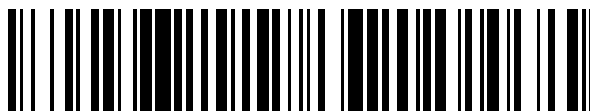


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 632**

51 Int. Cl.:

C08K 9/08 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2001 E 01991828 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 1353994**

54 Título: **Partículas inorgánicas modificadas**

30 Prioridad:

15.12.2000 AT 20872000

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AGROLINZ MELAMINE GMBH
(100.0%)
St.-Peter-Strasse 25
4020 Linz, AT**

72 Inventor/es:

**RÄTZSCH, MANFRED;
DICKE, RENÉ;
MACHHERNDL, MARKUS y
GRANNER, GERD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 427 632 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

Partículas inorgánicas modificadas

La invención se refiere a partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como a un procedimiento para su producción y su uso.

5 Se conocen partículas inorgánicas con estructura de capas tales como minerales arcillosos así como su modificación con colorantes, alcoholes polihidroxilados e iones alquilamonio [Lagaly, G., Clay minerals (1981)16, 1-21]. Además se conoce utilizar partículas inorgánicas con estructura de capas como aditivos de plásticos en elastómeros (documento EP 0 484 245) y termoplásticos [Mülhaupt, R., Kunststoffe 87 (1997)4, 482-486]. Es desventajosa la elevada aglomeración de los minerales arcillosos estratificados, de modo que no se logra distribuir los minerales arcillosos estratificados de manera finamente dividida en masas fundidas de termoplástico.

10 Soluciones conocidas para la dispersión de minerales arcillosos estratificados con tamaños de partícula de 1 a 500 nm en masas fundidas de plástico son la adición de complejos de onio aminosustituídos (documento WO 93 04 117) o la dispersión de filosilicatos mediante deshidratación y complejación con soluciones de polímeros insolubles en agua (documento EP 0 822 163). Estos procedimientos son sin embargo muy costosos, los compuestos de bajo peso molecular en las combinaciones provocan una disminución de la estabilidad de las combinaciones.

15 Son objeto de la presente invención partículas inorgánicas con estructura de capas que tienen una buena capacidad de dispersión en plásticos y que provocan una mejora del espectro de propiedades de plásticos termoplásticos y duroplásticos, en particular de poliolefinas.

20 El objetivo de acuerdo con la invención se consiguió mediante partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, teniendo las partículas inorgánicas modificadas un diámetro de partícula medio de 5 nm a 20000 nm y una envoltura exterior del 0,1 al 20 % en masa, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, de aminoplásticos y conteniendo de manera interlaminar del 20 al 5000 % en masa, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, de una mezcla del 50 al 98 % en masa de aminocompuestos C₁-C₃₀ esencialmente polifuncionales del tipo de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, dicianidamida, sulfonamidas y/o anilina así como sus sales y del 2 al 50 % en masa de agua.

25 Partículas inorgánicas con estructura de capas son por ejemplo silicatos, fosfatos, arsenatos, titanatos, vanadatos, niobatos, molibdatos y/o manganatos, en particular silicatos estratificados del tipo de montmorillonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorohectorita, kanemita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, laponita, taneolita, vermiculita, halloysita, volkonskoíta, magadita, rectorita, halloysita, kenyaíta, sauconita, borofluoroflogopita y/o silicatos estratificados sintéticos, siendo los silicatos estratificados además de manera especialmente preferente silicatos estratificados con cationes intercambiables del tipo de cationes alcalinos, alcalinotérreos, de aluminio, hierro y/o manganeso.

Ejemplos de fosfatos adecuados con estructura de capas son compuestos de fórmula $H_2[M^{IV}(PO_4)_2] \cdot xH_2O$ ($M^{IV}=Zr, Ti, Ge, Sn, Pb$) y $CaPO_4R \cdot H_2O$ ($R=CH_3; C_2H_5$).

35 Ejemplos de arsenatos adecuados con estructura de capas son compuestos de fórmula $H_2[M^{IV}(AsO_4)_2] \cdot xH_2O$ y $H[Mn(AsO_4)_2] \cdot xH_2O$, ejemplos de titanatos adecuados con estructura de capas son compuestos de fórmula $Na_4Ti_9O_{20} \cdot xH_2O$ y $K_2Ln_2Ti_3O_{10} \cdot xH_2O$.

Silicatos estratificados sintéticos se obtienen por ejemplo mediante reacción de silicatos estratificados naturales con hexafluorosilicato de sodio.

40 En particular se prefieren aquellos silicatos estratificados cuyas capas tengan una separación entre capas de aproximadamente 0,4 nm a 1,5 nm.

Los aminoplásticos de la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas son preferentemente resinas de melamina, resinas de urea, resinas de cianamida, resinas de dicianidamida, resinas de sulfonamida, resinas de guanamina y/o resinas de anilina.

45 Como resinas de melamina se prefieren policondensados de melamina o derivados de melamina y aldehídos C₁-C₁₀ con una relación molar de melamina o derivado de melamina / aldehídos C₁-C₁₀ de 1 : 1 a 1 : 6 así como sus productos de eterificación parciales con alcoholes C₁-C₁₀, siendo los derivados de melamina preferentemente melaminas, diaminometiltriazinas y/o diaminofeniltriazinas sustituidas con grupos hidroxil-alquilo C₁-C₁₀, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₄-(oxa-alquilo C₂-C₄)₁₋₅ y/o por grupos amino-alquilo C₁-C₁₂, de manera especialmente preferente 2-(2-hidroxi-etilamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 2-(5-hidroxi-3-oxa-pentilamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazina y/o 2,4,6-tris-(6-amino-hexilamino)-1,3,5-triazina, ammelina, ammelida, melern, melon, melam, benzoguanamina, acetoguanamina, tetrametoximetilbenzoguanamina, caprinoguanamina y/o butiroguanamina, y siendo los aldehídos C₁-C₁₀ preferentemente formaldehído, acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, furfurool, glioxal y/o glutaraldehído, de manera especialmente preferente formaldehído.

Las resinas de melamina en la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas pueden contener asimismo del 0,1 al 10 % en masa, con respecto a la suma de melamina y derivados de melamina, de fenoles y/o urea incorporados. Como componentes de fenol son adecuados a este respecto fenol, alquilfenoles C₁-C₉, hidroxifenoles y/o bisfenoles.

- 5 Ejemplos de productos de eterificación parciales de resinas de melamina con alcoholes C₁-C₁₀ son resinas de melamina metiladas o butiladas.

Ejemplos de las resinas de urea contenidas dado el caso en la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas como aminoplásticos son, además de resinas de urea-formaldehído asimismo condensados mixtos con fenoles, amidas de ácido o amidas de ácido sulfónico.

- 10 Ejemplos de las resinas de sulfonamida contenidas dado el caso en la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas como aminoplásticos son resinas de sulfonamida de p-toluenosulfonamida y formaldehído.

- 15 Ejemplos de las resinas de guanamina contenidas dado el caso en la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas como aminoplásticos son resinas que contienen como componente de guanamina benzoguanamina, acetoguanamina, tetrametoximetilbenzoguanamina, caprinoguanamina y/o butiroguanamina.

Ejemplos de las resinas de anilina contenidas dado el caso en la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas como aminoplásticos son resinas de anilina que como diaminas aromáticas además de anilina pueden contener asimismo toluidina y/o xilidinas.

- 20 Las derivados de melamina contenidos dado el caso de manera interlaminar en las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas son preferentemente melaminas, diaminometiltriazinas y/o diaminofeniltriazinas sustituidas con grupos hidroxil-alquilo C₁-C₁₀, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₄-(oxa-alquilo C₂-C₄)₁₋₅ y/o con grupos amino-alquilo C₁-C₁₂, preferentemente 2-(2-hidroxiethylamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 2-(5-hidroxi-3-oxapentilamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris-(6-aminohexilamino)-1,3,5-triazina y/o 2,4-(di-5-hidroxi-3-oxapentilamin)-6-metil-1,3,5-triazina, ammelina, ammelida, melam, melon y/o melam.

- 25 Los derivados de urea contenidos dado el caso de manera interlaminar en las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas son tiourea así como urea o tiourea sustituidas con grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos hidroxil-C₁-C₁₀-alquilo, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₄-(oxa-alquilo C₂-C₄)₁₋₅ y/o con grupos amino-alquilo C₁-C₁₂.

- 30 Las sales de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, dicianidamida, sulfonamidas y/o anilina contenidos dado el caso de manera interlaminar en las partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la invención con estructura de capas son preferentemente sales con aniones inorgánicos y/u orgánicos, en particular fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos, fosfatos, boratos, silicatos, cianuratos, tosilatos, formiatos, acetatos, propionatos, butiratos y/o maleinatos.

- 35 Las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas se producen de acuerdo con la invención según un procedimiento en el que en un reactor agitador se homogeneizan suspensiones de partículas inorgánicas con estructura de capas en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido en sólidos del 2 al 35 % en masa a de 20 a 100 °C y un tiempo de permanencia de 10 a 180 min con soluciones o suspensiones de aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales del tipo de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, dicianidamida, sulfonamidas y/o anilina así como sus sales en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido en sólidos del 5 al 90 % en masa, ascendiendo el porcentaje en masa de los aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, del 20 al 5000 % en masa, a continuación a la dispersión de las partículas inorgánicas cargadas, dado el caso después de la separación parcial de la fase líquida, se añaden prepolímeros de aminoplástico del tipo de resinas de melamina, resinas de urea, resinas de cianamida, resinas de dicianidamida, resinas de sulfonamida, resinas de guanamina y/o resinas de anilina con un peso molecular numérico medio de 150 a 1000 como solución en agua y/o en disolventes orgánicos o mezclas de disolventes con un porcentaje de resina del 30 al 98 % en masa así como dado el caso del 0,1 al 2,0 % en masa, con respecto a los prepolímeros de aminoplástico, de catalizadores ácidos, a de 20 a 90 °C y se hacen reaccionar, ascendiendo el porcentaje de aminoplástico en la dispersión, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, a del 0,1 al 20 % en masa, el contenido en sólidos de la dispersión en partículas inorgánicas del 0,5 al 35 % en masa y el tiempo de permanencia de 10 a 45 min, y a continuación se secan las partículas inorgánicas modificadas con separación de la fase líquida a de 20 a 180 °C y un tiempo de permanencia de 0,1 a 8 h.

- 55 Un procedimiento adicional para la producción de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas consiste en que de acuerdo con la invención en un reactor agitador se homogeneizan suspensiones de partículas inorgánicas con estructura de capas en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido en sólidos del 2 al 35 % en masa a de 20 a 100 °C y un tiempo de permanencia de 10 a 180 min con soluciones o suspensiones de aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales del tipo de melamina,

5 derivados de melamina, urea, derivados de urea, cianamida, dicianidamida, sulfonamidas guanidina, derivados de guanidina y/o anilina así como sus sales en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido en sólidos del 5 al 90 % en masa, ascendiendo el porcentaje en masa de los aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales, con respecto a las partículas inorgánicas libres de agua, del 20 al 5000 %
 10 en masa, a continuación a la dispersión de las partículas inorgánicas cargadas, dado el caso tras separación parcial de la fase líquida, se añade del 0,1 al 10 % en masa, con respecto a las partículas inorgánicas libres de agua, de aldehídos C₁-C₁₀ como soluciones del 5 al 50 % en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈, que contienen dado el caso del 0,05 al 1,0 % en masa, con respecto a los aldehídos C₁-C₁₀, de catalizadores ácidos, en el plazo de 10 a 90 min a de 50 a 90 °C, y a continuación se secan las partículas inorgánicas modificadas con separación de la fase líquida a de 20 a 180 °C y un tiempo de permanencia de 0,1 a 8 h.

Los aldehídos C₁-C₁₀ utilizados en la producción de las partículas inorgánicas modificadas son preferentemente formaldehído, acetaldehído, trimetilolacetaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, ftalaldehído y/o tereftaldehído, de manera especialmente preferente formaldehído.

15 Ejemplos de catalizadores ácidos adecuados en los procedimientos de acuerdo con la invención para la producción de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico y/o ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico o ácido láctico. Se prefieren ácidos con función tampón tales como ácido cítrico, ácido acético y/o ácido fosfórico o sales ácidas con función tampón tales como hidrogenofosfato de sodio o hidrogenofosfato de potasio.

20 Las partículas inorgánicas modificadas son adecuadas en particular para hacer resistentes a la llama plásticos, preferentemente en combinación con sales inorgánicas y/u orgánicas con cationes amonio, alquilamonio, arilamonio, fosfonio, alquilfosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o aniones fosfato, fosfito, fosfonato, silicato y/o borato y/o con alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, así como como aditivo para aumentar la resistencia al rayado, resistencia UV y mejora de las propiedades de barrera de plásticos y materiales laminados de plástico, así como como catalizador o soporte de catalizador.

En la aplicación de las partículas inorgánicas modificadas como aditivo para plásticos es ventajoso añadir a las partículas inorgánicas modificadas del 0,1 al 5 % en masa, con respecto a las partículas inorgánicas modificadas, de polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, preferentemente poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), copolímeros de anhídrido del ácido maleico y/o poliésteres saturados o insaturados.

30 En la aplicación de las partículas inorgánicas modificadas como aditivo para hacer resistentes a la llama plásticos se prefieren en particular combinaciones que contienen polifosfato de amonio y pentaeritritol.

De acuerdo con la invención son además poliolefinas con un contenido del 1 al 60 % en masa, con respecto a las poliolefinas utilizadas, de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados,
 35 siendo las sales inorgánicas u orgánicas sales con cationes amonio, alquilamonio, fosfonio, alquilfosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o sales con aniones fosfito, fosfato, fosfonato, silicato y/o borato, que pueden estar contenidas hasta en el 25 % en masa en la poliolefina,
 40 siendo las cargas y/o materiales de refuerzo cargas y/o fibras inorgánicas u orgánicas, que pueden estar contenidos hasta en el 40 % en masa en la poliolefina,
 siendo los dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, que pueden estar contenidos hasta en el 3 % en masa en la poliolefina,
 y siendo los alcoholes polihidroxilados alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, que pueden estar contenidos hasta en el 15 % en masa en la poliolefina.

45 Preferentemente el porcentaje de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas asciende a del 3 al 30 % en masa, con respecto a las poliolefinas.

Las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales tienen un espectro de propiedades mejorado con respecto a la resistencia a la llama, tenacidad, resistencia al rayado, resistencia UV y propiedades de barrera.

50 Se prefieren las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales poli- α -olefinas C₂-C₅ o copolímeros de α -olefinas-C₂-C₅ y α -olefinas con 2 a 18 átomos de C del tipo de copolímeros y/u homopolímeros de polietileno lineales y/o ramificados, copolímeros de cicloolefina-etileno, homopolímeros de polipropileno, copolímeros de propileno estáticos, copolímeros de bloque de propileno, copolímeros de bloque de propileno, copolímeros y/u homopolímeros de polibuteno-1 y/o 4-metilpenteno-1.

Como cargas pueden estar contenidos en las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales Al₂O₃, Al(OH)₃, sulfato de bario, carbonato de calcio, perlas de vidrio, tierras silíceas, mica, harina de cuarzo, pizarra en polvo, microesferas

huecas, negro de humo, talco, harina de roca, polvo de madera y/o polvos de celulosa.

Ejemplos de materiales de refuerzo en las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales son fibras de madera, fibras de celulosa, lino, yute y kenaf.

5 Materiales de refuerzo preferidos, que pueden estar contenidos en las poliolefinas de acuerdo con la invención con un contenido en partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales, son fibras inorgánicas, en particular fibras de vidrio y/o fibras de carbono, fibras naturales, en particular fibras de celulosa, y/o fibras sintéticas, en particular fibras de poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), polipropileno, poliésteres y/o poliamidas.

10 En las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales pueden estar contenidos como dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua.

Ejemplos de polímeros solubles en agua que pueden estar contenidos en las poliolefinas de acuerdo con la invención con un contenido en partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales, son poli(alcohol vinílico), poli(acrilamida), polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa y/o carboximetilcelulosa.

15 Los polímeros emulsionables en agua o dispersables en agua contenidos dado el caso en las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales son termoplásticos, elastómeros y/o ceras.

20 Ejemplos de termoplásticos adecuados son ésteres de celulosa, éteres de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(propionato de vinilo), poli(acrilatos), poliésteres insaturados o saturados, copolímeros de anhídrido del ácido maleico, poli(óxido de propileno) y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Como copolímeros de anhídrido del ácido maleico se prefieren copolímeros en los que los grupos anhídrido están modificados mediante amidación y/o imidación con sustituyentes de hidrocarburo hidrófobos o mediante esterificación con sustituyentes de poli(óxido de alquileño) hidrófilos.

25 Ejemplos de elastos dispersables en agua o emulsionables en agua son cauchos de estireno-butadieno, cauchos de acrilato, poliuretanos y/o fluoroelastómeros.

Ejemplos de ceras adecuadas son ceras de poliolefinoxidato tales como oxidatos de cera de polietileno o ceras a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

30 Dispersantes poliméricos especialmente preferidos, que están contenidos dado el caso en las poliolefinas de acuerdo con la invención con un contenido en partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso otros aditivos, son poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), copolímeros de anhídrido del ácido maleico y/o poliésteres insaturados o saturados.

35 Las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales pueden producirse según un procedimiento en el que se funden mezclas de poliolefinas, partículas inorgánicas modificadas y dado el caso aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos en forma de soluciones, dispersiones o emulsiones, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados en amasadoras continuas o en el caso de las poliolefinas se funden en amasadoras continuas y la dosificación de las partículas inorgánicas modificadas y dado el caso sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos en forma de soluciones, dispersiones o emulsiones y/o alcoholes polihidroxilados se realiza en la masa fundida polimérica, las mezclas se homogeneizan a temperaturas de masa de 30 a 100 grados por encima de la temperatura de fusión o de ablandamiento de las poliolefinas, dado el caso se desgasifican a vacío, se sacan y se granulan, o directamente a partir de la masa fundida se conforman para dar productos semiacabados o materiales de moldeo, ascendiendo el contenido de las poliolefinas en partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados a del 1 al 60 % en masa, con respecto a las poliolefinas utilizadas.

40 Como amasadoras continuas se utilizan en la preparación de las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales preferentemente prensas extrusoras de dos husillos con UD 30 a 48 o prensas extrusoras de un husillo con husillo de émbolo buzo.

45 En la preparación pueden añadirse además como adyuvantes del 0,01 al 2,5 % en masa de estabilizadores, del 0,1 al 1 % en masa de agentes antiestáticos y/o del 0,01 al 5 % en masa de adyuvantes de procesamiento, en cada caso con respecto a las poliolefinas utilizadas.

55 Estabilizadores adecuados son preferentemente mezclas del 0,01 al 0,6 % en masa de antioxidantes fenólicos, del

0,01 al 0,6 % en masa de 3-arilbenzofuranonas, del 0,01 al 0,6 % en masa de estabilizadores de procesamiento a base de fosfitos, del 0,01 al 0,6 % en masa de estabilizadores de alta temperatura a base de disulfuros y tioéteres y/o del 0,01 al 0,8 % en masa de aminas con impedimento estérico (HALS).

5 Como adyuvantes de procesamiento pueden añadirse en la preparación de las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales, estearato de calcio, estearato de magnesio y/o ceras.

10 Preferentemente, las poliolefinas o copolímeros de olefina utilizados en la preparación de las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales contienen del 0,05 al 2 % en masa, con respecto a las poliolefinas utilizadas, de copolímeros de olefina y/o copolímeros de injerto de olefina que contienen grupos ácido, grupos anhídrido de ácido y/o grupos epóxido, preferentemente terpolímeros de etileno-acrilato de butilo-ácido acrílico con un contenido en ácido acrílico del 0,1 al 2 % en masa o polipropileno injertado con anhídrido del ácido maleico con un contenido en anhídrido del ácido maleico del 0,05 al 0,5 % en masa, como compatibilizador para las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas y las sales inorgánicas u orgánicas y/o alcoholes polihidroxilados. Los copolímeros de injerto de olefina pueden producirse según procedimientos habituales mediante reacción de la poliolefina con el monómero insaturado en presencia de formadores de radicales que se desintegran térmicamente en fase sólida o en la masa fundida.

20 Las poliolefinas de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales presentan un espectro de propiedades mejorado, especialmente una buena resistencia a la llama. Se aplican en particular como láminas, fibras, placas, tubos, recubrimientos, cuerpos huecos, productos de fundición inyectada y espumas. La ventaja particular de estos productos semiacabados y materiales de moldeo consiste en la resistencia a la llama, tenacidad, resistencia al rayado, resistencia UV mejoradas y las propiedades de barrera mejoradas.

25 De acuerdo con la invención son además plásticos duroplásticos con un contenido del 2 al 80 % en masa, con respecto a los plásticos duroplásticos utilizados, de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados,

30 siendo las sales inorgánicas u orgánicas sales con cationes amonio, alquilamonio, fosfonio, alquilfosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o sales con aniones fosfito, fosfato, fosfonato, silicato y/o borato, que pueden estar contenidos hasta en el 60 % en masa en los plásticos duroplásticos, siendo las cargas y/o materiales de refuerzo cargas y/o fibras inorgánicas u orgánicas, que pueden estar contenidos hasta en el 70 % en masa en los plásticos duroplásticos, siendo los dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, que pueden estar contenidos hasta en el 5 % en masa en los plásticos duroplásticos,

35 y siendo los alcoholes polihidroxilados alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, que pueden estar contenidos hasta en el 30 % en masa en los plásticos duroplásticos.

Preferentemente los plásticos duroplásticos contienen del 5 al 50 % en masa de partículas inorgánicas modificadas, con respecto a los plásticos duroplásticos.

40 Ejemplos de plásticos duroplásticos son resinas de melamina, resinas de urea, resinas de guanamina, resinas de cianamida, resinas de diciandiamida, resinas de sulfonamida o resinas de anilina.

Los plásticos duroplásticos pueden consistir en aminoplásticos de la misma composición, que puede ser constituyente de la envoltura exterior de las partículas inorgánicas modificadas.

45 Los aditivos adicionales contenidos dado el caso en los plásticos duroplásticos que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas pueden ser aditivos que pueden estar contenidos asimismo en las poliolefinas que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales.

50 Los plásticos duroplásticos de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales se producen según un procedimiento en el que se conforman y se endurecen mezclas de precondensados de duroplástico, partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas y dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos en forma de soluciones, dispersiones o emulsiones, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados según procedimientos habituales para dar productos semiacabados o materiales de moldeo, ascendiendo el contenido de las combinaciones en partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados a del 1 al 80 % en masa, con respecto a los plásticos duroplásticos utilizados,

- siendo las sales inorgánicas u orgánicas sales con cationes amonio, alquilamonio, fosfonio, alquifosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o sales con aniones fosfito, fosfato, polifosfatos, fosfonato, silicato y/o borato, que pueden estar contenidos hasta en el 45 % en masa en el plástico duroplástico,
- 5 siendo las cargas y/o materiales de refuerzo cargas y/o fibras inorgánicas u orgánicas, que pueden estar contenidos hasta en el 60 % en masa en el plástico duroplástico,
- siendo los dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, que pueden estar contenidos hasta en el 5 % en masa en el plástico duroplástico,
- y siendo los alcoholes polihidroxilados alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, que pueden estar contenidos hasta en el 15 % en masa en el plástico duroplástico.
- 10 Una variante preferente para la producción de los plásticos duroplásticos de acuerdo con la invención que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales consiste en que los precondensados de duroplástico se producen mediante policondensación de los monómeros en los que se basan los precondensados de duroplástico en presencia de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas y dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo,
- 15 adyuvantes dispersantes poliméricos y/o alcoholes polihidroxilados.
- Los polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua contenidos dado el caso en los plásticos duroplásticos que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales, como dispersantes poliméricos, pueden formarse *in situ* en la producción de los plásticos duroplásticos, añadiéndose a las mezclas que se encuentran como dispersiones o emulsiones acuosas de
- 20 precondensados de aminoplástico y partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas antes de la producción de los plásticos duroplásticos, en lugar de dispersantes poliméricos, mezclas de monómeros etilénicamente insaturados y formadores de radicales que se desintegran térmicamente, a partir de los que pueden formarse polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados son acrilamida, vinilpirrolidona, éster del ácido (met)acrílico C₄-C₁₈ y/o acetato de vinilo.
- 25 Productos semiacabados y materiales de moldeo preferidos de poliolefinas o plásticos duroplásticos que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales son láminas, prepreps, fibras, placas, tubos, recubrimientos, cuerpos huecos, productos de fundición inyectada y espumas.
- Los productos semiacabados y materiales de moldeo de acuerdo con la invención de poliolefinas que contienen partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas así como dado el caso aditivos adicionales pueden producirse según procedimientos de procesamiento termoplástico habituales, homogeneizándose poli- α -olefinas C₂-C₅ o copolímeros de α -olefinas C₂-C₅ y α -olefinas con 2 a 18 átomos de C que contienen partículas inorgánicas
- 30 modificadas con estructura de capas y dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados en amasadoras continuas, preferentemente en prensas extrusoras con UD de 30 a 48, se funde a temperaturas de 30 a 120 °C por encima de las temperaturas de fusión o de ablandamiento de las poliolefinas, y
- 35
- A) se sacan a través de una tobera anular, se extraen con inyección de aire como lámina soplada y se enrollan, o
- B) se sacan a través de una boquilla de ranura ancha, se enrolla sobre una instalación de rodillo frío "chill roll" y se extrae como lámina de cubierta o en instalaciones de rodillo frío con varias boquillas de ranura ancha se extraen y se enrollan como lámina de coextrusión, o
- 40 C) se envían como masa fundida a un molino mezclador y a continuación a una calandria y se extraen y se enrollan como lámina de embutición profunda o se sellan sobre tiras de superficie de láminas de metal, láminas de plástico, tiras de papel o tiras de material textil y se extraen se enrollan como materiales compuestos de varios componentes, o
- 45 D) se envían como masa fundida a una calandria de satinar y se extraen y se enrollan como lámina de embutición profunda, se extraen como placa a través de cintas transportadoras y se cortan o se sellan sobre tiras de superficie de láminas de metal, K láminas de plástico, tiras de papel o tiras de material textil y se extraen y se enrollan como materiales compuestos de varios componentes, o
- E) se sacan a través de una boquilla de perfil y se extraen como perfil, se cortan y se confeccionan, o
- 50 F) se sacan a través de una tobera anular, se extraen y se enrollan con inyección de aire como manguera o como tubo y se confeccionan, o
- G) tras la dosificación de agentes expansivos se sacan a través de una boquilla de ranura ancha o con inyección de aire a través de una tobera anular y se extraen y se enrollan como lámina de espuma o se sacan a través de una boquilla circular, se extraen como hebra y se cortan en segmentos de espuma de partículas, o
- 55 H) se sacan a través de una boquilla de ranura ancha de una instalación de recubrimiento de tubos y se sellan en fundido sobre el tubo giratorio, o
- I) se sacan a través de una tobera anular con introducción previa de los alambres conductores o de los cables individuales cableados y se extraen y se enrollan como cable individual o como cables individuales cableados dotados de un revestimiento de cable, o
- 60 K) se extruyen a través de toberas anulares como preforma en forma de manguera, se conforman mediante soplado en una herramienta de soplado dividida templada para dar el cuerpo hueco y dado el caso se somete en una segunda herramienta de soplado a una extensión longitudinal adicional mediante un punzón de expansión y

a una extensión radial adicional mediante aire caliente, o

L) se inyectan en una herramienta de fundición inyectada templada para la producción de la preforma y después de la extracción, dado el caso de manera preferente se pasan a un templado separado de la preforma en una herramienta de acondicionamiento en la herramienta de soplado y se conforman mediante soplado para dar el

5 cuerpo hueco, o

M) se procesan en máquinas de fundición inyectada, preferentemente con husillos trizona de una instalación de husillos de 18 a 24 D, altas velocidades de inyección y a temperaturas de herramienta de 5 a 70 °C, para dar piezas moldeadas de fundición inyectada, o

10 N) se funden en instalaciones de hilatura por fusión de prensa extrusora plastificante, bomba de masa fundida, distribuidor de masa fundida, herramienta capilar, pozo de soplado y dispositivos posteriores y se extruyen por medio de bomba de masa fundida mediante la herramienta capilar en el pozo de soplado y como se extraen como hilos y se procesan adicionalmente en los dispositivos posteriores.

15 Procedimientos adecuados para la producción de productos semiacabados y materiales de moldeo de mezclas de precondensados de duroplástico, partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas y dado el caso aditivos adicionales para dar productos semiacabados y materiales de moldeo son

- formulación para dar materiales de moldeo y procesamiento térmico para dar piezas prensadas, piezas de fundición inyectada, hilos o perfiles mediante prensado, fundición inyectada, hilatura por fusión o extrusión, o
- procesamiento de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar fibras de duroplástico mediante hilatura centrífuga, formación de hebras, extrusión o procesos de fibrilación, dado el caso con estiraje y endurecimiento posteriores, o
- procesamiento de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar microcápsulas mediante introducción en una dispersión acuosa libre de emulsionantes de formadores de núcleo de cápsula sólidos o líquidos, endurecimiento y secado por pulverización, o
- procesamiento de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar espumas de célula cerrada mediante entrada en una dispersión acuosa libre de emulsionante de hidrocarburos volátiles, gases inertes y/o carbonatos inorgánicos, y salida de las partículas huecas o bien en moldes y endurecimiento para dar espumas de célula cerrada o bien mediante una herramienta de moldeo y endurecimiento para dar perfiles espumados de célula cerrada, o
- procesamiento de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar espumas de célula abierta mediante entrada en una emulsión acuosa de agente expansivo de hidrocarburos volátiles, gases inertes y/o carbonatos inorgánicos, calentamiento hasta la temperatura de ebullición o de descomposición del agente expansivo y salida o bien en moldes y endurecimiento para dar espumas de célula abierta o bien mediante una herramienta de moldeo y endurecimiento para dar perfiles espumados de célula abierta, o
- producción de recubrimientos de laca mediante formulación de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar soluciones de resina para lacas o dispersiones de resina para lacas y a continuación aplicación de las soluciones de resina para lacas o dispersiones de resina para lacas sobre materiales de soporte planos, secado y endurecimiento, o
- producción de materiales prensados estratificados o materiales laminados mediante formulación de soluciones de los precondensados de duroplástico, que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, para dar soluciones de soluciones de resina impregnadora o dispersiones de resina impregnadora y a continuación impregnación de materiales de soporte planos, laminación y endurecimiento, o
- procesamiento de precondensados de duroplástico que contienen dispersadas las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, según la tecnología de resinas de moldeo para dar productos semiacabados, materiales de moldeo o recubrimientos.

Ejemplo 1

55 En un reactor agitador de 20 l con válvula de descarga de fondo se calienta una mezcla de 600 g de melamina, 600 g de montmorillonita sódica (Südchemie AG, Moosburg, RFA) y 12 l de agua hasta 80 °C y se agita durante 2 h, hinchándose la montmorillonita sódica. Con 115 g de HCl se ajusta a pH=5 el valor de pH de la suspensión y después de 1 h de agitación a 80 °C en el plazo de 30 min 360 ml de formaldehído (al 30 %). Después de 2 h de agitación a 80 °C se separan las partículas inorgánicas modificadas en un filtro celular, se lavan libres de cloruro y se secan a vacío a 75 °C/8 h. El rendimiento de montmorillonita sódica modificada asciende a 1200 g.

Las partículas primarias de la montmorillonita sódica modificada tienen un diámetro de partícula medio determinado por microscopía electrónica de transmisión de 150 nm.

60

Ensayos de ATR de las partículas inorgánicas modificadas dieron como resultado un recubrimiento superficial de las partículas con resina de melamina-formaldehído.

5 Para la determinación del contenido en melamina intercalada libre en las capas intermedias de silicato se extrajeron con agua 12 g de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas 48 h. Tras concentrarse el extracto y secado a vacío se obtuvieron 5,2 g de un polvo blanco. La solución en agua y el fraccionamiento por medio de HPLC (Waters HPLC 2690, detección UV a 220 nm, columna Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, elución mediante NaH_2PO_4 0,05 M / acetonitrilo (gradiente de disolvente) dio como resultado la siguiente composición, con respecto a la cantidad de educto de melamina : 68 % en masa de melamina; 32 % en masa de hidroximetilolmelamina y oligómeros de mayor peso molecular.

10 Ejemplo 2

En un reactor agitador de 20 l con válvula de descarga de fondo se calienta una mezcla de 500 g de melamina, 50 g de urea, 50 g de tiourea, 600 g de montmorillonita cálcica (Südchemie AG, Moosburg, RFA) y 12 l de agua hasta 80 °C y se agita durante 2 h, hinchándose la montmorillonita cálcica. Con 115 g de HCl se ajusta el valor de pH de la suspensión a aproximadamente pH=5,0 y después de 1 h de agitación a 80 °C se añaden en el plazo de 30 min 450 ml de una mezcla de formaldehído (30 %) y glutaraldehído (50 %), relación molar 4 : 1. Después de 2 h de agitación a 80 °C se separan las partículas inorgánicas modificadas en un filtro celular, se lavan libres de cloruro y se secan a vacío a 75 °C/8 h. El rendimiento de montmorillonita cálcica modificada asciende a 1150 g.

Las partículas primarias de la montmorillonita cálcica modificada tienen un diámetro de partícula medio determinado por microscopía electrónica de transmisión de 650 nm.

20 Ensayos de ATR de las partículas inorgánicas modificadas dieron como resultado un recubrimiento superficial de las partículas con aminoplástico.

Para la determinación del contenido en aminocompuestos polifuncionales intercalados libres en las capas intermedias de silicato se extrajeron con agua 12 g de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas durante 48 h. Tras concentrarse el extracto y secado a vacío se obtuvieron 5,0 g de un polvo blanco. La solución en agua y el fraccionamiento por medio de HPLC (Waters HPLC 2690, detección UV a 220 nm, columna Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, elución mediante NaH_2PO_4 0,05 M / acetonitrilo (gradiente de disolvente) dio como resultado la siguiente composición, con respecto a la cantidad de educto de aminocompuestos polifuncionales: 60 % en masa de melamina; 6 % en masa de urea; 6 % en masa de tiourea; 28 % en masa de aminocompuestos polifuncionales metiloleados y oligómeros de mayor peso molecular.

30 Ejemplo 3

En un reactor agitador de 10 l se aplican 5 kg de solución acuosa de formalina al 30 % y 1,74 kg de melamina y se condensan a 80 °C con agitación en el plazo de 120 min.

En un segundo reactor agitador de 200 l con turboagitador se calienta una mezcla de 6 kg de melamina, 6 kg de montmorillonita sódica (Südchemie AG, Moosburg, RFA) y 120 l de agua hasta 80 °C y se agita durante 2 h, hinchándose la montmorillonita sódica. Con 1,15 kg de HCl se ajusta a pH=5 el valor de pH de la suspensión y se agita durante 1 h a 80 °C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se añadió a la dispersión con agitación la solución acuosa del precondensado de aminoplástico en el plazo de 30 min con mayor intensidad de mezclado (40 m/s). Después de un tiempo de reacción de 60 min se saca la dispersión, se separan las partículas inorgánicas modificadas en un filtro celular, se lavan libres de cloruro y se secan a vacío a 75 °C/8 h. El rendimiento de montmorillonita sódica modificada asciende a 13,4 kg.

Las partículas primarias de la montmorillonita sódica modificada tienen un diámetro de partícula medio determinado por microscopía electrónica de transmisión de 950 nm.

Ensayos de ATR de las partículas inorgánicas modificadas dieron como resultado un recubrimiento superficial de las partículas con resina de melamina.

45 Para la determinación del contenido en melamina intercalada libre en las capas intermedias de silicato se extrajeron con agua 12 g de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas durante 48 h. Tras concentrarse el extracto y secado a vacío se obtuvieron 5,6 g de un polvo blanco. La solución en agua y el fraccionamiento por medio de HPLC (Waters HPLC 2690, detección UV a 220 nm, columna Develosil RP Aquaeus 5mcm 250*2mm, elución mediante NaH_2PO_4 0,05 M / acetonitrilo (gradiente de disolvente) dio como resultado la siguiente composición, con respecto a la cantidad de educto de melamina: 71 % en masa de melamina; 29 % en masa de hidroximetilolmelamina y oligómeros de mayor peso molecular.

50 Ejemplo 4

En un reactor agitador de 20 l se aplican 5,4 kg de solución acuosa de formalina al 30 %, 1,3 kg de agua y 4,0 kg de melamina y se condensaron a 80 °C con agitación en el plazo de 120 min.

En un segundo reactor agitador de 200 l con turboagitador se calienta una mezcla de 6 kg de melamina, 6 kg de montmorillonita sódica (Südcemie AG, Moosburg, RFA) y 120 l de agua hasta 80 °C y se agita durante 2 h, hinchándose la montmorillonita sódica. Con 1,15 kg de HCl se ajusta a pH=5 el valor de pH de la suspensión y se agita durante 1 h a 80 °C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se añadió a la dispersión con agitación la solución acuosa del precondensado de aminoplástico en el plazo de 30 min con mayor intensidad de mezclado (40 m/s). Después de un tiempo de reacción de 60 min se saca la dispersión, se separan las partículas inorgánicas modificadas en un filtro celular, se lavan libres de cloruro y se secan a vacío a 75 °C/8 h.

El rendimiento de montmorillonita sódica modificada asciende a 17,1 kg.

Las partículas primarias de la montmorillonita sódica modificada tienen un diámetro de partícula medio determinado por microscopía electrónica de transmisión de 650 nm.

Ensayos de ATR de las partículas inorgánicas modificadas dieron como resultado un recubrimiento superficial de las partículas con resina de melamina.

Para la determinación del contenido en melamina intercalada libre en las capas intermedias de silicato se extrajeron con agua 12 g de las partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas 48 h. Tras concentrarse el extracto y secado a vacío se obtuvieron 5,6 g de un polvo blanco. La solución en agua y el fraccionamiento por medio de HPLC (Waters HPLC 2690, detección UV a 220 nm, columna Develosil RP Aquaeus 5µm 250*2mm, elución mediante NaH₂PO₄ 0,05 M / acetonitrilo (gradiente de disolvente) dio como resultado la siguiente composición, con respecto a la cantidad de educto de melamina : 69 % en masa de melamina; 31 % en masa de hidroximetilolmelamina y oligómeros de mayor peso molecular.

20 Ejemplo 5

En una prensa extrusora Leistritz ZSK 27, L/D=44 con dosificación de flujo lateral para medios en forma de polvo y una zona de descompresión para la desgasificación a vacío, perfil de temperatura 20/200/200/200/200/200/200/200/ 200 °C, se dosifica, se funde y se homogeneiza una mezcla de un copolímero de propileno (índice de fusión 16,0 g/10 min a 230 °C/2,16 kg, contenido en etileno 4,8 % en masa) con 20 % en masa de polifosfato de amonio, 5 % en masa de pentaeritritol, 0,15 % en masa de 2-terc-butil-4,6-diisopropilfenol, 0,10 % en masa de bis-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilsebazato, y 0,3 % en masa, en cada caso con respecto al copolímero de propileno, de estearato de calcio con 14,25 kg/h. A continuación se dosifica en la masa fundida de poliolefina a través de un dispositivo de dosificación para medios en forma de polvo a la zona 4 con 0,75 kg/h la montmorillonita sódica modificada según el ejemplo 3. Después de homogeneización intensa se desgasifica, se saca y se granula la mezcla en la zona de descompresión.

Las probetas producidas a partir de esto tienen una resistencia al choque con probeta entallada de 10 kJ/m² y un módulo de elasticidad de 2250 MPa. El examen de la capacidad pirorretardante según UL 94 (1,6 mm) da como resultado la clasificación en la clase V-0.

Ejemplo 6

En una prensa extrusora Leistritz ZSK 27, UD=44 con dosificación de flujo lateral para medios en forma de polvo y una zona de descompresión para la desgasificación a vacío, perfil de temperatura 20/215/215/215/215/215/215/ 215 °C, se dosifica, se funde y se homogeneiza una mezcla de un homopolímero de polipropileno (índice de fusión 8,0 g/10 min a 230 °C/2,16 kg), 20 % en masa de polifosfato de amonio, 5 % en masa de pentaeritritol, 0,15 % en masa de 2-terc-butil-4,6-diisopropilfenol, 0,10 % en masa de bis-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilsebazato y 0,3 % en masa, en cada caso con respecto al homopolímero de polipropileno, de estearato de calcio con 6,8 kg/h. A continuación se dosifica en la masa fundida de poliolefina a través de un dispositivo de dosificación para medios en forma de polvo a la zona 4 con 0,68 kg/h partículas inorgánicas modificadas según el ejemplo 4. Después de homogeneización intensa se lleva la mezcla en la zona de descompresión para la expansión, se desgasifica, se saca y se granula.

Las probetas producidas a partir de esto tienen una resistencia al choque con probeta entallada de 8 kJ/m² y un módulo de elasticidad de 2450 MPa. El examen de la capacidad pirorretardante según UL 94 (1,6 mm) da como resultado la clasificación en la clase V-0.

Ejemplo 7

Preparación de la solución de resina para laminados

En un reactor agitador de 150 litros con condensador de reflujo y dispersor de alta velocidad se aplican 35 kg de una solución acuosa de aldehído al 30 % de formaldehído / furfural 9:1, 8 kg de melamina, 2 kg de anilina y 2,5 kg de 2-(2-hidroxietil-amino)-4,6-diamino-1,3,5-triazina, se ajusta a pH=7,0 con hidróxido de sodio y se condensa a 80 °C con agitación en el plazo de 35 min. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se añaden a la mezcla de reacción 1,2 kg de partículas inorgánicas modificadas según el ejemplo 1 y se agitan durante 45 min a 45 °C.

Procesamiento de la solución de aminoplástico con partículas inorgánicas modificadas dispersadas para dar materiales laminados.

5 Para la producción de los materiales laminados se impregna con la solución de resina para laminados, que contiene el 0,2 % de ácido cítrico / ácido ftálico 1 : 1 como endurecedor, el 5 % en masa de partículas inorgánicas modificadas y en cada caso el 1 % en masa de agente humectante y agente de separación, un papel decorativo (gramaje 80 g/m²) y un papel kraft como papel central (gramaje 180 g/m²) a 25 °C. Después de secar en la estufa de ventilación forzada a 140 °C hasta una volatilidad del 7,2 % el papel decorativo tiene un porcentaje de resina para laminados cargada del 58 % en masa y el papel kraft un porcentaje de resina para laminados cargada del 46 % en masa. A continuación se prensan entre sí dos capas del papel decorativo impregnado con una capa de papel central
10 intercalada en una prensa de laminación con una presión de 9 MPa a 155 °C durante 120 s.

Para el examen de la tenacidad se examinó la conformabilidad posterior del material laminado resultante. Durante la flexión del material laminado alrededor de un mandril de metal de 2,5 mm calentado hasta 160 °C no apareció formación de grietas del material laminado.

REIVINDICACIONES

1. Partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, **caracterizadas porque** las partículas inorgánicas modificadas tienen un diámetro de partícula medio de 5 nm a 20000 nm y una envoltura exterior del 0,1 al 20 % en masa, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, de aminoplásticos y contienen de manera interlaminar del 20 al 5000 % en masa, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, de una mezcla del 50 al 98 % en masa de aminocompuestos C₁-C₃₀ esencialmente polifuncionales del tipo de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, diciandiamida, sulfonamidas y/o anilina así como sus sales y del 2 al 50 % en masa de agua.
2. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** las partículas inorgánicas con estructura de capas son silicatos, fosfatos, arsenatos, titanatos, vanadatos, niobatos, molibdatos y/o manganatos.
3. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizadas porque** las partículas inorgánicas con estructura de capas son silicatos estratificados del tipo de montmorillonita, bentonita, caolinita, muscovita, hectorita, fluorohectorita, kanemita, revdita, grumantita, ilerita, saponita, beidelita, nontronita, stevensita, laponita, taneolita, vermiculita, volkonskoíta, magadita, rectorita, halloysita, kenyaíta, sauconita, borofluoroflogopita y/o silicatos estratificados sintéticos.
4. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los aminoplásticos son resinas de melamina, resinas de urea, resinas de cianamida, resinas de diciandiamida, resinas de sulfonamida, resinas de guanamina y/o resinas de anilina.
5. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizadas porque** las resinas de melamina son policondensados de melamina o derivados de melamina y aldehídos C₁-C₁₀ con una relación molar de melamina o derivado de melamina / aldehídos C₁-C₁₀ de 1 : 1 a 1 : 6 así como sus productos de eterificación parciales con alcoholes C₁-C₁₀.
6. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los derivados de melamina son melaminas, diaminometiltriazinas y/o diaminofeniltriazinas sustituidas con grupos hidroxil-alquilo C₁-C₁₀, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₄-(oxa-alquilo C₂-C₄)₁₋₅ y/o con grupos amino-alquilo C₁-C₁₂.
7. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** los derivados de urea son tiourea, así como urea o tiourea sustituidas con grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos arilo C₆-C₁₄, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₁₀, grupos hidroxil-alquilo C₁-C₄-(oxa-alquilo C₂-C₄)₁₋₅ y/o con grupos amino-alquilo C₁-C₁₂.
8. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 1, 6 y 7, **caracterizadas porque** las sales de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, diciandiamida, sulfonamidas y/o anilina son sales con aniones inorgánicos y/u orgánicos.
9. Partículas inorgánicas modificadas de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** los aldehídos C₁-C₁₀ son formaldehído, acetaldehído, trimetilacetaldéhid, acroleína, benzaldehído, furfuro, glioxal, glutaraldehído, ftalaldehído y/o tereftaldehído.
10. Procedimiento para la producción de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, **caracterizado porque** en un reactor agitador se homogeneizan suspensiones de partículas inorgánicas con estructura de capas en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido de sólidos del 2 al 35 % en masa a de 20 a 100 °C y un tiempo de permanencia de 10 a 180 min con soluciones o suspensiones de aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales del tipo de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, guanidina, derivados de guanidina, cianamida, diciandiamida, sulfonamidas y/o anilina así como sus sales en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido de sólidos del 5 al 90 % en masa, ascendiendo el porcentaje en masa de los aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, a del 20 al 5000 % en masa, a continuación de la dispersión de las partículas inorgánicas cargadas, dado el caso tras separación parcial de la fase líquida, se añaden prepolímeros de aminoplástico del tipo de resinas de melamina, resinas de urea, resinas de cianamida, resinas de diciandiamida, resinas de sulfonamida, resinas de guanamina y/o resinas de anilina con un peso molecular numérico medio de 150 a 1000 como solución en agua y/o en disolventes orgánicos o mezclas de disolventes con un porcentaje de resina del 30 al 98 % en masa así como dado el caso del 0,1 al 2,0 % en masa, con respecto a los prepolímeros de aminoplástico, de catalizadores ácidos, y se hacen reaccionar a de 20 a 90 °C, ascendiendo el porcentaje de aminoplástico en la dispersión, con respecto a la partícula inorgánica libre de agua, a del 0,1 al 20 % en masa, el contenido de sólidos de la dispersión en partículas inorgánicas a del 0,5 al 35 % en masa y el tiempo de permanencia a de 10 a 45 min, y a continuación se secan las partículas inorgánicas modificadas con separación de la fase líquida a de 20 a 180 °C y un tiempo de permanencia de 0,1 a 8 h.
11. Procedimiento para la producción de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas, **caracterizado porque** en un reactor agitador se homogeneizan suspensiones de partículas inorgánicas con estructura de capas en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido de

5 sólidos del 2 al 35 % en masa a de 20 a 100 °C y un tiempo de permanencia de 10 a 180 min con soluciones o suspensiones de aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales del tipo de melamina, derivados de melamina, urea, derivados de urea, cianamida, diciandiamida, sulfonamidas guanidina, derivados de guanidina y/o anilina así como sus sales en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈ con un contenido de sólidos del 5 al 90 % en masa, ascendiendo el porcentaje en masa de los aminocompuestos C₁-C₃₀ polifuncionales, con respecto a las partículas inorgánicas libres de agua, a del 20 al 5000 % en masa, a continuación de la dispersión de las partículas inorgánicas cargadas, dado el caso tras separación parcial de la fase líquida, del 0,1 al 10 % en masa, con respecto a las partículas inorgánicas libres de agua, se añaden aldehídos C₁-C₁₀ como soluciones del 5 al 50 % en agua o mezclas del 5 al 99 % en peso de agua y del 95 al 1 % en masa de alcoholes C₁-C₈, que dado el caso contienen del 0,05 al 1,0 % en masa, con respecto a los aldehídos C₁-C₁₀, de catalizadores ácidos, en el plazo de 10 a 90 min a de 50 a 90 °C, y a continuación se secan las partículas inorgánicas modificadas con separación de la fase líquida a de 20 a 180 °C y un tiempo de permanencia de 0,1 a 8 h.

15 12. Uso de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas de acuerdo con la reivindicación 1, para hacer resistentes a la llama plásticos así como como aditivo para aumentar la resistencia al rayado, resistencia a UV y mejora de las propiedades de barrera de plásticos y materiales laminados de plástico, así como como catalizador o soporte de catalizador.

20 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** las partículas inorgánicas modificadas se utilizan en combinación con sales inorgánicas y/u orgánicas con cationes amonio, alquilamonio, arilamonio, fosfonio, alquifosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o aniones fosfato, fosfito, fosfonato, silicato y/o borato y/o con alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol.

25 14. Poliolefinas, que contienen del 1 al 60 % en masa, con respecto a las poliolefinas utilizadas, de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas de acuerdo con la reivindicación 1 así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados, siendo las sales inorgánicas u orgánicas sales con cationes amonio, alquilamonio, fosfonio, alquifosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o sales con aniones fosfito, fosfato, fosfonato, silicato y/o borato, que pueden estar contenidas hasta en el 25 % en masa en la poliolefina, siendo las cargas y/o los materiales de refuerzo cargas y/o fibras inorgánicas u orgánicas, que pueden estar contenidas hasta en el 40 % en masa en la poliolefina, siendo los dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, que pueden estar contenidos hasta en el 3 % en masa en la poliolefina, y siendo los alcoholes polihidroxilados alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, que pueden estar contenidos hasta en el 15 % en masa en la poliolefina.

35 15. Plásticos duroplásticos que contienen del 2 al 80 % en masa, con respecto a los plásticos duroplásticos utilizados, de partículas inorgánicas modificadas con estructura de capas de acuerdo con la reivindicación 1 así como dado el caso como aditivos adicionales sales inorgánicas u orgánicas, cargas, materiales de refuerzo, dispersantes poliméricos, adyuvantes y/o alcoholes polihidroxilados, siendo las sales inorgánicas u orgánicas sales con cationes amonio, alquilamonio, fosfonio, alquifosfonio, arilfosfonio, alcalinos y/o alcalinotérreos y/o sales con aniones fosfito, fosfato, fosfonato, silicato y/o borato, que pueden estar contenidos hasta en el 60 % en masa en los plásticos duroplásticos, siendo las cargas y/o los materiales de refuerzo cargas y/o fibras inorgánicas u orgánicas, que pueden estar contenidas hasta en el 70 % en masa en los plásticos duroplásticos, siendo los dispersantes poliméricos polímeros solubles en agua, dispersables en agua y/o emulsionables en agua, que pueden estar contenidos hasta en el 5 % en masa en los plásticos duroplásticos, y siendo los alcoholes polihidroxilados alcoholes polihidroxilados del tipo de eritritol, pentaeritritol, pentitol y/o hexitol, que pueden estar contenidos hasta en el 30 % en masa en los plásticos duroplásticos.