de LDPE obtenido con sepiolita modificada obtenido utilizando el procedimiento 25 de esta invención muestra una buena dispersión de las microfibras de sepiolita homogéneamente distribuida en la matriz de LDPE, además las fibras de sepiolita mantienen una alta relación longitud/diámetro. Por el contrario, el compuesto obtenido con la sepiolita obtenida por un 30 procedimiento convencional, y que ha requerido dos etapas de dispersión en el LDPE para obtener una dispersión homogénea en el LDPE, muestra que las fibras de sepiolita presentan una relación longitud/diámetro muy pequeña debido a la rotura de las fibras que se produce al intentar 35 mezclar agregados de sepiolita obtenidos en tolueno usando

el procedimiento convencional que no permite obtener una individualización o defibrilación de la sepiolita.

En cuanto a las propiedades mecánicas, los compuestos preparados a partir de fibras individualizadas de sepiolita modificada orgánicamente, usando el método objeto de la presente invención, y los preparados a partir de agregados de sepiolita modificada orgánicamente obtenidos usando tolueno como medio de reacción, muestran propiedades mecánicas diferentes, como se muestra en la Figura 7. El 10 incremento en el módulo elástico a igualdad de contenido de sepiolita es muy superior en el caso de la sepiolita modificada orgánicamente obtenida a partir de una sepiolita con fibras individualizadas de acuerdo al procedimiento objeto de esta patente que en el caso de la sepiolita 15 modificada orgánicamente obtenida en tolueno por un procedimiento convencional.

EJEMPLO 8. Efecto de la forma de preparación de compuestos de sepiolita modificada con aminoalquilsilano de acuerdo a la invención, en comparación con el procedimiento convencional, sobre las propiedades de poliamida-6 cuando se añaden como aditivo.

Se dispersa sepiolita con un tamaño de partícula inferior a 44 micras pero no sometida a un proceso de individualización o defibrilación en agua conteniendo 25 aminoalquiltrimetoxisilano en una proporción de 3 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3, para obtener un compuesto de sepiolita modificada según el procedimiento convencional. El compuesto obtenido se identifica como Sep 30 1-a.

Por otro lado, se dispersa sepiolita defibrilada e individualizada obtenida según se describe en la solicitud de patente EP 0170299 en agua al 4% donde se ha dispersado previamente aminoalquiltrimetoxisilano en una proporción de 35 3 mmoles de silano por 100 gramos de sepiolita, utilizando

el procedimiento descrito en el ejemplo 1, para obtener un compuesto de sepiolita modificada por el procedimiento descrito en esta patente dispersando la sepiolita en una solución del silano. Se obtiene así el compuesto de 5 sepiolita que se identifica como Sep 1-b.

Por otro lado se prepara otro compuesto obtenido dispersando sepiolita defibrilada e individualizada obtenida según se describe en la solicitud de patente EP 0170299 en agua al 6% utilizando un agitador mecánico a 10 12.000 rpm, con una velocidad periférica de 20 m/s, durante 10 minutos. A continuación, se añade una disolución acuosa de aminoalquilsilano en agua de forma que la concentración de sepiolita en la dispersión final es del 4% y la cantidad de silano es de 3 mmoles de silano por 100 gramos de 15 sepiolita. Esta dispersión se agita utilizando un agitador mecánico a 12.000 rpm, con una velocidad periférica de 20 m/s, durante otros 10 minutos. Finalmente, la dispersión se filtra, se seca a 100°C y se muele hasta un tamaño inferior a 44 micras. Es decir en este caso la sepiolita se dispersa 20 previamente en agua a alta cizalla antes de adicionar el agente modificador. Se obtiene así el compuesto de sepiolita que se identifica como Sep 1-c.

Los compuestos Sep 1-a, Sep 1-b y Sep 1-c se adicionan al 10% de concentración en poliamida 6 (PA-6) y se mezclan 25 en el polímero fundido a 250°C utilizando una extrusora de doble husillo. Con los materiales compuestos en PA-6 obtenido con cada compuesto de sepiolita se determinan las propiedades mecánicas según las normas UNE-EN-ISO 527 y la temperatura de flexión bajo carga (HDT) según norma UNE-EN-30 ISO 75. En la Tabla 2 se resumen los resultados de modulo de Young y HDT obtenido con cada material compuesto en comparación frente a la PA-6 no aditivada con sepiolita. Como puede comprobarse los mayores incrementos de módulo y 35 valores de HDT se obtienen con el compuesto de sepiolita obtenido de acuerdo al procedimiento de la presente

invención. Además el compuesto Sep 1-c obtenido haciendo una dispersión previa a alta cizalla de la sepiolita defibrilada en agua antes de la adición del agente modificador permite obtener mejores resultados que los 5 obtenidos con el compuesto Sep 1-b preparado dispersando directamente la sepiolita en agua conteniendo en silano. Ambos compuestos, obtenidos a partir de una sepiolita defibrilada permiten obtener mejores resultados que los obtenidos con una sepiolita convencional no defibrilada.

10

Tabla 2. Caracterización de los materiales compuestos de PA-6 con 10% de compuestos de sepiolita obtenida por modificación con aminoalquilsilano según un procedimiento convencional (Sep 1-a) y por el procedimiento descrito en 15 esta invención (Sep 1-b y Sep 1-c) obtenidos en el ejemplo 10.

Compuesto	Modulo Young (MPa)	Incremento Modulo de Young (%)	HDT (°C)	Incremento HDT (%)
PA-6	2.730	-	64	-
PA-6+Sep 1-a	5.890	115	125	95
PA-6+Sep 1-b	6.190	127	139	116
PA-6+Sep 1-c	7.090	160	147	128

EJEMPLO 9. Efecto de la forma de preparación de compuestos de sepiolita modificada con 3-Metacriloxipropil trimetoxisilano de acuerdo a la invención, en comparación con el procedimiento convencional, sobre las propiedades de poliamida-6 cuando se añaden como aditivo.

Se preparan tres compuestos de sepiolita modificada con silano según se describe en el ejemplo 8, con la única variación de que en este caso se utiliza como silano el 3-Metacriloxipropil trimetoxisilano, y se utiliza una cantidad de silano de 8 mmoles por 100 gramos de sepiolita.

Se obtienen así los siguientes compuestos:

Sep 2-a: Obtenido de acuerdo a un procedimiento convencional utilizando sepiolita no defibrilada

5 Sep 2-b: Obtenida a partir de una sepiolita defibrilada según un procedimiento descrito en la presente invención, donde la sepiolita se dispersa a alta cizalla en la disolución de silano

10 Sep 2-c: Obtenida a partir de una sepiolita defibrilada según un procedimiento descrito en la presente invención, donde la sepiolita se dispersa previamente a alta cizalla en agua y posteriormente se adiciona la disolución de silano

Como en el ejemplo 8, estos tres compuestos se adicionan al 10% de concentración en poliamida 6 (PA-6) y 15 se mezclan en el polímero fundido a 250°C utilizando una extrusora de doble husillo. Los materiales compuestos en PA-6 se caracterizan como se indica en el ejemplo 10. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3. Se comprueba que como en el caso del ejemplo 10, los mayores incrementos 20 de módulo y valores de HDT se obtienen con el compuesto de sepiolita obtenido de acuerdo al procedimiento de la presente invención. Además el compuesto Sep 2-c obtenido haciendo una dispersión previa a alta cizalla de la sepiolita defibrilada en agua antes de la adición del 25 agente modificador permite obtener mejores resultados que los obtenidos con el compuesto Sep 2-b preparado dispersando directamente la sepiolita en agua conteniendo en silano. Ambos compuestos, obtenidos a partir de una sepiolita defibrilada permite obtener mejores resultados 30 que los obtenidos con una sepiolita convencional no defibrilada.

Tabla 3. Caracterización de los materiales compuestos de PA-6 con 10% de compuestos de sepiolita obtenida por 35 modificación con 3-Metacriloxipropil trimetoxisilano según

un procedimiento convencional (Sep 2-a) y por el procedimiento descrito en esta invención (Sep 2-b y Sep 2-c) obtenidos en el ejemplo 8.

Compuesto	Modulo Young (MPa)	Incremento Modulo de Young (%)	HDT (°C)	Incremento HDT (%)
PA-6	2.730	-	64	-
PA-6+Sep 2-a	5.330	95	128	98
PA-6+Sep 2-b	5.860	115	131	103
PA-6+Sep 2-c	6.500	138	147	128

5 **EJEMPLO 10. Preparación de materiales compuestos basados en sepiolita modificada obtenida de acuerdo a la invención y diferentes polímeros.**

La sepiolita individualizada y modificada con metiltrimetoxisilano preparada de acuerdo con el ejemplo 1 10 se dispersa al 5% de concentración en diferentes polímeros: resina de poliéster, resina epoxi, polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE), poliestireno (PS) y polimetilmetacrilato (PMMA). Este conjunto de polímeros incluye materiales termoplásticos procesados por fundición 15 (PMMA) y extrusión (LDPE y PS), y termoestables curados (poliéster y resina epoxi), es decir, todos obtenidos mediante procesos industriales convencionales. En la Figura 9 a-c se muestran fotos de microscopía electrónica de barrido de los compuestos obtenidos en resina de poliéster, LDPE y poliestireno donde puede observarse la óptima dispersión de la arcilla modificada en estos polímeros. Como puede observarse, no existen grandes agregados micrométricos sino fibras aisladas. En la figura 20 9 d, se muestran películas gruesas (55 - 140 μm) de los compuestos de sepiolita en poliestireno, PP, LDPE y PMMA donde se comprueba que estos materiales exhiben una transparencia alta, lo que muestra la buena dispersión de 25

la sepiolita en las distintas matrices poliméricas

EJEMPLO 11. Preparación de un compuesto de sepiolita modificada con una sal de amonio cuaternaria y silano.

Se dispersa al 45% de concentración en peso de 5 sepiolita obtenida por el procedimiento descrito en la solicitud de patente EP 017299 y defibrilada en agua en un turbomezclador intensivo con una velocidad periférica de 11 m/s, durante 10 minutos. Posteriormente, se añade viniltrimetoxisilano previamente hidrolizado en una 10 relación de 3,4 mmoles por 100 gramos de sepiolita y se mezcla durante 10 minutos en la turbomezcladora. Posteriormente se añade cloruro de bencil dimetil sebo hidrogenado amonio en una relación de 30 mmoles por 100 gramos de sepiolita y se agita durante otros 10 minutos. La 15 mezcla se seca a 150°C, y posteriormente se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 45 micras. A continuación el compuesto de sepiolita modificada obtenido se dispersa al 15% de concentración en estireno utilizando un agitador de alta cizalla tipo Cowles durante 10 minutos a una velocidad 20 periférica de 20 m/s. La dispersión de compuesto de sepiolita en estireno obtenida se adiciona a una resina de poliéster Norsodyne M01510, suministrada por Cray Valley, en una cantidad tal que la concentración final de compuesto de sepiolita es del 4%, y se dispersa a alta cizalla en un 25 sistema de calandras con rodillos refrigerados para evitar la evaporación del estireno, usando sucesivas pasadas reduciendo la distancia entre de rodillos de 50 a 5 micras y usando una velocidad de rodillos de 350 rpm. Con la resina de poliéster aditivada con el compuesto de sepiolita 30 se fabricó un preimpregnado convencional conteniendo cargas minerales y fibra de vidrio, de forma que el porcentaje de compuesto de sepiolita en el preimpregnado final fue del 0,45%. Posteriormente el preimpregnado se proceso por SMC (Sheet Moulding Compound) para obtener placas por 35 compresión en caliente a partir del laminado. De forma

análoga se obtuvieron placas pero sin añadir compuesto de sepiolita en la resina de poliéster. Estas placas se ensayaron para determinar sus propiedades mecánicas en ensayos de flexión e impacto Charpy. Los resultados se 5 muestran en la Tabla 1. Como se observa, el laminado obtenido muestra una notable mejora de la resistencia, módulo y de tenacidad medida de acuerdo al ensayo de impacto Charpy.

10 **Tabla 1.** Caracterización mecánica mediante ensayos de flexión e impacto Charpy de las placas obtenidas a partir de la resina de poliéster y de la resina de poliéster con el compuesto de sepiolita obtenido en el ejemplo 9.

	Ensayo de flexión		Ensayo de impacto Charpy
	Resistencia (MPa)	Módulo (MPa)	
Resina Poliéster	107,8±20,8	8.639, 4±683	53,9±4,2
Resina Poliéster + 4% VTMO/B2MTH)	128,3±30,3	9.176,5±947	65,3±12,2
Incremento (%)	19	6	21

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de un compuesto que comprende un silicato pseudolaminar, que es al menos una arcilla del grupo de la paligorskita-sepiolita, caracterizado por que 5 comprende al menos las siguientes etapas:

- defibrilar en agua los haces de microfibras de la al menos una arcilla en microfibras individualizadas;
- dispersar la arcilla defibrilada en un líquido solvente orgánico o inorgánico hasta formar un gel estable de la 10 arcilla;
- añadir a la dispersión al menos un agente modificador de la superficie de la arcilla;
- eliminar el solvente de la dispersión de arcilla mediante un método de separación sólido-líquido y/o 15 secado; y
- desaglomerar el compuesto final hasta obtener un producto en polvo.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que 20 la al menos una arcilla es seleccionada dentro del grupo compuesto por sepiolita, atapulgita, una combinación de ambas, mineral de sepiolita, mineral de atapulgita y una combinación de ambos minerales.

25 3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el silicato pseudolaminar es un producto de grado reológico.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30 3, caracterizado por que el silicato pseudolaminar presenta una concentración superior al 50% de al menos una de las arcillas.

5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el silicato pseudolaminar contiene partículas metálicas.

5 **6.** Método según la reivindicación 5, caracterizado por que las partículas metálicas son del grupo del V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Sn.

10 **7.** Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el silicato pseudolaminar contiene partículas de óxidos.

15 **8.** Método según la reivindicación 7, caracterizado por que las partículas de óxidos son del grupo del Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Sn y Sb.

20 **9.** Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la dispersión de la arcilla en el líquido solvente y la adición del al menos un agente modificador se realizan simultáneamente, conteniendo dicho líquido el al menos un agente modificador.

25 **10.** Método según la reivindicación 9, caracterizado por que la defibrilación de la arcilla, su dispersión en el líquido solvente y la adición del al menos un agente modificador se realizan simultáneamente.

30 **11.** Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la eliminación del solvente y la desaglomeración del compuesto final se realizan simultáneamente.

12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la defibrilación de la arcilla en

agua se realiza por tratamiento mecánico, tratamiento químico o una combinación de ambos.

13. Método según la reivindicación 12, caracterizado por 5 que el tratamiento mecánico comprende dispersar el silicato pseudolaminar en agua y moler en húmedo la dispersión.

14. Método según la reivindicación 13, caracterizado por 10 que la molienda en húmedo de la dispersión se realiza con uno de los equipos seleccionados dentro del grupo compuesto por: molino de impacto, equipo de dispersión de alta cizalla, mezcladora intensiva de alta cizalla y turbomezcladora.

15 15. Método según la reivindicación 14, caracterizado por 15 que cuando se emplea el molino de impacto o el equipo de dispersión de alta cizalla, la arcilla se dispersa en el agua a una concentración comprendida entre 0,5% y 20%, y la molienda se realiza a una velocidad periférica comprendida 20 entre 15 m/s y 120 m/s incluidos ambos límites.

16. Método según la reivindicación 14, caracterizado por 25 que cuando se emplea la mezcladora intensiva o la turbomezcladora, la arcilla se dispersa en el agua a una concentración comprendida entre 20% y 45%, y el tiempo de molienda está comprendido entre 5 y 60 minutos, incluidos ambos límites.

17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 30 a 16, caracterizado por que el tratamiento químico se realiza con al menos un dispersante.

18. Método según la reivindicación 17, caracterizado por que el al menos un dispersante es seleccionado dentro del

grupo compuesto por: polielectrolitos inorgánicos, derivados fosfónicos, derivados fosfínicos y bases.

19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 18, caracterizado por que la al menos una arcilla se defibrila hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 15 micras.

20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 19, caracterizado por que tras la defibrilación y antes de la dispersión en el líquido solvente, la al menos una arcilla defibrilada se somete a secado y molienda.

21. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 20, caracterizado por que tras la defibrilación y antes de la dispersión en el líquido solvente, la al menos una arcilla defibrilada se somete a clasificación para separar la fracción de arcilla en agregados de las fibras individualizadas.

20
22. Método según la reivindicación 21, caracterizado por que tras la clasificación, la arcilla defibrilada se somete a una etapa de separación sólido-líquido, una etapa de secado y una etapa de molienda.

25
23. Método según la reivindicación 21, caracterizado por que tras la clasificación, la arcilla defibrilada se somete a una etapa de secado y una etapa de molienda simultáneas.

30
24. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado por que incorpora una etapa de tratamiento térmico de la arcilla antes de proceder a su modificación con el agente modificador.

25. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado por que la relación arcilla/líquido solvente en la dispersión está comprendida entre 1:99 y 70:30, incluidos ambos límites.

5

26. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado por que la relación arcilla/líquido solvente está comprendida entre 4:96 y 50:50, incluidos ambos límites.

10

27. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por que el líquido solvente inorgánico es agua.

15

28. Método según la reivindicación 27, caracterizado por que el agua de la etapa de defibrilación de la arcilla es el líquido solvente en el que se dispersa la arcilla defibrilada, de tal forma que la dispersión de arcilla y agua preparada para la defibrilación es a su vez la dispersión de arcilla defibrilada y líquido solvente tras dicha defibrilación donde se añade el agente modificador.

20

29. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por que el líquido solvente orgánico es de baja polaridad.

25

30. Método según la reivindicación 29, caracterizado por que el líquido orgánico de baja polaridad es un hidrocarburo aromático o alifático.

30

31. Método según la reivindicación 30, caracterizado por que el hidrocarburo aromático es seleccionado dentro del grupo compuesto por benceno, xileno y tolueno.

32. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 31, caracterizado por que se añade al menos uno de los agentes modificantes como dispersante en la etapa de defibrilación en agua de la al menos una arcilla.

5

33. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizado por que la dispersión se realiza mediante uno de los equipos seleccionados dentro del grupo seleccionado entre: un equipo de ultrasonidos y un equipo 10 de agitación mecánica de alta cizalla.

34. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, caracterizado por que el al menos un agente modificador es un compuesto químico o molécula con una parte que se une 15 con la superficie de la arcilla y otra parte organofílica compatible con compuestos orgánicos.

35. Método según la reivindicación 34, caracterizado por que la parte del agente modificador que se une a la superficie 20 de la arcilla es seleccionada dentro del grupo compuesto por: un grupo polar capaz de formar puentes de hidrógeno o adsorberse sobre la superficie de la arcilla, un grupo cargado positivamente capaz de intercambiarse con cationes inorgánicos en la superficie de la arcilla, y un grupo 25 reactivo capaz de reaccionar y formar un enlace covalente con grupos en la superficie de la arcilla.

36. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 34 o 35, caracterizado por que el agente modificador es 30 seleccionado dentro del grupo compuesto por sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio cuaternario, compuestos poliaminados, poliglicoles, aceites de silicona, polidimetilsilixanos, compuestos organo-metálicos, aminas y poliaminas y cualquier combinación de los mismos.

35

37. Método según la reivindicación 36, caracterizado por que el compuesto organo-metálico es seleccionado dentro del grupo compuesto por organo-silanos, organo-titanatos y organo-circonatos, y cualquier combinación de los mismos.

5

38. Método según la reivindicación 37, caracterizado por que el compuesto organo-silano es seleccionado dentro del grupo compuesto por: 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-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.

20

39. Método según la reivindicación 36, caracterizado por 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-ethylhexil amonio, y metil alquil bis-2-hidroxietil amonio, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbonos, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

30

40. Método según la reivindicación 36, caracterizado por que 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.

35

41. Método según la reivindicación 36, caracterizado por que el poliglicol es seleccionado dentro grupo compuesto por polietilenglicol y polipropilenglicol.

5 **42.** Método según la reivindicación 36, caracterizado por que la amina es seleccionada dentro del grupo formado por dimetil alquil amina, alquil dimetil aminopropilamina, bis-2-hidroxietil alquil amina, N,N',N'-2-hidroxietil N-alquil propilen diamina, y donde la cadena alquílica tiene al 10 menos 12 átomos de carbono, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

15 **43.** Método según la reivindicación 36, caracterizado por que la poliamina es seleccionada del grupo formado por alquil 1,3 propilen diamina, alquil dipropilen triamina, y alquil tripropilen tetramina, y donde la cadena alquílica tiene al menos 12 átomos de carbono, y puede ser de origen natural como sebo o sebo hidrogenado.

20 **44.** Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 43, caracterizado por que la desaglomeración se realiza por medios mecánicos.

25 **45.** Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 44, caracterizado por que el compuesto final se desaglomera hasta un tamaño de partícula inferior a 44 μm .

30 **46.** Método según la reivindicación 45, caracterizado por que el compuesto final se desaglomera hasta un tamaño de partícula medio inferior a 15 μm .

47. Compuesto obtenible de acuerdo con el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

48. Compuesto según la reivindicación 47, caracterizado por que el compuesto presenta un grado de modificación final de la arcilla comprendido entre 0,1 milimoles y 1000 milimoles de agente modificador por cada 100 g de arcilla, incluidos 5 ambos límites.

49. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 47 o 48, caracterizado por que el compuesto presenta un grado de modificación final de la arcilla comprendido entre 10 0,1 y 30 g de agente modificador por cada 100 g de arcilla, incluidos ambos límites, y un tamaño de partícula inferior a 44 μm .

50. Uso del compuesto según una cualquiera de las 15 reivindicaciones 47 a 49 como aditivo o carga en un material polimérico.

51. Uso del compuesto según la reivindicación 50 caracterizado por que el material polimérico es de baja 20 polaridad.

52. Material compuesto de matriz polimérica caracterizado por que comprende como aditivo un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 47 a 49.

53. Material compuesto de matriz polimérica según la reivindicación 52, caracterizado por que la matriz polimérica se compone de al menos un polímero termoplástico seleccionado dentro del grupo compuesto por PA6, PA66, 30 PA12, PET, PPT, PBT, LDPE, LLPE, PMMA, UVLDPE, HDPE, PP, PVC, TPOs, ABS, PC, EVA, PS y cualquier combinación de los mismos.

54. Material compuesto de matriz polimérica según la 35 reivindicación 52, caracterizado por que la matriz

polimérica se compone de al menos un polímero termoestable seleccionado dentro del grupo compuesto por poliésteres insaturados, poliésteres saturados, resinas epoxi, bismaleimidas, poliimidas, resinas acrílicas y cualquier 5 combinación de los mismos.

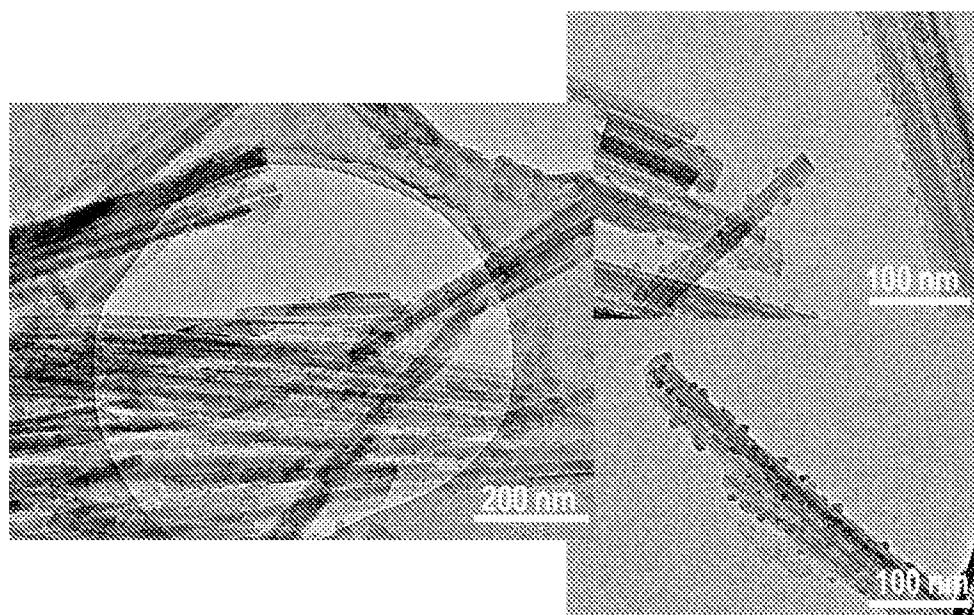


Figura 1

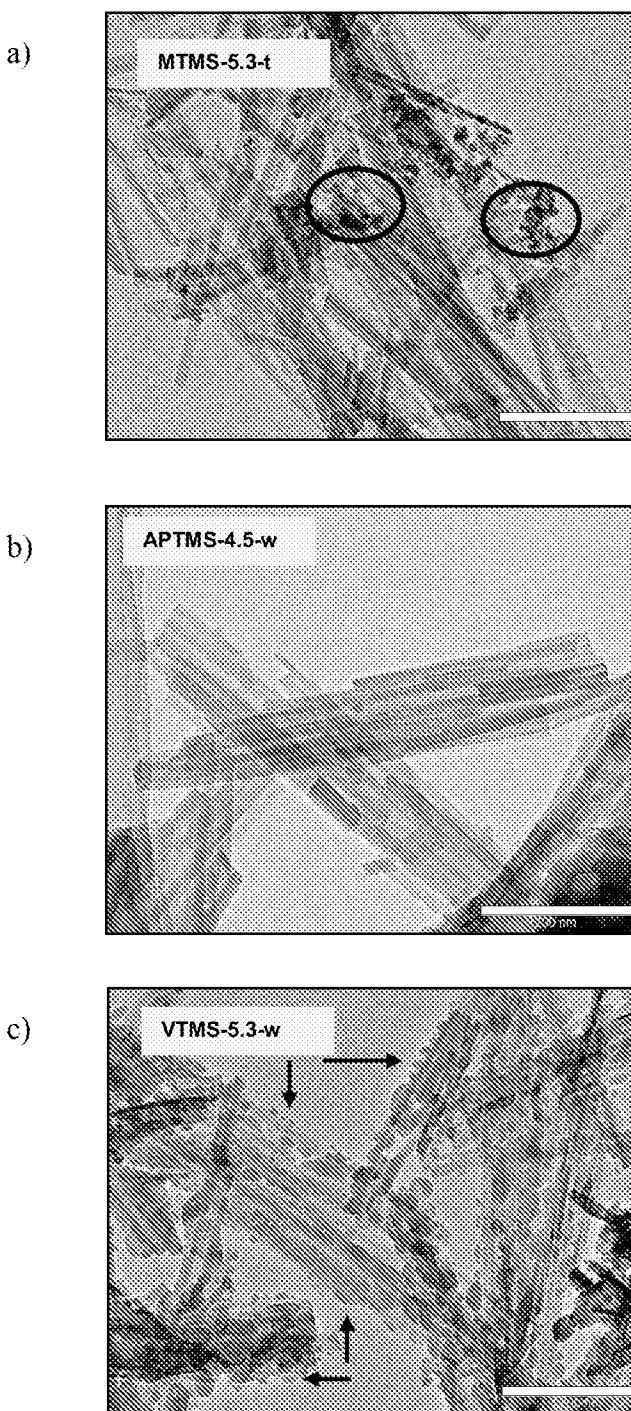


Figura 2

3/6

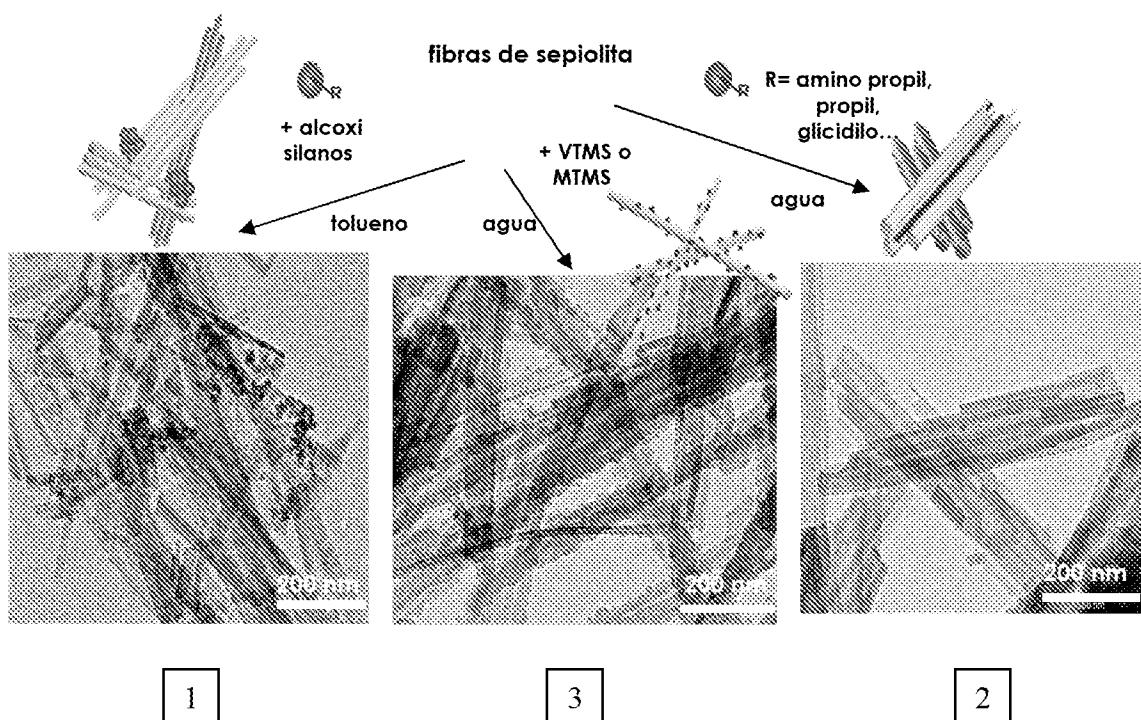


Figura 3

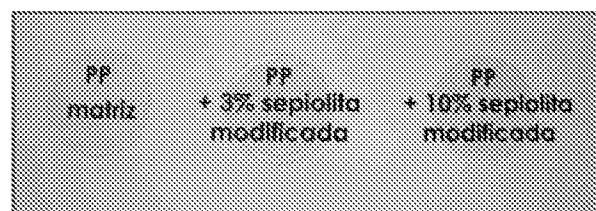


Figura 4

4/6

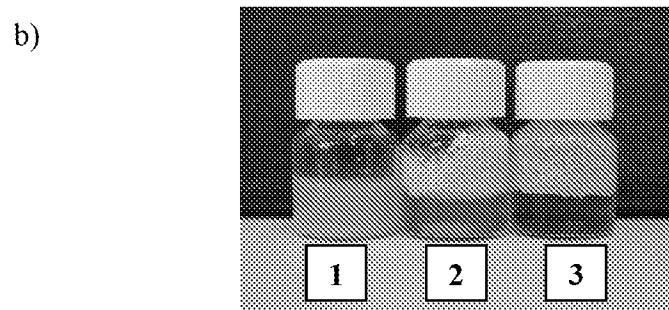
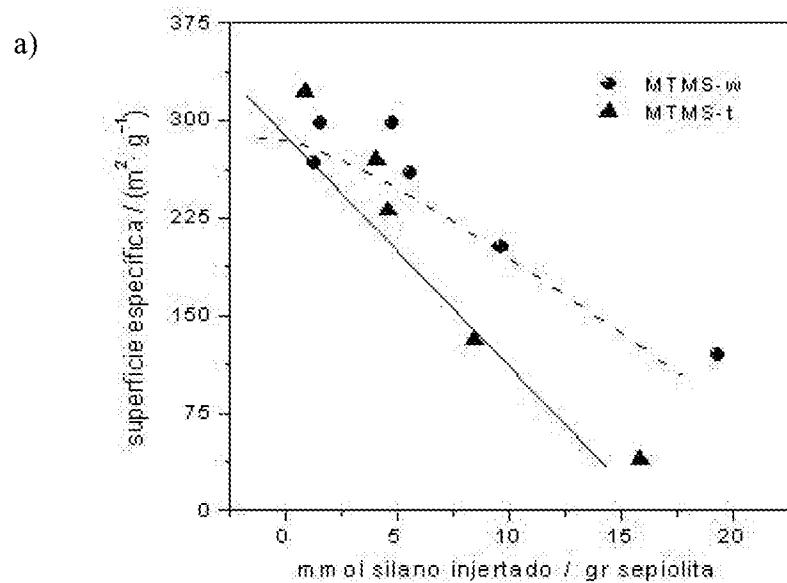


Figura 5

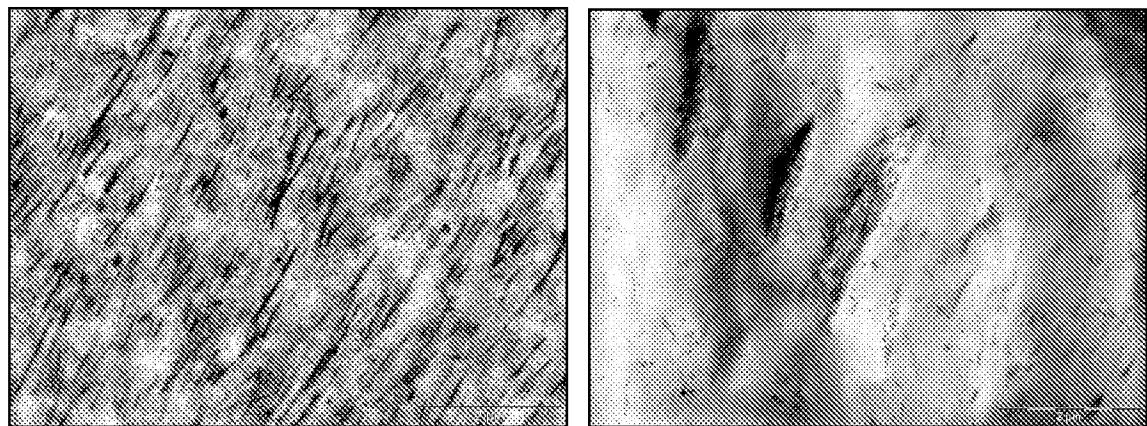


Figura 6

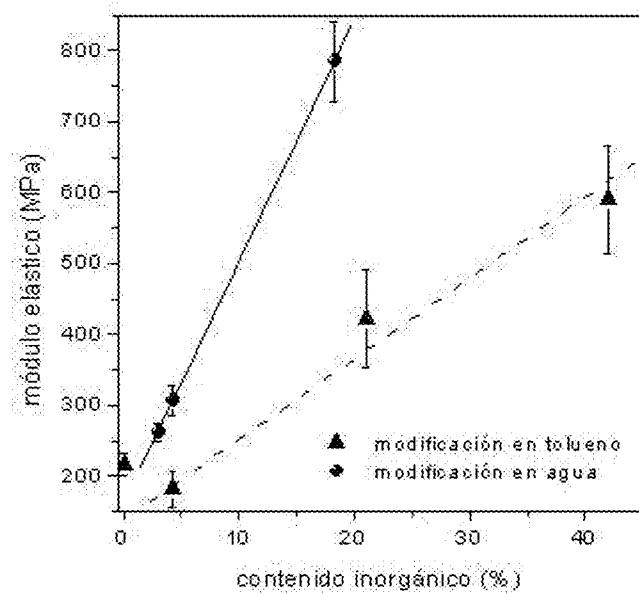


Figura 7

6/6

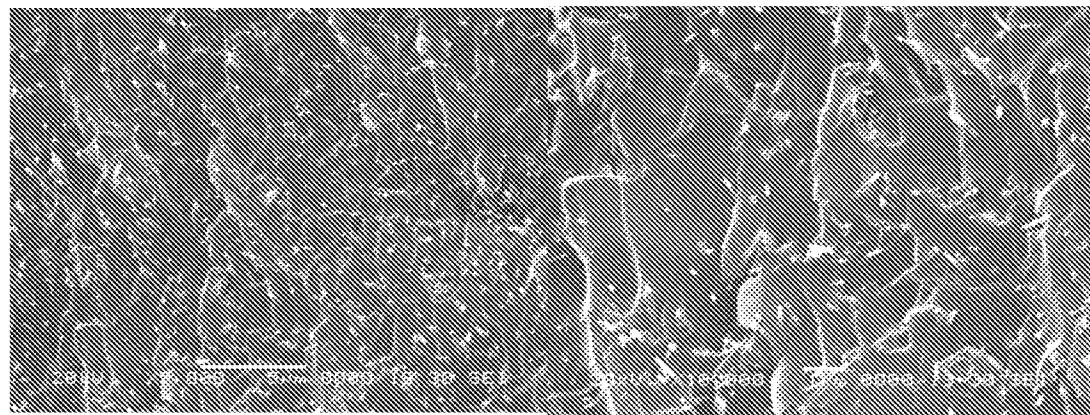


Figura 8

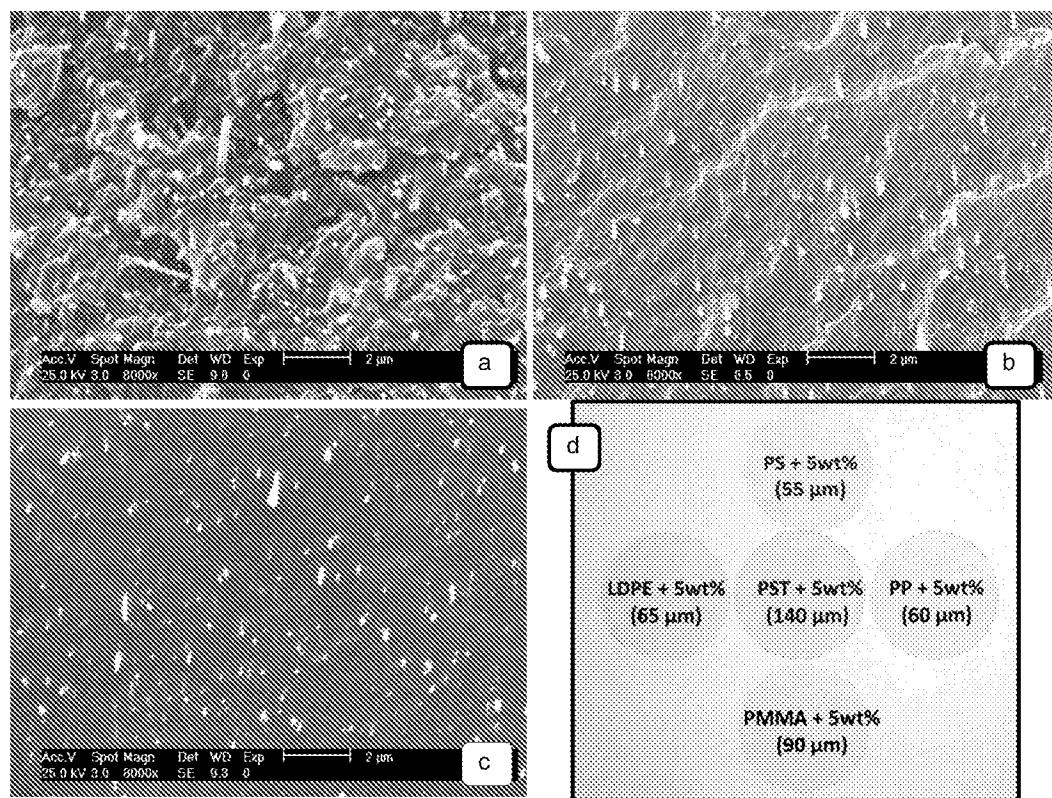


Figura 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2202483 T3 (SOUTHERN CLAY PROD INC) 01/04/2004, page 2, lines 65 - 69; page 3, lines 3 - 31; example 1.	1-4,9-14
A	CHEN HONGXIANG ET AL. "Influence of organic modificationon the structure and properties of polyurethane/sepiolitenanocomposites" Materials Science and EngineeringA 25/11/2011 Vol.528 pages 1656-1661; paragraph 2.	1-54
A	US 2010324195 A1 (WILLIAMSON) 23/12/2010, paragraphs [0023], [0025]-[0027],[0044].	1-54
A	US 2008287586 A1 (JONES ET AL) 20/11/2008, examples 1,2,6,7.	1-54

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26/03/2012

Date of mailing of the international search report
(12/04/2012)

Name and mailing address of the ISA/
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070051

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2010324195 A	23.12.2010	WO2007146390 A EP2027200 AB EP20070809553 JP2010512422 A	21.12.2007 25.02.2009 12.06.2007 22.04.2010
US2008287586 A	20.11.2008	US2008274356 A US7758961 B WO2008140652 A EP2125970 A EP20080794325	06.11.2008 20.07.2010 20.11.2008 02.12.2009 12.03.2008
ES2202483 T	01.04.2004	WO9717398 A CA2236835 AC EP0859810 AB EP19960937902 JP2000500173 A JP3461838B2 B US2002002230 A US6534570 B US6635108 B DE69629579 T	15.05.1997 15.05.1997 26.08.1998 07.11.1996 11.01.2000 27.10.2003 03.01.2002 18.03.2003 21.10.2003 24.06.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070051

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/26 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070051

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B, C08K

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2202483 T3 (SOUTHERN CLAY PROD INC) 01/04/2004, página 2, líneas 65 - 69; página 3, líneas 3 - 31; ejemplo 1.	1-4,9-14
A	CHEN HONGXIANG ET AL. "Influence of organic modificationon the structure and properties of polyurethane/sepiolitenanocomposites" Materials Science and EngineeringA 25/11/2011 Vol.528 páginas 1656-1661; apartado 2.	1-54
A	US 2010324195 A1 (WILLIAMSON) 23/12/2010, párrafos [0023], [0025]-[0027],[0044].	1-54
A	US 2008287586 A1 (JONES ET AL) 20/11/2008, ejemplos 1,2,6,7.	1-54

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

26/03/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.

12 de abril de 2012 (12/04/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la

búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070051

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2010324195 A	23.12.2010	WO2007146390 A EP2027200 AB EP20070809553 JP2010512422 A	21.12.2007 25.02.2009 12.06.2007 22.04.2010
US2008287586 A	20.11.2008	US2008274356 A US7758961 B WO2008140652 A EP2125970 A EP20080794325	06.11.2008 20.07.2010 20.11.2008 02.12.2009 12.03.2008
ES2202483 T	01.04.2004	WO9717398 A CA2236835 AC EP0859810 AB EP19960937902 JP2000500173 A JP3461838B2 B US2002002230 A US6534570 B US6635108 B DE69629579 T	15.05.1997 15.05.1997 26.08.1998 07.11.1996 11.01.2000 27.10.2003 03.01.2002 18.03.2003 21.10.2003 24.06.2004

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070051

CLASIFICACIONES DE INVENCIÓN

C01B33/26 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08K9/04 (2006.01)