



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 696**

51 Int. Cl.:  
**C08K 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726236 .8**

96 Fecha de presentación : **26.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1987095**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54 Título: **Dispersión que contiene óxido de aluminio.**

30 Prioridad: **21.02.2006 DE 10 2006 007 888**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.04.2011**

73 Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es: **Lortz, Wolfgang;**  
**Perlet, Gabriele;**  
**Will, Werner y**  
**Reitz, Sascha**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 696 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispersion que contiene óxido de aluminio.

La invención se refiere a una preparación que contiene resina de melamina que contiene una dispersión que contiene óxido de aluminio, y a un procedimiento para la producción de la misma.

- 5 La invención se refiere además a un producto endurecido por medio de la preparación.
- Se conoce cómo impartir un aspecto decorativo a superficies de muebles o suelos, y la reducción de su sensibilidad al estrés mecánico, térmico y químico mediante la aplicación de laminados. Se puede mencionar aquí, por ejemplo, la reducción de sensibilidad a rayaduras y manchas. Además, el laminado debería ser tan transparente como fuese posible.
- 10 Los laminados consisten a menudo en una o varias capas de papel que se impregnan con una resina sintética que se cura térmicamente. También, a menudo se incorporan sustancias duras en la capa superior de papel, en un intento para incrementar adicionalmente la resistencia a rayaduras y a la abrasión de los laminados. Para esto, el óxido de aluminio ha demostrado ser una sustancia dura particularmente adecuada.
- 15 En el documento WO 01/53387 se describe la producción de revestimientos curables con una textura macroscópica, partiendo de una mezcla de revestimiento que contiene una resina que se cura por irradiación, un iniciador y un ajustador de la reología, tal como, por ejemplo, partículas de óxido de aluminio de tamaño de nanoescala. Para esto, las partículas de óxido de aluminio se incorporan en la mezcla de revestimiento en forma de un polvo a una concentración de 1 a 40% en peso. Además, se puede añadir un agente de acoplamiento a la mezcla de revestimiento, con el fin de mejorar la distribución de las partículas de óxido de aluminio en la mezcla de revestimiento, y asegurar una buena unión
- 20 en el revestimiento curado. La distribución homogénea de las partículas en la mezcla de revestimiento es un problema cuando contiene concentraciones elevadas de partículas. Sin embargo, para una estabilidad mecánica elevada del revestimiento curado, es deseable una concentración de partículas de óxido de aluminio tan alta como sea posible. Además, la viscosidad se eleva con la concentración de las partículas de óxido de aluminio en la mezcla de revestimiento. En el documento WO 01/53387 se describen sin lugar a dudas concentraciones de óxido de aluminio de
- 25 hasta 40% en peso en la mezcla de revestimiento; sin embargo, a tales concentraciones elevadas, la mezcla de revestimiento es ahora casi imposible de procesar.
- El documento EP-A-1252239 describe el uso de polvos y dispersiones de óxido de aluminio para la producción de laminados. Una desventaja en los productos de óxido de aluminio descritos es su bajo contenido, por ejemplo 15% en peso en el Ejemplo 2, en preparaciones que contienen melamina y por tanto en el laminado, como resultado de lo cual las propiedades mecánicas del laminado sólo se pueden mejorar en un grado inadecuado. Una desventaja adicional es que, con el requisito de una transparencia elevada, las dispersiones a base de agua producen resultados menos buenos que las dispersiones basadas en un disolvente orgánico. Sin embargo, por razones de compatibilidad medioambiental y seguridad de las plantas, las concentraciones elevadas de disolventes no son deseables.
- 30 El fin de la invención consiste en la provisión de una preparación que contiene óxido de aluminio que hace posible mejorar las propiedades mecánicas de un laminado a base de melamina con relación al estado de la tecnología. En particular, las propiedades de procesamiento de la preparación a concentración elevada de sólidos deberían ser buenas.
- Un objetivo adicional de la invención consiste en la provisión del óxido de aluminio en una forma estable, fácilmente procesable con un contenido elevado.
- 40 El objeto de la invención es una preparación obtenible añadiendo una dispersión con agitación a una disolución acuosa de una resina de melamina o viceversa, en la que la dispersión contiene óxido de aluminio y agua y al menos un ácido hidroxicarboxílico y/o sales del mismo, en la que el óxido de aluminio
- está presente en forma de partículas primarias agregadas, con una superficie específica de BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, y tiene un diámetro medio del agregado a base de volumen en la dispersión menor que 100 nm,
- 45
- está modificado en la superficie con ácidos organofosfónicos y/o sales de los mismos, en el que
    - la superficie está completa o parcialmente modificada,
    - los ácidos organofosfónicos poseen al menos un grupo amino y/o hidroxilo,
    - y está presente en un contenido de 20 a 70% en peso, basado en el peso total de la dispersión.
- 50 Las resinas de melamina incluyen aquí las resinas de melamina no modificadas y modificadas conocidas por la persona experta. Los ejemplos de las mismas se describen en Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Vol. A2, 5ª edición, en el capítulo "Aminorresinas", páginas 115 a 141.
- La preparación según la invención contiene ventajosamente 25 a 75% en peso de resina de melamina, basado en la

cantidad total de la preparación.

Preferiblemente, la dispersión puede contener un óxido de aluminio de origen pirógeno. Aquí, pirógeno quiere decir que estos polvos de óxido de aluminio se obtienen por conversión de un material de partida adecuado en una llama.

5 Los procesos pirógenos incluyen oxidación a la llama e hidrólisis a la llama. Para la producción industrial a gran escala de óxido de aluminio, se usa principalmente la hidrólisis a la llama de cloruro de aluminio en una llama de hidrógeno/oxígeno.

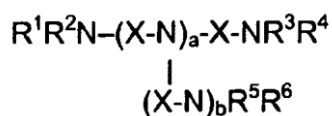
10 Como regla, las partículas de óxido de aluminio producidas de esta manera están presentes en forma de partículas primarias agregadas, en las que las partículas primarias están libres de poros y poseen grupos hidroxilo sobre su superficie. Además, el óxido de aluminio así producido tiene como su componente principal las modificaciones gamma, delta o theta o mezclas de las mencionadas anteriormente. La modificación alfa no se observa con procesos pirógenos.

Durante la conversión de cloruro de aluminio en óxido de aluminio, se forma ácido clorhídrico como subproducto, y se adhiere a las partículas de óxido de aluminio. Habitualmente, la mayor parte del ácido clorhídrico se elimina de las partículas mediante un tratamiento con vapor. En una dispersión al 4 por ciento en agua, un polvo de óxido de aluminio presenta como regla un valor de pH de 3 a 5.

15 Los polvos de óxido de aluminio adecuados posibles son: AEROXIDE® Alu C, AEROXIDE® Alu 65 y AEROXIDE® Alu 130, todo de Degussa AG, y alúmina pirolizada SpectraAl™ 100, alúmina pirolizada SpectraAl™ 51 y alúmina pirolizada SpectraAl™ 81, todas de Cabot Corp.

20 Los ácidos organofosfónicos adecuados pueden ser ácidos monohidroxifosfónicos, ácidos dihidroxifosfónicos, ácidos polihidroxifosfónicos, ácidos monoaminofosfónicos, ácidos diaminofosfónicos, ácidos poliaminofosfónicos, ácidos hidroxiaminofosfónicos, y/o sus sales.

En particular, la dispersión puede contener ácidos organofosfónicos según la fórmula general:



con

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  cada uno mutuamente de forma independiente = H o  $CH_2-PO(OH)_2$ ,

25 X = resto alquílico de  $C_1-C_{10}$  (lineal o ramificado), y

a y b cada uno mutuamente de forma independiente 0 - 2500.

30 Los ejemplos de ácidos organofosfónicos preferidos con esta estructura son ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, ácido hidroxietilendiaminotrimetilenfosfónico, ácido pentaetilen hexaaminoctametilenfosfónico, ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido dietilentriaminomonocarboxi metiltetrametilenfosfónico, y/o sales de los mismos.

Adicionalmente, los ácidos organofosfónicos presentes en la dispersión pueden tener una estructura según la fórmula general:



con

35  $R^1$  = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, o  $-PO(OH)_2$ ,

$R^2$  = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono,

$R^3$  = grupo alquilenos con 1 a 6 átomos de carbono, o

$R^1$  y  $R^3$ , junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo aromático, estando  $R^2$  ausente en este caso.

40 Los ejemplos de ácidos organofosfónicos preferidos con esta estructura son ácido 2-amino-1-fenilfosfónico, ácido 1-aminoetanodifosfónico, ácido 1-aminopropanodifosfónico y ácido aminofenilmetilendifosfónico.

Además, la dispersión puede contener ácidos organofosfónicos del grupo que comprende  $HOCH_2-CH(OH)PO(OH)_2$ ,  $(HO)_2OP-CH(OH)-PO(OH)_2$ ,  $(HO)_2OP-CH_2-CH_2-CH(OH)PO(OH)_2$  y/o  $HO_2C-CR(OH)PO(OH)_2$  con R = Me, Et, Pr o Bu.

Adicionalmente, el ácido hidroxietilaminodi(metilenfosfónico), HOCH<sub>2</sub>N[(CH<sub>2</sub>PO(OH)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, puede ser un componente de la dispersión.

El contenido del ácido organofosfónico en la dispersión no está limitado. Como regla, el contenido de ácidos organofosfónicos se adaptará al contenido de óxido de aluminio y a la superficie específica de BET del mismo. Por tanto, en una realización preferida, la dispersión según la invención tiene un contenido de ácido organofosfónico o sus sales de 0,2 a 7,5 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio, y particularmente de forma preferible 0,5 a 2,5 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio.

La dispersión puede contener además uno o varios compuestos que tienen grupos silanoles, o puede formarlos a través de la hidrólisis en la dispersión acuosa.

Estos incluyen en particular:

- organosilanos del tipo (RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R' con

R = alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, m = 1-20 y R' = -NH<sub>2</sub> o NH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>NH<sub>2</sub>, por ejemplo H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HN(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OMe)<sub>4</sub>,

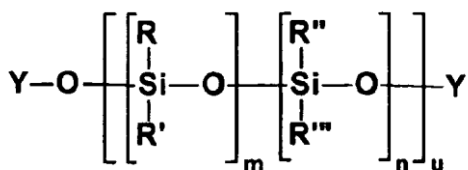
- organosilanos del tipo (RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH<sub>2</sub>

R = alquilo, tal como metilo, etilo o propilo

m = 1 - 20

- organosilanos del tipo R<sub>x</sub>(RO)<sub>y</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NH<sub>2</sub> con R = alquilo , x+y = 2, x = 1,2, y = 1,2,

- polisiloxanos o aceites de silicona del tipo:



con

R = alquilo, arilo o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

R' = alquilo, arilo o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

R'' = alquilo, arilo o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

R''' = alquilo, arilo o (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>z</sub>H<sub>2z+1</sub> con z = 1-20,

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>) o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>z</sub>H<sub>2z+1</sub>)

en los que

R' o R'' o R''' es (CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NH<sub>2</sub> y

z = 1-20,

m = 0, 1, 2, 3...∞,

n = 0, 1, 2, 3...∞,

u = 0,1,2,3...∞.

Además, también se pueden usar hidrolizados, tales como Dynasytan® HYDROSIL 1151, un hidrolizado 3-aminopropilsilánico acuoso, o Dynasytan® Hydrosil 2627, un hidrolizado amino/alquil-silánico acuoso (siloxano oligomérico funcionalizado con amino).

Preferiblemente, el contenido de compuestos que tienen grupos silanoles es 0,2 a 5 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio.

Como componente adicional, la dispersión puede contener al menos un ácido hidroxicarboxílico y/o sus sales, siendo particularmente preferidos el ácido cítrico y el ácido tartárico.

Preferiblemente, el contenido de ácidos hidroxicarboxílicos y/o sus sales es 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio.

- 5 Además, se ha encontrado ventajoso si el valor del pH de la dispersión está en un intervalo de 7 a 10. En este intervalo, la dispersión presenta una viscosidad particularmente baja y una estabilidad muy elevada. Puesto que se establece como regla un valor de pH similar para el almacenamiento de disoluciones de resinas melamínicas, no se observan efectos adversos, tales como por ejemplo precipitados, en la combinación de esta disolución con la dispersión según la invención. Para la regulación del valor del pH, se pueden usar ácidos o bases. Con las dispersiones, el ajuste del intervalo de pH mencionado anteriormente se realiza como regla con disolución de sosa cáustica, disolución de potasa cáustica, agua amoniacal o hidróxidos de tetraalquilamonio.

Se prefiere particularmente una dispersión, la cual

- así como óxido de aluminio y agua, contenga
  - al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre, y
  - al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico.

También se prefiere particularmente una dispersión, la cual contiene

- 30 a 60% en peso de óxido de aluminio producido de forma pirógena con una superficie específica de BET de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión de 40 a 90 nm,
- al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre con un contenido de 0,2 a 7,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y
- al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico, con un contenido de 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y
- agua como resto.

- 25 También se prefiere particularmente una dispersión con un valor de pH de 7 a 10, la cual contiene

- 30 a 60% en peso de óxido de aluminio producido de forma pirógena con una superficie específica de BET de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión de 40 a 90 nm,
- al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre con un contenido de 0,2 a 7,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y
- al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico, con un contenido de 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y
- agua como resto.

También se prefiere particularmente una dispersión, la cual

- así como óxido de aluminio y agua, contenga
  - al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre,
  - al menos un aminosilano, y
  - al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico.

También se prefiere particularmente una dispersión, la cual contiene

- 30 a 60% en peso de óxido de aluminio producido de forma pirógena con una superficie específica de BET de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión de 40 a 90 nm,
- al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre con un contenido de 0,2 a 7,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio,
- al menos un aminosilano con un contenido de 0,2 a 5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de

aluminio, y

- al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico, con un contenido de 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y

- agua como resto.

5 También se prefiere particularmente una dispersión con un valor de pH de 7 a 10, la cual contiene:

- 30 a 60% en peso de óxido de aluminio producido de forma pirógena con una superficie específica de BET de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión de 40 a 90 nm,

10

- al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre con un contenido de 0,2 a 7,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio,

- al menos un aminosilano con un contenido de 0,2 a 5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y

- al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico, con un contenido de 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y

15

- agua como resto.

La dispersión puede contener además sustancias duras. Sustancias duras debe entenderse que significa sustancias que tienen una dureza de Mohs de al menos 6 y tienen un diámetro medio de partículas que es mayor que el de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión. El diámetro medio de partículas de las sustancias duras es como regla 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Como sustancias duras, se pueden mencionar, por ejemplo, corindón, corindón fundido, esmeril, espinela y carburos.

20

El contenido de las sustancias duras puede ser 5 a 50% en peso, basado en la cantidad total de la dispersión.

También se prefiere particularmente una dispersión con un valor de pH de 7 a 10, la cual contiene:

25

- 30 a 60% en peso de óxido de aluminio producido de forma pirógena con una superficie específica de BET de 50 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y un diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión de 40 a 90 nm,

- al menos un ácido organofosfónico con al menos un grupo amino libre con un contenido de 0,2 a 7,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio,

- al menos un aminosilano con un contenido de 0,2 a 5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y

30

- al menos un ácido hidroxicarboxílico, en particular ácido cítrico, con un contenido de 0,1 a 5,5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio, y

- agua como resto.

Una dispersión que contiene sustancias duras se distingue por su excelente estabilidad frente a la sedimentación, con además una buena procesabilidad. Esto es posiblemente atribuible a las propiedades reológicas de una dispersión sin sustancias duras. La Figura 1 muestra la dependencia de la viscosidad de una dispersión libre de sustancias duras del Ejemplo 1 frente a la velocidad de cizallamiento. Se distingue claramente una mayor viscosidad a menores velocidades de cizallamiento. Esta mayor viscosidad disminuye la tendencia a la sedimentación de las partículas de sustancias duras pesadas. En el procesamiento posterior de la dispersión que contiene sustancias duras a mayores velocidades de cizallamiento, aquella presenta una viscosidad notablemente menor, que tiene un efecto favorable sobre la procesabilidad.

35

40

Dentro del significado de la invención, se debe entender que ácidos organofosfónicos, compuestos que tienen grupos silanoles y ácidos hidroxicarboxílicos significan compuestos que son solubles, o, en el caso de silanos, temporalmente solubles tras la hidrólisis, en la fase de la dispersión líquida.

En un procedimiento para la producción de la dispersión, en primer lugar se colocan en agua

45

- uno o varios ácidos organofosfónicos y/o sales de los mismos,

- opcionalmente uno o varios compuestos que tienen grupos silanoles o compuestos que forman estos mediante hidrólisis en la dispersión acuosa,

- opcionalmente uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos y/o sales de los mismos,
- se añade óxido de aluminio todo de una vez, en porciones o continuamente,
- y se dispersa mediante una entrada de energía de más de 1000 KJ/m<sup>3</sup>, y después
- opcionalmente se añaden una o varias sustancias que actúan como bases, hasta que se consigue un valor de pH de 7 a 10, y
- opcionalmente se añaden con agitación sustancias duras.

5

10

Las unidades de dispersión posibles adecuadas son: amasadoras planetarias, máquinas rotoras-estatoras, molinos de bolas agitadas, molino cilíndrico o una molienda de alta energía, en la que las corrientes de las partes se colocan a una presión de al menos 500 bares en un molino de alta energía, se liberan a través de una boquilla y se permite que se golpeen entre sí en un espacio de reacción lleno de gas o de líquido, y la molienda de alta energía se repite opcionalmente una o varias veces.

Además, es ventajoso si la relación en peso (óxido de aluminio + sustancias duras)/resina de melamina es 1:10 a 3:1.

15

Un objeto adicional de la invención es un producto curado que es obtenible aplicando sobre un sustrato una mezcla de la preparación según la invención y opcionalmente un ácido o un compuesto formador de ácido al tratarlo térmicamente, eliminando el agua, y curando subsiguientemente mediante tratamiento térmico.

20

Los ácidos o compuestos formadores de ácidos adecuados pueden ser ácidos sulfónicos alifáticos, sulfonatos alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, carboxilatos alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, carboxilatos aromáticos, ácidos alquilbencenosulfónicos y/o alquilbencenosulfonatos. La cantidad de ácidos o compuestos formadores de ácidos es preferiblemente 0,1 a 10% en peso, basada en la cantidad de óxido de aluminio más resina de melamina más ácidos o compuestos formadores de ácidos.

La eliminación del agua se lleva a cabo preferiblemente a 20 a 100°C, y el tratamiento térmico a 120 a 200°C durante un período de 10 segundos a 24 horas.

Un objeto adicional de la invención es el uso de la preparación según la invención o el producto curado según la invención para la producción de un laminado.

25

Ejemplos:

Procedimientos analíticos:

La viscosidad se determina con un instrumento MCR300 con un sistema de medida CC27, Parr-Physica Co., realizándose las medidas a velocidades de cizallamiento de 0,01 a 1000 s<sup>-1</sup> y 23°C. Se señalan los valores de viscosidad a 10 s<sup>-1</sup> y 100 s<sup>-1</sup>.

30

El potencial zeta y el punto isoeléctrico se determinan con un instrumento del tipo DT-1200 de la compañía Dispersion Technology Inc., mediante el procedimiento CVI. La valoración se efectúa con KOH/HNO<sub>3</sub>. Para la medida, las muestras se diluyen hasta 5% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

35

El tamaño medio de partículas d<sub>50</sub> de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión se determina mediante espectroscopía de correlación fotónica. Se usa el instrumento Zetasizer 2000 HS (Malvern Ltd., UK). Se indica el valor de la mediana ponderado en volumen a partir del análisis de los picos.

La superficie específica de BET se determina tras DIN 66131.

40

Ejemplo 1: En primer lugar se colocan 36,6 kg de agua desionizada, 2,25 kg de Cublen R 60 (que corresponde a 1,2 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio), 0,875 kg de ácido cítrico monohidratado (que corresponde a 0,9 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio) y 2,25 kg de disolución de sosa cáustica al 25 por ciento en una vasija por lotes de acero inoxidable de 100 l. Después, por medio del tubo de succión del Ystral Conti-TDS 3 (ranuras del estator: anillo de 4 mm y anillo de 1 mm, espacio de rotor/estator de aprox. 1 mm), se inducen 45 kg de AEROXIDE® Alu C (óxido de aluminio producido pirógenamente, BET 100 m<sup>2</sup>/g, componente principal: óxido de aluminio theta y delta; Degussa AG) en condiciones de cizallamiento. Después de terminar la adición del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la boquilla de inducción se cierra y la mezcla se cizalla a 3000 rpm durante otros 15 minutos. Finalmente, la predispersión se ajusta hasta un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 50 % en peso y un valor de pH de 8,0 con 0,38 kg de disolución de sosa cáustica al 25 por ciento y 2,64 kg de agua desionizada, y nuevamente se cizalla durante aprox. 5 minutos más para homogeneización. Esta predispersión se hizo pasar en dos pasadas a través del molino de alta energía Sugino Ultimaizer HJP-25050 con una presión de 2500 bares y boquillas de diamante de 0,3 mm de diámetro, y de este modo se molió posteriormente de forma intensa.

50

El diámetro medio del agregado es 52 nm (determinado con el Zetasizer 2000 HS, Malvern). El potencial zeta de la dispersión es -34 mV, con una conductividad de 0,18 S/m. La viscosidad es 82 mPas (a 100 1/s, 23°C, usando Physica

MRC 300). Incluso después de 6 meses, la dispersión no muestra signos de gelificación ni de sedimentación.

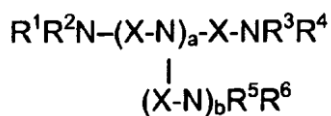
5 Ejemplo 2: Por medio de un agitador magnético, se incorporan 600 g de resina de melamina Madurit® MW 550 en polvo de INEOS Melamines GmbH en 266,7 g de agua desionizada a 50°C. Por medio de un aparato disolvente (1200 rpm), en 15 minutos se incorporan 780 g de la disolución de resina de melamina enfriada hasta la temperatura ambiente en 720 g de la dispersión del Ejemplo 1. La preparación tiene una concentración de sólidos de aprox. 60% en peso. Después de secar a 105°C, la preparación tiene un contenido de óxido de aluminio de 40% en peso y un contenido de resina de melamina de 60% en peso.

La preparación sin secar es de baja viscosidad (145 mPas a 100 s<sup>-1</sup> y 23°C, después de 24 horas). Durante al menos una semana es adecuada para el procesamiento.



## REIVINDICACIONES

1. Preparación obtenible añadiendo una dispersión con agitación a una disolución acuosa de una resina de melamina o viceversa, en la que la dispersión contiene óxido de aluminio y agua y al menos un ácido hidroxicarboxílico y/o sales del mismo, en la que el óxido de aluminio
- 5 - está presente en forma de partícula primarias agregadas, con una superficie específica de BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, y tiene un diámetro medio del agregado a base de volumen en la dispersión menor que 100 nm,
- está modificado en la superficie con ácidos organofosfónicos y/o sales de los mismos, en el que
- la superficie está completa o parcialmente modificada,
  - los ácidos organofosfónicos poseen al menos un grupo amino y/o hidroxilo,
  - y está presente en un contenido de 20 a 70% en peso, basado en el peso total de la dispersión.
- 10 2. Preparación según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido de resina de melamina en la preparación es 25 a 75% en peso, basado en la cantidad total de la preparación.
3. Preparación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la superficie específica de BET de las partículas de óxido de aluminio es 50 a 150 m<sup>2</sup>/g.
- 15 4. Preparación según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el diámetro del agregado a base de volumen de las partículas de óxido de aluminio en la dispersión es 40 a 90 nm.
5. Preparación según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el polvo de óxido de aluminio es de origen pirógeno.
6. Preparación según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los ácidos organofosfónicos tienen una estructura según la fórmula general



- 20 con
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> cada uno mutuamente de forma independiente = H o CH<sub>2</sub>-PO(OH)<sub>2</sub>,
- X = resto alquílico de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (lineal o ramificado), y
- a y b cada uno mutuamente de forma independiente 0 - 2500.

- 25 7. Preparación según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los ácidos organofosfónicos tienen una estructura según la fórmula general



- con
- R<sup>1</sup> = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, o -PO(OH)<sub>2</sub>,
- 30 R<sup>2</sup> = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono,
- R<sup>3</sup> = grupo alquilenos con 1 a 6 átomos de carbono, o
- R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup>, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo aromático, estando R<sup>2</sup> ausente en este caso.
- 35 8. Preparación según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque los ácidos organofosfónicos se seleccionan del grupo que comprende HOCH<sub>2</sub>-CH(OH)PO(OH)<sub>2</sub>, (HO)<sub>2</sub>OP-CH(OH)-PO(OH)<sub>2</sub>, (HO)<sub>2</sub>OP-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)PO(OH)<sub>2</sub> y/o HO<sub>2</sub>C-CR(OH)PO(OH)<sub>2</sub> con R = Me, Et, Pr o Bu.
9. Preparación según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el contenido de ácido organofosfónico o sales del mismo es 0,2 a 7,5 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio.
- 40 10. Preparación según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el contenido de ácidos hidroxicarboxílicos y/o sales de los mismos es 0,1 a 5,5 μmoles/m<sup>2</sup> de superficie específica del óxido de aluminio.

11. Preparación según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la dispersión contiene uno o varios compuestos que tienen grupos silanoles o formas de estos mediante hidrólisis en la dispersión acuosa.
12. Preparación según la reivindicación 11, caracterizada porque el contenido de compuestos que tienen grupos silanoles es 0,2 a 5  $\mu\text{moles}/\text{m}^2$  de superficie específica del óxido de aluminio.
- 5 13. Preparación según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque su valor de pH es 7 a 10.
14. Preparación según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque la dispersión también contiene sustancias duras.
15. Preparación según la reivindicación 14, caracterizada porque la relación en peso (óxido de aluminio + sustancias duras)/resina de melamina es 1:10 a 3:1.
- 10 16. Producto curado obtenible aplicando sobre un sustrato una mezcla de la preparación según las reivindicaciones 1 a 15 y opcionalmente un ácido o un compuesto formador de ácido al tratarlo térmicamente, eliminando el agua y curando subsiguiente mediante tratamiento térmico.
17. Uso de la preparación según la reivindicación 1 a 15 o el producto curado según la reivindicación 16 para la preparación de un laminado.

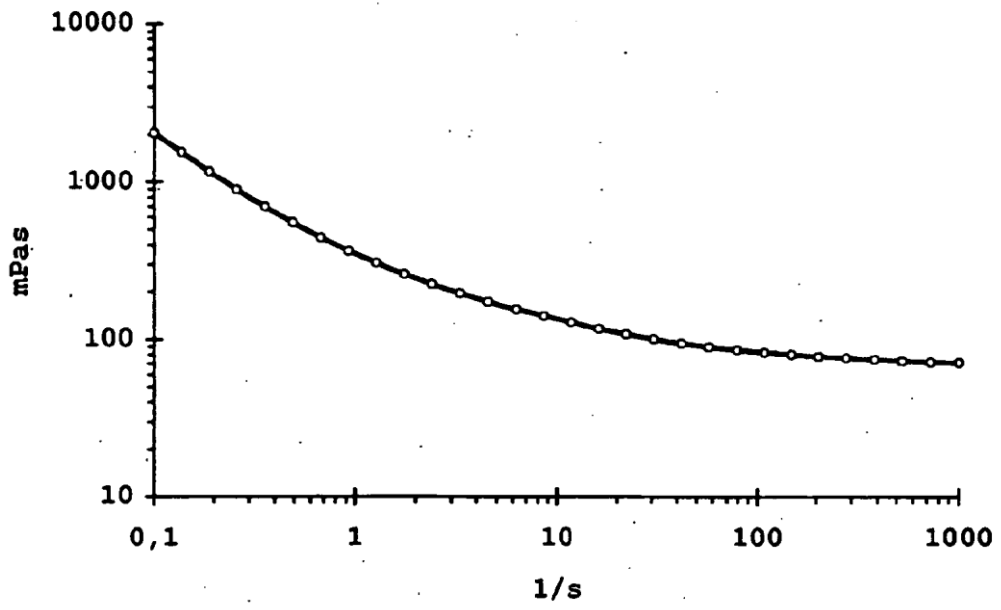


Figura 1