

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 672**

51 Int. Cl.:  
**C01B 13/36** (2006.01)  
**C01F 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06830271 .0**  
96 Fecha de presentación: **01.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1957402**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Proceso para preparación de hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente**

30 Prioridad:  
**06.12.2005 EP 05111752**  
**19.12.2005 US 751206 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.07.2012**

73 Titular/es:  
**AKZO NOBEL N.V.**  
**VELPERWEG 76**  
**6824 BM ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:  
**WINTERS, Robin;**  
**SCHOMAKER, Elwin;**  
**DE VOS, Siebe Cornelis;**  
**REEDIJK, Marianne Frederika y**  
**ZIJVELD-VAN DER WIEL, Johanna Henriëtte**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 385 672 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

Proceso para preparación de hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente.

La invención se refiere a un proceso para preparación de hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente.

5 Tales procesos son conocidos en la técnica.

WO 99/35185 describe un proceso para preparación de hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente (LDHs) donde el anión orgánico se introduce en el LDH por intercambio iónico. El intercambio iónico se lleva a cabo suspendiendo el LDH en agua, después de lo cual el pH de la suspensión se reduce a un valor inferior a 4. A continuación, los aniones orgánicos se añaden a la suspensión y el pH se ajusta a un valor que excede de 8. Este proceso es bastante complejo y produce por regla general una corriente residual que contiene sales.

10 WO 00/09599 describe la preparación de LDH que comprenden aniones orgánicos como aniones de intercalación. Estos LDHs modificados se pueden preparar de diversas maneras, haciéndose uso de las sales de iones metálicos divalentes y trivalentes, tales como las sales cloruro de magnesio y aluminio o aluminato de sodio. Los procesos descritos en WO 00/09599 describen sales que terminarán al menos parcialmente en la corriente residual, lo cual es indeseable. Debe indicarse adicionalmente que las sales utilizadas en estos procesos son relativamente caras.

En su conjunto, la economía de los procesos anteriormente descritos muestra una necesidad de procesos que sean más atractivos económicamente y más respetuosos con el medio ambiente.

Por esta razón, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso más sencillo y más respetuoso con el medio ambiente para preparación de hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente.

20 Este objeto se consigue con un proceso para preparación de un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente que tiene una distancia entre las capas individuales del hidróxido doble estratificado superior a 1,5 nm y que comprende un anión orgánico como anión de equilibrio de cargas, comprendiendo el proceso los pasos de:

(a) preparar una suspensión precursora que comprende una fuente de iones metálicos divalentes y una fuente de iones metálicos trivalentes;

25 (b) someter a tratamiento solvotérmico la suspensión precursora a fin de obtener el hidróxido doble estratificado,

en donde se añade un anión orgánico antes o durante la formación del hidróxido doble estratificado del paso (b), o después de la formación del hidróxido doble estratificado, a fin de obtener el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente, en donde la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes se muele(n) antes del paso (b), y en donde se utiliza agua como medio de suspensión, con la salvedad de que el ácido desoxicólico no es el único anión orgánico.

30 Este objeto se consigue también con un proceso para preparación de un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente que tiene una distancia entre las capas individuales del hidróxido doble estratificado superior a 1,5 nm y que comprende un anión orgánico como anión de equilibrio de cargas, comprendiendo el proceso los pasos de:

35 (a) preparar una suspensión precursora que comprende una fuente de iones metálicos divalentes y una fuente de iones metálicos trivalentes;

(b) tratar térmicamente la suspensión precursora a fin de obtener el hidróxido doble estratificado,

en donde se añade un anión orgánico antes o durante la formación del hidróxido doble estratificado del paso (b), o después de la formación del hidróxido doble estratificado, a fin de obtener el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente, en donde la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes se muele(n) antes del paso (b), y en donde se utiliza agua como medio de suspensión, con la salvedad de que en el paso (a) la fuente de iones metálicos trivalentes no se hace reaccionar con el anión orgánico a una temperatura comprendida entre 60 y 85°C durante 4 a 8 horas antes de la adición de la fuente de iones metálicos trivalentes y el paso (b) se lleva a cabo subsiguientemente a una temperatura de 90 a 95°C durante 4 a 8 horas.

45 Las fuentes de iones metálicos divalentes y la fuente de iones metálicos trivalentes utilizadas en los procesos de la presente invención no son sales de estos iones metálicos, en particular estas fuentes no son sales cloruro o perclorato de los iones metálicos divalentes y trivalentes, o si el ión metálico trivalente es aluminio, aluminatos. Debe indicarse que estas fuentes pueden disolverse parcialmente en el medio de suspensión.

50 Las fuentes de iones metálicos divalentes y trivalentes son generalmente óxidos o hidróxidos de los iones metálicos divalentes o trivalentes. Ejemplos de iones metálicos divalentes son  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Mg^{2+}$ . Ejemplos de iones metálicos trivalentes son  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , y  $Ga^{3+}$ . Se

contempla también la utilización de tres o más iones metálicos diferentes en el hidróxido doble estratificado preparado por el proceso de la invención. De estos iones metálicos se prefiere la combinación de  $Mg^{2+}$  y/o  $Zn^{2+}$  y  $Al^{3+}$ . Ejemplos de fuentes de magnesio adecuadas incluyen óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidroxicarbonato de magnesio, bicarbonato de magnesio, dolomita, y sepiolita. Se prefiere óxido de magnesio. Se contempla también una combinación de dos o más fuentes de magnesio. La fuente de aluminio es típicamente un hidróxido o un óxido de aluminio. Ejemplos de dicha fuente de aluminio son trihidróxido de aluminio, tal como gibbsita y bayerita, oxo-hidróxidos de aluminio tales como boehmita, diásporo o goethita, y alúminas de transición, que son conocidas por los expertos en la técnica.

El uso de las fuentes de iones metálicos divalentes e iones metálicos trivalentes anteriores en el proceso de la invención proporciona un proceso que es más respetuoso con el medio ambiente, dado que queda una cantidad considerablemente menor de sales (si acaso) en la corriente residual resultante del proceso. Además, las fuentes de iones metálicos divalentes y trivalentes, y en particular las fuentes de magnesio y aluminio, son por regla general menos costosas que las sales correspondientes utilizadas comúnmente en la producción de hidróxidos dobles estratificados. Adicionalmente, el proceso de la invención es generalmente más sencillo, dado que requiere menos pasos y/o no requiere post-tratamiento alguno de la corriente residual. Aún más, estos procesos pueden realizarse en un tiempo mucho más breve, lo cual puede conducir a su vez a una capacidad de producción mayor del hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente en comparación con los procesos convencionales.

En una realización del proceso de la invención, la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes se activa antes del tratamiento térmico o solvotérmico de la suspensión que comprende ambas fuentes. El término "activado" se refiere a la activación de las fuentes de iones metálicos divalentes y/o trivalentes, aumentando así su reactividad en el proceso; dicha activación puede realizarse por ejemplo por molienda en seco o en húmedo y/o por tratamiento ácido. Una ventaja adicional de la activación de las fuentes de iones metálicos es que durante el proceso se forman cantidades significativamente menores de impurezas, tales como brucita o gibbsita. La reducción o ausencia de tales impurezas en el producto obtenido con este proceso ofrece la ventaja adicional de que el uso del producto en matrices de polímero puede conducir a que el material compuesto resultante tenga propiedades dinámicas y/o mecánicas mejoradas.

Los hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente preparados con el proceso de la invención tienen una distancia entre las capas individuales superior a 1,5 nm. Esto proporciona ventajas en el uso de estos hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente, v.g. si se utilizan en matrices de polímero. En las matrices de polímero (v.g., en materiales nanocompuestos o composiciones de recubrimiento) la mayor distancia intercapas hace que los hidróxidos dobles estratificados de la invención sean fácilmente procesables en la matriz de polímero, y permite adicionalmente una desestratificación y/o exfoliación fácil del hidróxido doble estratificado, dando como resultado una mixtura del hidróxido doble estratificado modificado y la matriz de polímero con propiedades físicas mejoradas. La distancia entre las capas en un LDH de acuerdo con la invención es al menos 1,5 nm, más preferiblemente al menos 1,6 nm, aún más preferentemente al menos 1,8 nm, y muy preferiblemente al menos 2 nm. La distancia entre las capas individuales puede determinarse utilizando difracción de rayos X y microscopía de transmisión de electrones (TEM), como se indica más adelante. Las fuentes de iones metálicos divalentes y/o trivalentes, y en particular las fuentes de aluminio y/o magnesio, se muelen antes del paso (b). En los procesos de la invención, las fuentes de iones metálicos divalentes y/o trivalentes tienen generalmente un valor  $d_{50}$  menor que 20  $\mu m$  y un valor  $d_{90}$  menor que 50  $\mu m$ . Preferiblemente, el valor  $d_{50}$  es menor que 15  $\mu m$  y el valor  $d_{90}$  es menor que 40  $\mu m$ , siendo más preferiblemente el valor  $d_{50}$  menor que 10  $\mu m$  y el valor  $d_{90}$  menor que 30  $\mu m$ , siendo aún más preferiblemente el valor  $d_{50}$  menor que 8  $\mu m$  y el valor  $d_{90}$  menor que 20  $\mu m$ , y siendo muy preferiblemente el valor  $d_{50}$  menor que 6  $\mu m$  y el valor  $d_{90}$  es menor que 10  $\mu m$ . La distribución de tamaños de partícula puede determinarse utilizando métodos conocidos por los expertos en la técnica, v.g. difracción láser de acuerdo con DIN 13320. Este paso de molienda permite que la formación del hidróxido doble estratificado transcurra con mayor rapidez. Adicionalmente, dicho paso puede reducir la cantidad de impurezas tales como gibbsita o brucita si las fuentes de iones metálicos divalentes y trivalentes son fuentes de magnesio y aluminio.

En el contexto de la presente solicitud, los términos "tratamiento térmico" y "térmicamente" se refieren al tratamiento de la suspensión precursora a una temperatura de 30°C hasta el punto de ebullición de la suspensión precursora a la presión atmosférica. Si el medio de suspensión es agua, la temperatura del tratamiento térmico es generalmente de 30°C a 100°C, con preferencia de 40°C a 95°C, y más preferiblemente de 50°C a 90°C.

Adicionalmente, los términos "tratamiento solvotérmico" y "solvotérmicamente" se refieren al tratamiento de la suspensión precursora a una presión superior a la presión atmosférica y a una temperatura que generalmente es superior al punto de ebullición de la suspensión precursora a la presión atmosférica. La presión es por regla general 1 bar a 200 bares, con preferencia de 2 bares a 150 bares, y más preferiblemente de 3 bares a 100 bares. Si el medio de suspensión es agua, la temperatura es por regla general 100°C o mayor, preferiblemente de 100°C a 300°C, más preferiblemente de 110°C a 250°C, y muy preferiblemente de 120°C a 200°C.

El proceso de la invención puede conducirse en ausencia de  $CO_2$  o cualquier carbonato en la suspensión precursora, a fin de establecer que no se incorpora carbonato alguno en el hidróxido doble estratificado como anión

de equilibrio de cargas. Esto permite adicionalmente que el anión orgánico se incorpore en el hidróxido doble estratificado como anión de equilibrio de cargas.

En una realización de la invención, el anión orgánico se añade a la suspensión precursora antes o mientras transcurre el paso (b). De este modo, el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente se prepara en un solo paso, lo que hace por regla general que el proceso sea más sencillo y más rápido, y por consiguiente más atractivo económicamente.

Alternativamente, el anión orgánico se añade después de la formación del hidróxido doble estratificado, en cuyo caso el hidróxido doble estratificado comprende principalmente hidroxilo como anión de equilibrio de cargas. Dicho hidroxilo como anión de equilibrio de cargas puede ser intercambiado fácilmente por el anión orgánico.

10 Dentro del contexto de la presente solicitud, la expresión "anión de equilibrio de cargas" hace referencia a aniones que compensan las deficiencias de carga electrostática de las hojas cristalinas del LDH. Dado que el LDH tiene típicamente una estructura estratificada, los aniones de equilibrio de cargas pueden estar situados en la capa intermedia, en el borde o en la superficie exterior de las capas de LDH apiladas. A tales aniones situados en la capa intermedia de las capas de LDH apiladas se hace referencia como iones de intercalación.

15 Un LDH u organoarcilla apilado(a) de este tipo puede estar también desestratificado o exfoliado, v.g. en una matriz de polímero. Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término "desestratificación" se define como una reducción del grado de apilamiento medio de las partículas del LDH por desestratificación al menos parcial de la estructura del LDH, produciéndose con ello un material que contiene significativamente un número significativamente mayor de hojas individuales de LDH por unidad de volumen. El término "exfoliación" se define como desestratificación completa, es decir, desaparición de la periodicidad en la dirección perpendicular a las hojas de LDH, conduciendo a una dispersión aleatoria de capas individuales en un medio, sin que quede por tanto orden de apilamiento alguno en absoluto.

20 El hinchamiento o expansión de los LDHs, denominado también intercalación de los LDHs, puede observarse con difracción de rayos X (XRD), dado que la posición de las reflexiones basales - es decir las reflexiones  $d(001)$  - es indicativa de la distancia entre las capas, distancia que aumenta con la intercalación.

25 La reducción del grado de apilamiento medio puede observarse como un ensanchamiento, hasta desaparición, de las reflexiones XRD o por una asimetría creciente de las reflexiones basales  $(001)$ .

La caracterización de la desestratificación completa, es decir exfoliación, sigue siendo un desafío analítico, pero puede deducirse en general por la desaparición completa de reflexiones distintas de  $(hk0)$  del LDH original.

30 El ordenamiento de las capas y, por ende, el grado de desestratificación, puede visualizarse ulteriormente con microscopía electrónica de transmisión (TEM).

35 El LDH de la invención puede ser cualquier LDH conocido por los expertos en la técnica. Típicamente, estos LDHs son LDHs minerales que son susceptibles de expansión o hinchamiento. Tales LDHs tienen una estructura estratificada que comprende hojas cristalinas cargadas (a la que se hace referencia también como capas de LDH individuales) con aniones de equilibrio de cargas intercalados entre ellas. Los términos "expansión" e "hinchamiento" dentro del contexto de la presente solicitud se refieren a un aumento en la distancia entre las hojas cristalinas cargadas. Los LDHs expansibles pueden hincharse en disolventes adecuados, v.g. agua, y pueden expandirse y modificarse ulteriormente por intercambio de los iones de equilibrio de cargas con otros iones (orgánicos) de equilibrio de cargas, modificación que se conoce también en la técnica como intercalación.

40 Los hidróxidos dobles estratificados modificados orgánicamente de la invención tienen una estructura estratificada que corresponde a la fórmula general:



45 en donde  $M^{2+}$  es un ión metálico divalente tal como  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , y  $Mg^{2+}$ ,  $M^{3+}$  es un ión metálico trivalente tal como  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , y  $Ga^{3+}$ , teniendo m y n un valor tal que  $m/n = 1$  a 10, y b tiene un valor comprendido en el intervalo de 0 a 10. X es un anión orgánico de equilibrio de cargas que tiene al menos 8 átomos de carbono, o cualquier otro anión conocido por los expertos en la técnica, con tal que al menos una parte de los iones de intercalación sea el anión orgánico que tiene al menos 8 átomos de carbono.

50 Ejemplos de otros aniones conocidos en la técnica incluyen hidróxido, carbonato, bicarbonato, nitrato, cloruro, bromuro, sulfonato, sulfato, bisulfato, vanadatos, wolframatos, boratos, fosfatos, aniones formadores de pilares tales como  $HVO_4^-$ ,  $V_2O_7^{4-}$ ,  $HV_2O_{12}^{4-}$ ,  $V_3O_9^{3-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $B(OH)_4^-$ ,  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ,  $[B_3O_3(OH)_4]^-$ ,  $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ ,  $HBO_4^{2-}$ ,  $HGaO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , e iones Keggin.

El LDH de la invención incluye hidrotalcita y LDHs aniónicos semejantes a hidrotalcita. Ejemplos de tales LDHs son hidrotalcita y materiales semejantes a hidrotalcita, meixnerita, manasseíta, piroaurita, sjögrenita, stichtita, barberonita, takovita, reevesita, y desautelsita. Un LDH preferido es hidrotalcita, que es un LDH que tiene una estructura estratificada correspondiente a la fórmula general:



5

en donde m y n tienen un valor tal que  $m/n = 1$  a 10, preferiblemente 1 a 6, y b tiene un valor en el intervalo de 0 a 10, generalmente un valor de 2 a 6, y a menudo un valor de aproximadamente 4. X es un ión de equilibrio de cargas como se ha definido anteriormente.

Se prefiere que m/n tenga un valor de 2 a 4, más particularmente un valor próximo a 3.

- 10 El LDH puede encontrarse en cualquier forma cristalina conocida en la técnica, tal como se describe por Cavani et al. (*Catalysis Today*, 11 (1991), pp. 173-301) o por Bookin et al. (*LDHs and LDH Minerals*, (1993), vol. 41(5), pp. 558-564). Si el LDH es una hidrotalcita, la hidrotalcita puede ser un politipo que tenga apilamiento  $3\text{H}_1$ ,  $3\text{H}_2$ ,  $3\text{R}_1$  o  $3\text{R}_2$ , por ejemplo.

- 15 El anión orgánico utilizado en el proceso de la invención puede ser cualquier anión orgánico que después de la intercalación proporcione un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente de acuerdo con la invención. El anión orgánico que puede utilizarse convenientemente en el proceso puede derivarse de una sal o un ácido del anión orgánico. El uso de un anión orgánico derivado de sal tal como una sal de metal alcalino de estearato puede ser ventajoso debido a su mayor solubilidad en el disolvente comparado con el anión orgánico correspondiente derivado de ácido. Alternativamente, el uso de un anión orgánico derivado de ácido puede ser ventajoso dado que no se introducirán iones salinos en la corriente residual, por lo que la corriente residual no necesita tratamientos adicionales para eliminar los iones salinos, haciendo el proceso más económico y más sencillo.

- 25 El anión orgánico adecuado en el proceso de la invención comprende 8 o más átomos de carbono, con la salvedad de que el único anión orgánico presente como anión de equilibrio de cargas no es tereftalato. Tales aniones orgánicos que tienen al menos 8 átomos de carbono incluyen mono-, di- o policarboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, y sulfatos. Preferiblemente, el anión orgánico comprende al menos 10 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 12 átomos de carbono, y el anión orgánico comprende como máximo 1000 átomos de carbono, preferiblemente como máximo 500 átomos de carbono, más preferiblemente como máximo 100 átomos de carbono, aún más preferiblemente como máximo 50 átomos de carbono, y muy preferiblemente como máximo 20 átomos de carbono. Se contempla utilizar 2 o más aniones orgánicos, al menos uno de los cuales tiene como mínimo 8 átomos de carbono, y el LDH resultante tiene una distancia interlaminar de al menos 1,5 nm; uno de los otros aniones orgánicos puede tener por tanto menos de 8 átomos de carbono.

- 35 Los LDHs modificados orgánicamente que comprenden un solo anión orgánico de equilibrio de cargas seleccionado del grupo constituido por acetato, succinato, benzoato, y tereftalato son menos preferidos, dado que tienen una distancia interlaminar menor que 1,5 nm y por regla general no se exfolian o desestratifican fácilmente en matrices de polímero, lo que hace que estos LDHs modificados sean menos adecuados para uso en materiales nanocompuestos o composiciones de recubrimiento, por ejemplo. Ejemplos de tales LDHs modificados orgánicamente se dan en US 5.728.366. Adicionalmente, es también menos preferido que esté presente ácido desoxicólico como el único anión orgánico, dado que es demasiado caro. Además, el ácido desoxicólico contiene dos grupos hidroxilo, lo cual puede hacer muy difícil o incluso imposible la exfoliación o desestratificación en una matriz de polímero. Se cree que esto está causado por una especie de comportamiento formador de pilares debido a interacción entre dos o más aniones de ácido desoxicólico intercalados o debido a la interacción de un solo anión de ácido desoxicólico con dos laminillas de arcilla diferentes. En una realización de la presente invención, se desea que el ácido desoxicólico no se utilice como anión de equilibrio de cargas.

- 45 Adicionalmente, se contempla que el anión orgánico de equilibrio de cargas comprenda uno o más grupos funcionales tales como hidroxilo, amina, ácido carboxílico, y vinilo. Si se utilizan tales LDHs modificados orgánicamente en matrices de polímero, estos grupos funcionales pueden interaccionar o reaccionar con el polímero.

Ejemplos adecuados de aniones orgánicos de la invención son ácidos monocarboxílicos tales como ácidos grasos e iones basados en resina de trementina.

- 50 En una realización, el anión orgánico es un ácido graso o una sal del mismo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. Un ácido graso de este tipo puede ser un ácido graso saturado o insaturado. Ejemplos adecuados de tales ácidos grasos son ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido decenoico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, y mixturas de los mismos.

En otra realización de la presente invención, el anión orgánico es resina de trementina o una sal de la misma. La resina de trementina se deriva de fuentes naturales, está disponible fácilmente, y es relativamente económica comparada con los aniones orgánicos sintéticos. Ejemplos típicos de fuentes naturales de resina de trementina son resina de trementina de goma, resina de trementina de madera, y resina de trementina de taloíl. La resina de trementina es comúnmente una suspensión de una gran diversidad de isómeros diferentes de ácidos resínicos tricíclicos monocarboxílicos que contienen usualmente del orden de 20 átomos de carbono. Las estructuras tricíclicas de los diversos ácidos resínicos difieren principalmente en la posición de los enlaces dobles. Típicamente, la resina de trementina es una suspensión de sustancias que comprenden ácido levopimárico, ácido neoabiético, ácido palústrico, ácido abiético, ácido deshidroabiético, ácido seco-deshidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido dihidroabiético, ácido pimárico, y ácido isopimárico. La resina de trementina derivada de fuentes naturales incluye también resinas, es decir suspensiones de resina de trementina, modificadas particularmente por polimerización, isomerización, desproporciónación, hidrogenación, y reacciones Diels-Alder con ácido acrílico, anhídridos, y ésteres de ácido acrílico. Los productos obtenidos por estos procesos se conocen como resinas de trementina modificadas. La resina de trementina natural puede alterarse también químicamente por cualquier proceso conocido en la técnica, tal como por ejemplo reacción del grupo carboxilo de la resina de trementina con óxidos metálicos, hidróxidos metálicos o sales para formar jabones o sales de resina de trementina (denominados resinatos). A dichas resina de trementinas alteradas químicamente se hace referencia como derivados de resina de trementina.

Dicha resina de trementina puede modificarse o alterarse químicamente por introducción de un grupo orgánico, un grupo aniónico o un grupo catiónico. El grupo orgánico puede ser un hidrocarburo alifático o aromático sustituido o insustituido que tenga de 1 a 40 átomos de carbono. El grupo aniónico puede ser cualquier grupo aniónico conocido por los expertos en la técnica, tal como un carboxilato o un sulfonato.

Detalles adicionales de estos materiales basados en resina de trementina pueden obtenerse de D.F. Zinkel y J. Russell, en *Naval Stores, Production-Chemistry-Utilization*, 1989, Nueva York, Sección II, Capítulo 9) y J.B. Class ("Resins, Natural", Capítulo 1: "Rosin and Modified Rosins", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fecha de registro en línea 4 de diciembre de 2000). Se contempla también la utilización de LDHs de la invención que comprenden uno o más aniones orgánicos. En una realización, los aniones de intercalación son una mezcla de ácido graso y resina de trementina.

Por regla general, al menos 10% de la cantidad total de iones de intercalación en los tipos de LDH de acuerdo con la invención es un anión orgánico, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 60%, y muy preferiblemente al menos 90% de la cantidad total de iones de intercalación es un anión orgánico. En una realización preferida, al menos 10% de la cantidad total de aniones de intercalación es un anión derivado de ácido graso o un anión basado en resina de trementina o una suspensión de ambos aniones, preferiblemente al menos 30%, más preferiblemente al menos 60%, y muy preferiblemente al menos 90% de la cantidad total de iones de intercalación es un anión derivado de ácido graso o un anión basado en resina de trementina o una mezcla de ambos aniones.

La presente invención se ilustra adicionalmente en los ejemplos que siguen.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Se utilizó un ácido graso disponible comercialmente, tal como se recibió. El Kortacid<sup>®</sup> PH05, una mezcla de ácido palmítico y esteárico, fue suministrado por Oleochemicals GmbH, una compañía de Akzo Nobel Chemicals.

Se mezclaron 50 gramos de óxido de magnesio (Zolitho<sup>®</sup> 40 de Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) y 39 gramos trihidróxido de aluminio (Alumill F-515) en 648 gramos de agua desmineralizada y se molieron hasta un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de 2,5  $\mu\text{m}$ . La pasta se alimentó a un autoclave calentado por aceite, equipado con un agitador de alta velocidad y calentado a 80°C. Se añadieron luego al autoclave 102 gramos de Kortacid<sup>®</sup> PH05 durante un periodo de 15 minutos. Antes de la adición, la mezcla de ácidos grasos se calentó a 80°C. Después de la adición del ácido, el autoclave se cerró y se calentó a 170°C y se mantuvo en dichas condiciones durante una hora. A continuación se enfrió el autoclave a aproximadamente 40°C y se separó la pasta resultante. La pasta se centrifugó luego a 2000 rpm durante aproximadamente 10 minutos. El líquido se decantó y los sólidos se secaron a vacío en un horno durante una noche a 80°C.

La arcilla resultante semejante a hidrotalcita que comprendía la mezcla de ácidos grasos se realizó con difracción de rayos X para determinar el espaciamiento inter-galerías o espaciamiento  $d$ . El patrón XRD de la arcilla semejante a hidrotalcita tal como se preparó anteriormente exhibe reflexiones menores afines a hidrotalcita de tipo distinto a ( $hk0$ ), lo que indica la intercalación de la arcilla aniónica. El material intercalado exhibe un valor característico  $d$  (001) de 29 Å.

### Ejemplo 2

Se produjo una resina de trementina estabilizada en el laboratorio de los autores de la invención por fusión de resina de trementina china y calentamiento de la misma a 235°C. Durante la fusión, se añadió 3,5% de Vultac<sup>®</sup>-2

(Arkema Inc.) en peso referido a resina de trementina. La resina de trementina fundida se agitó a 235°C durante 15 horas, después de lo cual se enfrió la resina y estaba lista para su utilización.

5 Se mezclaron 50 gramos de óxido de magnesio (Zolitho® 40, de Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) y 39 gramos de trihidróxido de aluminio (Alumill F505) en 648 gramos de agua desmineralizada y se molieron a un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de 2,5  $\mu\text{m}$ . Se alimentó la pasta a un autoclave calentado con aceite, equipado con un agitador de alta velocidad y, después del cierre del mismo, se calentó a 120°C. Se añadieron luego al autoclave 115 gramos de resina de trementina estabilizada como se ha mencionado anteriormente durante un periodo de 30 minutos. Antes de la adición, se calentó también la mezcla de resina de trementina a 120°C. Después de la adición de ácido, se calentó el autoclave a 170°C y se mantuvo en dichas condiciones durante una hora. Se enfrió luego el autoclave a aproximadamente 40°C y se separó la pasta resultante. La pasta se centrifugó luego a 2000 rpm durante aproximadamente 10 minutos. Se decantó el líquido y los sólidos se secaron a vacío en un horno durante una noche a 80°C.

15 La arcilla resultante semejante a hidrotalcita que comprendía la mezcla de ácidos grasos se analizó por difracción de rayos X para determinar el espaciamiento inter-galerías o espaciamiento  $d$ . El patrón XRD de la arcilla semejante a hidrotalcita preparada anteriormente muestra reflexiones menores distintas de ( $hk0$ ) afines a la hidrotalcita, lo que indica la intercalación de la arcilla aniónica. El material intercalado exhibe un valor característico  $d$  ( $001$ ) de 23 Å.

### Ejemplo 3

20 Se mezclaron 252 gramos de óxido de magnesio (Zolitho® 40, de Martin Marietta Magnesia Specialties LLC) y 240 gramos de trihidróxido de aluminio (Alumill F505) se mezclaron en 3.513 gramos de agua desmineralizada y se molieron hasta un tamaño medio de partícula ( $d_{50}$ ) de 2,4  $\mu\text{m}$ . Parte de esta pasta (704 gramos) se alimentó a un reactor de vidrio equipado con agitador, corriente de nitrógeno, y refrigerante de reflujo. La pasta se calentó a 90°C. Se añadieron luego 147 gramos de Kortacid PH05 fundido ( $T = 90^\circ\text{C}$ ) al reactor de vidrio durante un periodo de 90 minutos. La mixtura de reacción se mantuvo a 90°C durante 19 horas más y se enfrió después por debajo de 50°C. La pasta resultante se centrifugó luego a 2000 rpm durante aproximadamente 10 minutos. Se decantó el líquido y los sólidos se secaron a vacío en un horno calentado a 80°C.

25 La arcilla resultante semejante a hidrotalcita que comprendía la mezcla de ácidos grasos se analizó por difracción de rayos X para determinar el espaciamiento inter-galerías o espaciamiento  $d$ . El patrón XRD de la arcilla semejante a hidrotalcita preparada anteriormente muestra reflexiones menores afines a la hidrotalcita distintas de ( $hk0$ ), que indican la intercalación de la arcilla aniónica. El material intercalado exhibe un valor característico  $d$  ( $001$ ) de 28 Å.

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Proceso para preparar un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente que tiene una distancia entre las capas individuales del hidróxido doble estratificado superior a 1,5 nm determinada de acuerdo con el método de la descripción, y que comprende un anión orgánico como anión de equilibrio de cargas, comprendiendo el proceso los pasos de:
- (a) preparar una suspensión precursora que comprende una fuente de iones metálicos divalentes y una fuente de iones metálicos trivalentes;
- (b) someter a tratamiento solvotérmico la suspensión precursora para obtener el hidróxido doble estratificado,
- 10 en donde se añade un anión orgánico antes o durante la formación del hidróxido doble estratificado del paso (b), o después de la formación del hidróxido doble estratificado, a fin de obtener el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente, y en donde el anión orgánico tiene 8 o más átomos de carbono, con la salvedad de que el único anión orgánico presente como anión de equilibrio de cargas no es tereftalato, en donde la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes se muele(n) antes del paso (b), y en donde se utiliza agua como medio de suspensión, con la salvedad de que el ácido desoxicólico no es el único anión orgánico.
- 15 2.- Proceso para preparar un hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente que tiene una distancia entre las capas individuales del hidróxido doble estratificado superior a 1,5 nm determinada de acuerdo con el método de la descripción, y que comprende un anión orgánico como anión de equilibrio de cargas, comprendiendo el proceso los pasos de:
- (a) preparar una suspensión precursora que comprende una fuente de iones metálicos divalentes y una fuente de iones metálicos trivalentes;
- 20 (b) someter a tratamiento térmico la suspensión precursora para obtener el hidróxido doble estratificado,
- en donde se añade un anión orgánico antes o durante la formación del hidróxido doble estratificado del paso (b), o después de la formación del hidróxido doble estratificado, a fin de obtener el hidróxido doble estratificado modificado orgánicamente, y en donde el anión orgánico tiene 8 o más átomos de carbono, con la salvedad de que el único anión orgánico presente como anión de equilibrio de cargas no es tereftalato, en donde la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes se muele(n) antes del paso (b), y en donde se utiliza agua como medio de suspensión, con la salvedad de que en el paso a) la fuente de iones metálicos trivalentes no se hace reaccionar con el anión orgánico a una temperatura comprendida entre 60 y 85°C durante 4 a 8 horas antes de la adición de la fuente de iones metálicos divalentes y el paso b) se lleva a cabo subsiguientemente a una temperatura de 90 a 95°C durante 4 a 8 horas.
- 25 3.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el anión orgánico se añade a la suspensión acuosa precursora antes de transcurrir el paso (b).
- 4.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el anión orgánico se añade después de la formación del hidróxido doble estratificado, en donde el hidróxido doble estratificado tiene principalmente hidroxilo como anión de equilibrio de cargas.
- 35 5.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ión metálico divalente es  $Mg^{2+}$  y el ión metálico trivalente es  $Al^{3+}$ .
- 6.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el valor d50 de la fuente de iones metálicos divalentes y/o la fuente de iones metálicos trivalentes es inferior a 10  $\mu m$ .
- 40 7.- Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el anión orgánico tiene de 10 a 40 átomos de carbono.