

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 707**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
H01B 3/00 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)
C01F 5/14 (2006.01)
H01B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2013 PCT/JP2013/061140**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13154200**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2013 E 13775328 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2837672**

54 Título: **Material compuesto ignífugo, composición de resina, y artículo moldeado**

30 Prioridad:

10.04.2012 JP 2012089441

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.12.2016

73 Titular/es:

KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(100.0%)
305 Yashimanishimachi
Takamatsu-shi, Kagawa 761-0113, JP

72 Inventor/es:

KUDO, DAISUKE;
OOHORI, KOHEI;
NAMABE, HITOSHI y
MIYATA, SHIGEO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 592 707 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

Material compuesto ignífugo, composición de resina, y artículo moldeado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de partículas de hidróxido de magnesio que tienen una forma cristalina de tipo placa y una relación de aspecto comprendida en un intervalo específico como material ignífugo.

10 Antecedentes de la técnica

Las partículas de hidróxido de magnesio se utilizan como material ignífugo para mezclar con una resina. Las partículas de hidróxido de magnesio se pueden producir usando colas de evaporación de halita, agua de mar o dolomita como fuente de magnesio y cal o sosa cáustica como fuente de álcali. Se sabe que se produce mediante la reacción de hidratación del óxido de magnesio. También se sabe que se produce haciendo reaccionar una sal de magnesio con amoníaco para cristalizar el hidróxido de magnesio.

En el proceso de producción de partículas de hidróxido de magnesio, se sabe que las partículas finas de hidróxido de magnesio se producen por adición de al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste de un ácido orgánico, ácido bórico, ácido silícico y sales solubles en agua de los mismos, todos ellos no implicados directamente en la producción de partículas de hidróxido de magnesio durante el procesamiento hidrotérmico (documento de patente 1).

Para obtener un efecto ignífugo satisfactorio mediante la introducción de partículas de hidróxido de magnesio convencionales en una resina, las partículas de hidróxido de magnesio deben usarse en una cantidad de al menos 160 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Aunque las partículas de hidróxido de magnesio en forma de placa que tienen un diámetro de partícula grande y una relación de aspecto elevada (documento de patente 2) muestran un efecto ignífugo satisfactorio incluso cuando se utilizan en una cantidad de 160 partes en peso o menos, tienen el problema que la resistencia mecánica de un producto moldeado a partir de las mismas se deteriora, afectando negativamente en gran medida las propiedades características de la resina.

Documento de patente 1 JP-A 2000-233924
Documento de patente 2 WO 2012/050222

Divulgación de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un material compuesto ignífugo que presente excelentes propiedades ignífugas, sea excelente para dispersar en una resina y pueda suprimir el deterioro de la resistencia mecánica de una resina. Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina que comprende este material compuesto ignífugo.

Los inventores de la presente invención han descubierto que cuando el hidróxido de magnesio (partículas (B)) que se ha utilizado como material ignífugo se mezcla con las partículas de hidróxido de magnesio (A) que tienen una elevada relación de aspecto en una determinada proporción, se consigue un efecto ignífugo satisfactorio incluso con un contenido relativamente bajo. La presente invención se llevó a cabo basándose en este hallazgo.

Esto es, la presente invención es un material compuesto ignífugo que comprende

- (i) 100 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (A) que tienen un espesor promedio de 10 a 100 nm, una anchura promedio de 2,4 μm o más y una relación de aspecto de 20 a 120 y
- (ii) de 100 a 900 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (B) que tienen una anchura promedio de 1 μm o menos y una relación de aspecto promedio de menos de 20.

Además, la presente invención es una composición de resina que comprende 100 partes en peso de una resina sintética y de 50 a 200 partes en peso del material compuesto ignífugo anterior.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama que muestra cómo obtener la relación de aspecto; la Fig. 2 muestra los resultados de un ensayo de índice de oxígeno (LOI) en el Ejemplo comparativo 2 y en los Ejemplos 5 y 6; y la Fig. 3 muestra una fotografía SEM (5.000 aumentos) del material compuesto ignífugo C-1 obtenido en el Ejemplo 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

<partículas de hidróxido de magnesio (A)>

5 El espesor promedio (Y) de las partículas de hidróxido de magnesio (A) es de 10 a 100 nm, preferentemente de 10 a 50 nm, más preferentemente de 10 a 30 nm. El espesor promedio es un valor medio aritmético obtenido midiendo el espesor de 10 partículas con un nanomicroscopio de investigación.

10 La anchura promedio (X) de las partículas de hidróxido de magnesio (A) es de 2,4 μm o más, preferentemente 3 μm o más, más preferiblemente 3. 5 μm o más. El límite superior es, preferentemente, de 10 μm , más preferentemente 5 μm . La anchura promedio se mide realmente a partir de una imagen obtenida mediante un microscopio de haz de electrones. A medida que la anchura promedio crece, cuando las partículas de hidróxido de magnesio se usan como aditivo para una resina sintética, el área total de su superficie de contacto con la resina sintética disminuye, la resistencia mecánica se deteriora y aparece un brillo involuntario, cambiando de esta forma el aspecto, aunque
15 mejora la estabilidad térmica.

La relación de aspecto promedio de las partículas de hidróxido de magnesio (A) es de 20 a 120, preferentemente de 40 a 120, más preferentemente de 50 a 120.

20 La relación de aspecto (X/Y) es un valor calculado a partir de los valores realmente medidos de la anchura promedio (X) y el espesor promedio (Y).

El área de la superficie específica BET de las partículas de hidróxido de magnesio (A) es preferentemente de 1 a 90 m^2/g , más preferentemente de 2 a 50 m^2/g , mucho más preferentemente de 5 a 30 m^2/g .

25 Preferentemente, las partículas de hidróxido de magnesio (A) tienen una forma de cristal discoidal y una anchura promedio de 2,4 a 10 μm .

30 Las partículas de hidróxido de magnesio (A) se pueden obtener preparando al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos existentes en una proporción específica, en una etapa de reacción o en una etapas de procesamiento hidrotérmico en un proceso conocido por sí mismo para producir las partículas de hidróxido de magnesio a partir de cloruro de magnesio u óxido de magnesio como materia prima. Los Ejemplos (I) a (IV) del proceso para producir partículas de hidróxido de magnesio (A) se proporcionan a continuación.

35 (proceso de producción (I))

40 El proceso de producción (I) se caracteriza por que, en un proceso para producir partículas de hidróxido de magnesio haciendo reaccionar cloruro de magnesio con una sustancia alcalina en medio acuoso, al menos un compuesto (al que se denomina como "compuesto aditivo" a partir de ahora en el presente documento) seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos, se añade en una cantidad de 10 a 200 % en moles basado en el cloruro de magnesio.

45 La característica del proceso de producción (I) es que una cantidad predeterminada del compuesto aditivo existe en el sistema de reacción en la producción de partículas de hidróxido de magnesio ya conocido mediante una reacción entre el cloruro de magnesio y una sustancia alcalina en un medio acuoso. Los ejemplos preferidos de la sustancia alcalina incluyen amoniaco, hidróxidos de metales alcalinos (los ejemplos típicos de los mismos son hidróxido de potasio e hidróxido de sodio) e hidróxido de calcio. La sustancia alcalina se utiliza en una cantidad de 0,5 a 1,0 equivalentes, preferentemente de 0,6 a 0,8 equivalentes basados en 1 equivalente de cloruro de magnesio.

50 Los ejemplos de compuesto aditivo que existe en el sistema de reacción son ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos que se pueden usar en combinación de dos o más. Los ácidos carboxílicos monovalentes incluyen ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico. Las sales solubles en agua de estos ácidos carboxílicos monovalentes incluyen sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio y sales de amina orgánica.
55

El compuesto aditivo se utiliza en una cantidad de 10 a 200 % en moles, preferentemente de 50 a 100 % en moles basado en el cloruro de magnesio. Al cambiar la cantidad de este compuesto aditivo en este intervalo, la relación de aspecto (H) de las partículas de hidróxido de magnesio obtenidas se puede controlar a voluntad. Para obtener
60 partículas que tengan la relación de aspecto deseada (H), principalmente el tipo y la cantidad del compuesto aditivo se pueden determinar mediante experimentos preliminares simples. Sin entrar en detalles, tiende a obtenerse una relación de aspecto (H) más elevada cuando mayor sea el contenido (concentración) del compuesto aditivo. El intervalo preferido de la cantidad de compuesto aditivo difiere dependiendo del tipo de compuesto aditivo. Si el compuesto aditivo es un ácido acético o una sal del mismo, la cantidad de compuesto aditivo es, preferentemente,
65 de 10 a 200 % en moles, especialmente preferentemente de 50 a 100 % en moles basado en el cloruro de magnesio. Si el compuesto aditivo es ácido propiónico, ácido butírico o una sal soluble en agua de los mismos, la

cantidad del compuesto aditivo es preferentemente de 30 a 80 % en moles basado en el cloruro de magnesio. La reacción entre el cloruro de magnesio y la sustancia alcalina en un medio acuoso (preferentemente agua) se lleva a cabo generalmente de 0 a 60 °C, preferentemente de 10 a 50 °C, con agitación.

5 Se pueden obtener partículas uniformes que tienen una distribución de tamaño de partículas estrecha procesando además hidrotérmicamente las partículas de hidróxido de magnesio obtenidas. El procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo de 100 a 250 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, durante de 20 minutos a 48 horas, preferentemente de 2 a 12 horas en un medio acuoso.

10 (proceso de producción (II))

Este proceso de producción se caracteriza por que, en un proceso para producir partículas de hidróxido de magnesio haciendo reaccionar cloruro de magnesio con una sustancia alcalina en medio acuoso, y procesando hidrotérmicamente la suspensión obtenida de partículas de hidróxido de magnesio, el procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo añadiendo al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos, se añade en una cantidad de 10 a 200 % en moles basado en el hidróxido de magnesio.

En este proceso de producción (II), el compuesto aditivo no está en la etapa de reacción del proceso de producción (I) pero se encuentra en la etapa de procesamiento hidrotérmico. Por lo tanto, el proceso de producción (II) difiere sustancialmente del proceso de producción (I). En consecuencia, la reacción entre el cloruro de magnesio y la sustancia alcalina en el proceso de producción (II) es la misma que en el proceso de producción (I), incluyendo el tipo y la cantidad de sustancia alcalina y condiciones de reacción. El tipo de compuesto aditivo en el procesamiento hidrotérmico es el mismo que anteriormente, y la cantidad del compuesto aditivo es sustancialmente la misma que anteriormente, salvo que el hidróxido de magnesio formado se utiliza como base.

(proceso de producción (III))

Este proceso de producción se caracteriza por que, en un proceso para producir partículas de hidróxido de magnesio llevando a cabo la reacción de hidratación de óxido de magnesio en un medio acuoso, la reacción de hidratación se lleva a cabo añadiendo al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos, se añade en una cantidad de 10 a 200 % en moles basado en el óxido de magnesio. La característica de este proceso de producción (III) es que una cantidad predeterminada del compuesto aditivo existe en el sistema de reacción en el proceso de producción de partículas de hidróxido de magnesio ya conocido mediante una reacción de hidratación del óxido de magnesio en un medio acuoso. Esta reacción de hidratación por lo general se lleva a cabo de 0 a 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C, durante de 20 minutos a 5 horas, preferentemente de 30 minutos a 4 horas, con agitación.

El compuesto aditivo a añadir al sistema de reacción se selecciona entre los mismos compuestos que se han explicado para el proceso de producción (I). La cantidad de compuesto aditivo es de 10 a 200 % en moles, preferentemente de 50 a 100 % en moles basado en el óxido de magnesio de magnesio. Las partículas de hidróxido de magnesio (A) se obtienen mediante la reacción de hidratación anterior. Se pueden obtener partículas uniformes excelentes que tienen una distribución de tamaño de partículas estrecha procesando además hidrotérmicamente las partículas de hidróxido de magnesio obtenidas. Este procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo de forma deseable de 100 a 250 °C, preferentemente de 120 a 200 °C, durante de 20 minutos a 48 horas, preferiblemente de 2 a 12 horas.

(proceso de producción (IV))

Este proceso de producción se caracteriza por que, en un proceso para producir partículas de hidróxido de magnesio llevando a cabo la reacción de hidratación del óxido de magnesio en medio acuoso, y procesando hidrotérmicamente la suspensión obtenida de partículas de hidróxido de magnesio, el procesamiento hidrotérmico se lleva a cabo añadiendo al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos monovalentes y sales solubles en agua de los mismos, se añade en una cantidad de 10 a 200 % en moles basado en el hidróxido de magnesio.

En este proceso de producción (IV), el compuesto aditivo no está en la reacción de hidratación del proceso de producción (III) pero se encuentra en la etapa de procesamiento hidrotérmico. Por lo tanto, el proceso de producción (IV) difiere sustancialmente del proceso de producción (III). En consecuencia, las condiciones de la reacción de hidratación de este proceso de producción (IV) son sustancialmente las mismas que las explicadas para el proceso de producción (III). El tipo de compuesto aditivo en el procesamiento hidrotérmico es el mismo que el explicado para el proceso de producción (I). La cantidad del compuesto aditivo es también sustancialmente la misma que se ha explicado para el proceso de producción (III) anterior, salvo que el hidróxido de magnesio formado se utiliza como base.

65

Mediante el uso de uno cualquiera de los anteriores procesos de producción (I) a (IV), se pueden obtener las partículas de hidróxido de magnesio (A). De estos procesos, se prefieren los procesos de producción (I) y (III), y se pueden obtener partículas que tienen un tamaño de partículas y una relación de aspecto uniforme y tienen alta calidad llevando a cabo adicionalmente el procesamiento hidrotérmico después de la reacción de estos procesos.

5 Las partículas de hidróxido de magnesio (A) obtenidas se pueden pulverizar por medios tales como la filtración, deshidratación, secado y trituración.

<partículas de hidróxido de magnesio (B)>

10 En el material compuesto ignífugo de la presente invención, las partículas de hidróxido de magnesio (B) que se utilizan para mezclar con las partículas de hidróxido de magnesio (A) no están especialmente limitadas si tienen una relación de aspecto inferior a 20 y se conocen normalmente como material ignífugo. Dicho de forma más específica, preferentemente, las partículas de hidróxido de magnesio (B) tienen una relación de aspecto de 1 a 15, una anchura promedio de 1 μm o menos, preferentemente de 0,7 μm o menos y un área de superficie específica BET de 1 a 150

15 m^2/g .

La relación de aspecto, anchura promedio y área de superficie específica BET de las partículas de hidróxido de magnesio (B) se mide con los mismos métodos que para las partículas de hidróxido de magnesio (A).

20 El contenido de las partículas de hidróxido de magnesio (B) es de 100 a 900 partes en peso, preferentemente de 200 a 700 partes en peso, más preferiblemente de 200 a 400 partes en peso basado en 100 partes en peso de las partículas de hidróxido de magnesio (A).

<composición de resina>

25 El material compuesto ignífugo de la presente invención se puede mezclar con una resina sintética que es para incluir partículas de hidróxido de magnesio como material ignífugo. El contenido del material compuesto ignífugo es de 50 a 200 partes en peso, preferentemente de 60 a 190 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina sintética.

30 Los ejemplos de la resina sintética incluyen resinas termoplásticas tales como polímeros y copolímeros de olefina $\text{C}_2\text{-C}_8$ (α -olefina) incluyendo polietileno, polipropileno, copolímero de etileno/propileno, polibuteno y poli 4-metilpenteno-1, copolímeros de olefina-dieno, copolímero de etileno-acrilato, poliestireno, resina ABS, resina AAS, resina AS, resina MBS, resina de copolímero de etileno/cloruro de vinilo, resina de copolímero de etileno/acetato de

35 vinilo, resina de polímero injertada de etileno-cloruro de vinilo-acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, poli(cloruro de vinilo), polietileno clorado, polipropileno clorado, copolímero de cloruro de vinilo propileno, resina de acetato de vinilo, resina fenoxídica, poliacetil, poliamida, poliimida, policarbonato, polisulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, politerftalato de etileno, tereftalato de polibutileno y resina metacrílica.

40 De estas resinas termoplásticas, se prefieren las poliolefinas y copolímeros de las mismas, ilustradas por resinas basadas en polipropileno tales como homopolímero de polipropileno y el copolímero de etileno-propileno, resinas basadas en polietileno tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de ultrabaja densidad lineal, polietileno de ultrabaja densidad, EVA (resina de etileno acetato de vinilo), EEA (resina de etileno acrilato de etilo), EMA (resina de copolímero de etileno acrilato de metilo), EAA (resina de copolímero de etileno

45 ácido acrílico) y polietileno de peso molecular ultrabajo, y polímeros y copolímeros de olefina $\text{C}_2\text{-C}_6$ (α -etileno) tales como polibuteno y poli-4-metilpenteno-1.

Además, las resinas termoendurecibles tales como resina epoxi, resina fenólica, resina de melamina, resina de poliéster insaturado, resina alquídica y resina de urea, y cauchos sintéticos tales como EPDM, caucho de butilo, caucho de isopreno, SBR, NBR, polietileno clorosulfonado, NIR, caucho de uretano, caucho de butadieno, caucho acrílico, caucho de silicona y caucho de flúor también están incluidas.

Aunque las partículas de hidróxido de magnesio (A) y (B) se pueden mezclar con una resina sintética como tales, se pueden tratar con un agente de tratamiento de la superficie antes de su uso.

55 Los ejemplos de agente de tratamiento de la superficie incluyen ácidos grasos superiores que tienen 10 o más átomos de carbono tales como ácido esteárico, ácido erúico, ácido palmítico, ácido láurico y ácido behénico.

Las sales de metales alcalinos de los ácidos grasos superiores anteriormente mencionados también están incluidas. Las sales de éster de ácido sulfúrico de un alcohol superior tal como alcohol esterarílico y alcohol oleílico están incluidas adicionalmente.

65 Los tensioactivos aniónicos, tales como sales de éster del ácido sulfúrico de polietileno y éster de glicol, sales de éster de ácido sulfúrico con enlace amida, sales de éster de ácido sulfúrico con enlace éster, sulfonatos con enlace éster, sales de ácido sulfónico con enlace amida, sales de ácido sulfónico con enlace éter, sales de ácido

alquilarilsulfónico con enlace éter, sales de ácido alquilarilsulfónico con enlace éster y sales de ácido alquilarilsulfónico con enlace amida también están incluidas.

5 Los monoésteres y diésteres de ácido ortofosfórico y alcohol oleílico o alcohol esterarílico, mezclas de los mismos, y ésteres de ácido fosfórico de una sal metálica de ácido o álcali o sal de amina están adicionalmente incluidos.

10 Los agentes de acoplamiento de silano tales como vinil triclorosilano, vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil tris(β -metoxietoxi)silano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, N- β (aminoetil) γ -aminopropilmetildietoxisilano, N- β (aminoetil) γ -aminopropiltrimetoxisilano, N- β (aminoetil) γ -aminopropiltriethoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano también están incluidos. Los agentes de acoplamiento basados en titanato tales como titanato de isopropiltriisoestearoilo, isopropiltris(dioctilpirofosfato)titanato, isopropiltri(N-aminoetil-aminoetil)titanato, titanato de isopropiltridecibencenosulfonilo, tetraoctilbis(ditridecilsfosfito)titanato, titanato de bis(dioctilpirofosfato)oxiacetato, titanato de isopropiltridecibencenosulfonilo, bis(dioctilfosfito)titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra(2,2-dialiloximetil-1-butylbis-(ditridecil)fosfito), titanato de bis(dioctilpirofosfato)etileno, titanato de isopropiltriocanoilo, titanato de isopropildimetacril isoestearoilo, titanato de isopropilisostearoil diacrililo, titanato de isopropiltri(dioctilpirofosfato), titanato de isopropiltricumilfenilo, titanato de dicumilfeniloxi acetato y titanato de diisoestearoil etileno también están incluidos.

Los agentes de acoplamiento basados en aluminio tales como diisopropilato de acetoalcoxialuminio también están incluidos.

25 Fosfito de trifenilo, fosfito de trifeniltricedilo, fosfito de tridecifenilo, fosfito de isodecifenilo, fosfito de trinonifenilo, fosfito de 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butylfenil)-ditridecilo y tiofosfito de trilaurilo también están incluidos.

Los ésteres de alcohol polihidroxiado y un ácido graso tal como monoestearato de glicerina y monooleato de glicerina también están incluidos adicionalmente.

30 Para recubrir las superficies de las partículas de hidróxido de magnesio con un agente de tratamiento de la superficie, se puede utilizar un proceso por vía húmeda o un proceso por vía seca ya conocidos. Por ejemplo, como proceso por vía húmeda, el agente de tratamiento de la superficie en forma de líquido o emulsión se añade a la suspensión de partículas de hidróxido de magnesio y se mezcla completamente con la suspensión, mecánicamente a una temperatura de 100 °C o inferior. Como proceso por vía húmeda, el agente de tratamiento de la superficie en forma de líquido, sólido o emulsión se añade a las partículas de hidróxido de magnesio con agitación, y se mezclaron completamente con las partículas con calentamiento o sin calentamiento con un mezclador tal como un mezclador Henschel. La cantidad de agente de tratamiento de la superficie se puede seleccionar de forma adecuada, pero preferentemente aproximadamente un 10 % o menos basado en el peso de las partículas de hidróxido de magnesio. Se puede producir un producto final seleccionando adecuadamente y llevando a cabo medios tales como enjuagado, deshidratación, granulación, secado, trituración y clasificación sobre las partículas de hidróxido de magnesio con la superficie tratada, según necesidad.

<artículo moldeado>

45 La presente invención incluye un artículo moldeado formado a partir de la anterior composición de resina. Los ejemplos del artículo moldeado incluyen un cable eléctrico ignífugo revestido con la anterior composición de resina.

<uso>

50 La presente invención incluye el uso del material compuesto ignífugo que comprende (i) 100 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (A) que tienen un espesor promedio de 10 a 100 nm, una anchura promedio de 2,4 μ m o más y un valor promedio de la relación de aspecto de 20 a 120 y (ii) de 100 a 900 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (B) que tienen una anchura promedio de 1 μ m o menos y un valor promedio de la relación de aspecto inferior a 20 como material ignífugo para resinas sintéticas.

Ejemplos

60 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención, pero en forma alguna deben tomarse como limitantes. En los Ejemplos, la (1) anchura promedio, (2) área de superficie específica BET, (3) espesor promedio y (4) relación de aspecto promedio de las partículas de hidróxido de magnesio son valores medidos o calculados mediante los siguientes métodos.

(1) Anchura promedio

Esta se midió usando un microscopio electrónico de barrido (S-3000N de Hitachi, Ltd.). 5 mg de una muestra en polvo se añadieron a 5 ml de etanol, se trataron con ondas de ultrasonido durante 10 minutos y se evaporaron sobre una tabla para muestras de aluminio, y se llevó a cabo la evaporación de oro para preparar las muestras de medición. Los diámetros largos de 10 partículas en total se midieron realmente en el campo de visión a 10.000 aumentos para calcular un valor promedio aritmético como anchura promedio.

(2) Área de superficie específica BET de las partículas de hidróxido de magnesio

Esta se midió mediante un método de adsorción de nitrógeno líquido.

(3) Espesor promedio

Este se midió usando un nanomicroscopio de investigación (fabricado por OLYMPUS Corporation, modo SPM). 1 mg de una muestra en polvo se añadió a 5 ml de etanol, se trató con ondas de ultrasonido durante 10 minutos y se evaporó sobre una placa de cristal de mica para preparar las muestras de medición. Se midieron un total de 10 muestras de medición para calcular un valor promedio aritmético como la anchura promedio.

(4) Relación de aspecto promedio

Basándose en la hipótesis de que las partículas de hidróxido de magnesio son, cada una de ellas, un monocristal de forma hexagonal regular columnar con el mismo tamaño de partículas que se muestra en la Fig. 1, X se obtuvo basándose en los valores de A e Y medidos realmente para calcular la relación de aspecto.

X: anchura promedio (nm)
Y: espesor promedio (nm)
H: relación de aspecto promedio (X/Y)

(5) Relación en peso de las partículas (A) a las partículas (B)

Esta se midió usando un microscopio electrónico de barrido (S-3000N de Hitachi, Ltd.). Se añadieron 5 mg de una muestra en polvo a 5 ml de etanol, se trataron con ondas de ultrasonido durante 10 minutos y se evaporaron sobre una tabla para muestras de aluminio, y se llevó a cabo la evaporación de oro para preparar las muestras de medición. Un total de 10 muestras de medición en el campo de visión se midieron a 10.000 aumentos para obtener las áreas ocupadas en el campo de visión de las partículas (A) y (B) en realidad o mediante el uso de un programa informático analítico para calcular los valores de promedio aritmético como el promedio de las áreas ocupadas. La relación en peso de las partículas (A) y las partículas (B) se obtuvo multiplicando las áreas promedio ocupadas por el espesor promedio de las partículas (A) y las partículas (B).

Ejemplo de síntesis 1 (partículas de hidróxido de magnesio A-1)

200 ml de una solución acuosa de cloruro de magnesio preparada a una concentración de 4,28 mol/l y un 50 % en moles basado en el cloruro de magnesio de acetato de sodio trihidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se introdujeron en un autoclave, y 412 ml de una solución acuosa de sosa cáustica 3,33 N se añadieron gota a gota a la mezcla en agitación para llevar a cabo una reacción a 30 °C durante 20 minutos de tal forma que se obtenga una suspensión líquida de partículas de hidróxido de magnesio. Esta suspensión líquida se procesó hidrotérmicamente a 170 °C durante 4 horas, se deshidrató, se enjuagó (200 ml) y se secó a 105 °C durante 24 horas para obtener partículas de hidróxido de magnesio A-1.

La anchura promedio, espesor promedio, área de superficie específica BET y relación de aspecto promedio de las partículas A1 se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo de síntesis 2 (partículas de hidróxido de magnesio A-2)

Se introdujeron 200 ml de una solución acuosa de cloruro de magnesio (fabricada por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) preparada a una concentración de 4,28 mol/l en un autoclave, y 412 ml de una solución acuosa de sosa cáustica 3,33 N se añadieron gota a gota a lo anterior en agitación para llevar a cabo una reacción a 30 °C durante 20 minutos de tal forma que se obtenga una suspensión líquida de partículas de hidróxido de magnesio. Acetato de sodio trihidratado (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió en una cantidad de 100 % en moles basado en el cloruro de magnesio a esta suspensión líquida, se agitó durante 5 minutos, se procesó hidrotérmicamente a 170 °C durante 12 horas, se deshidrató, se enjuagó (200 ml) y se secó a 105 °C durante 24 horas para obtener partículas de hidróxido de magnesio A-2.

La anchura promedio, espesor promedio, área de superficie específica BET y relación de aspecto promedio de las partículas A2 se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo de síntesis 3 (partículas de hidróxido de magnesio A-3)

500 ml de una solución acuosa de cloruro de magnesio preparada a una concentración de 1,50 mol/l se introdujeron en un autoclave, y 350 ml de una solución acuosa de sosa cáustica 3,00 N se añadieron gota a gota a la solución anterior con agitación para llevar a cabo una reacción a 30 °C durante 20 minutos de tal forma que se obtenga una suspensión líquida de partículas de hidróxido de magnesio. Propionato de sodio (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se añadió en una cantidad de 60 % en moles basado en el cloruro de magnesio a esta suspensión líquida, se agitó durante 5 minutos, se procesó hidrotérmicamente a 170 °C durante 4 horas, se deshidrató, se enjuagó (200 ml) y se secó a 105 °C durante 24 horas para obtener partículas de hidróxido de magnesio A-3.

La anchura promedio, espesor promedio, área de superficie específica BET y relación de aspecto promedio de las partículas A3 se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo de síntesis 4 (partículas de hidróxido de magnesio B-1)

200 ml de una solución acuosa de cloruro de magnesio preparada a una concentración de 4,28 mol/L se introdujeron en un autoclave, y 412 ml de una solución acuosa de sosa cáustica 3,33 N se añadieron gota a gota a lo anterior en agitación para llevar a cabo una reacción a 30 °C durante 20 minutos de tal forma que se obtenga una suspensión líquida de partículas de hidróxido de magnesio. Esta suspensión líquida se procesó hidrotérmicamente a 170 °C durante 4 horas, se deshidrató, se enjuagó (200 ml) y se secó a 105 °C durante 24 horas para obtener partículas de hidróxido de magnesio B-1.

La anchura promedio, espesor promedio, área de superficie específica BET y relación de aspecto promedio de las partículas B-1 se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo de síntesis 1	Ejemplo de síntesis 2	Ejemplo de síntesis 3	Ejemplo de síntesis 4
Nombre de la partícula	-	A-1	A-2	A-3	B-1
Anchura promedio (X)	µm	2,495	3,546	4,609	0,685
Espesor promedio (Y)	nm	55	45	44	180
Relación de aspecto promedio (H)	-	45,4	78,8	104,8	3,8
área de superficie específica BET	m ² /g	7,68	8,23	7,30	5,80

Ejemplo 1 (material compuesto ignífugo C-1)

30 partes en peso (100 partes en peso) de las partículas (A-2) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 2 se mezclaron con 120 partes en peso (400 partes en peso) de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4 para producir un material compuesto ignífugo C-1. En la Fig. 3 se muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto ignífugo C-1 (5.000 aumentos).

Ejemplo 2 (material compuesto ignífugo C-2)

40 partes en peso (100 partes en peso) de las partículas (A-2) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 2 se mezclaron con 110 partes en peso (275 partes en peso) de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4 para producir un material compuesto ignífugo C-2.

Ejemplo comparativo 1 (producción de la composición de resina)

150 partes en peso de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4 se añadieron a 100 partes en peso de polietileno (PE) para preparar una composición de resina. El PE y las partículas de hidróxido de magnesio se amasaron en fundido juntas a 150 °C usando un equipo *plastomill* (fabricado por BRABENDER GmbH & Co.), y la composición de resina obtenida se moldeó en prensa (prensa hidráulica de tipo Shindo SF de Shinto Metal Industries Corporation) para preparar una probeta de ensayo con un espesor no determinante.

Se realizó un ensayo de inflamabilidad según el método de ensayo de incendio vertical UL94 (1/8 pulgada, 0,32 centímetros). El alargamiento a tracción de la composición de resina obtenida se midió según la norma JIS K7161. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 3 (producción de la composición de resina)

150 partes en peso del material compuesto ignífugo C-1 obtenido en el Ejemplo 1 se mezclaron con 100 partes en peso de polietileno (PE) para preparar una composición de resina. El método de amasado y el método para preparar una probeta de ensayo fueron análogos a los del Ejemplo comparativo 1.

Se realizó un ensayo de inflamabilidad según el método de ensayo de incendio vertical UL94 (1/8 pulgada, 0,32 centímetros). El alargamiento a tracción de la composición de resina obtenida se midió según la norma JIS K7161. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 4 (producción de la composición de resina)

150 partes en peso del material compuesto ignífugo C-2 obtenido en el Ejemplo 2 se mezclaron con 100 partes en peso de polietileno (PE) para preparar una composición de resina. El método de amasado y el método para preparar una probeta de ensayo fueron análogos a los del Ejemplo comparativo 1.

Se realizó un ensayo de inflamabilidad según el método de ensayo de incendio vertical UL94 (1/8 pulgada, 0,32 centímetros). El alargamiento a tracción de la composición de resina obtenida se midió según la norma JIS K7161. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Relación de mezclado (partes en peso)			UL94V	Alargamiento a tracción (%)
	PE	Material compuesto ignífugo			
		B-1	A-2		
Ejemplo comparativo 1	100	150	-	No según la norma	20
Ejemplo 3	100	120	30	V-0	16
Ejemplo 4	100	110	40	V-1	18

Para conseguir una puntuación de V-0 solamente con el hidróxido de magnesio (B), se deben usar al menos 160 partes en peso de hidróxido de magnesio (B). Sin embargo, como se desprende de los Ejemplos 3 y 4, se obtiene un mayor efecto ignífugo con una cantidad más pequeña de hidróxido de magnesio que antes mediante el uso de una combinación de hidróxido de magnesio (A) e hidróxido de magnesio (B).

Como se desprende de los Ejemplos 3 y 4 y el Ejemplo comparativo 1, la composición de resina que comprende el material compuesto ignífugo de la presente invención muestra el mismo nivel de alargamiento a tracción que la composición de resina que comprende el hidróxido de magnesio (B).

Ejemplo 5 (material compuesto ignífugo C-3)

Se produjo un material compuesto ignífugo C-3 por mezcla de 30 partes en peso (100 partes en peso) de las partículas (A-3) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 3 con 120 partes en peso (400 partes en peso) de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4.

Ejemplo 6 (material compuesto ignífugo C-4)

Se produjo un material compuesto ignífugo C-4 por mezcla de 40 partes en peso (100 partes en peso) de las partículas (A-3) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 3 con 110 partes en peso (275 partes en peso) de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4.

Ejemplo comparativo 2 (producción de la composición de resina)

Se produjo una composición de resina añadiendo 2 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano (fabricados por Nippon Unicar Co., Ltd.), 2 partes en peso de peróxido de dicumilo (DCP, fabricado por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 2 partes en peso de un antioxidante de fenol impedido (fabricado por Ciba-Geigy Corporation) y 150 partes en peso de las partículas (B-1) obtenidas en el Ejemplo de síntesis 4 a 100 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.). Las materias primas anteriores se amasaron en fundido juntas a 80 °C usando un equipo *plastomill* (fabricado por BRABENDER GmbH & Co.), y la composición de resina obtenida se moldeó en prensa (prensa hidráulica de tipo Shindo SF de Shinto Metal Industries Corporation) para preparar una probeta de ensayo con un espesor no determinante.

Para evaluar la continuidad de combustión de la probeta de ensayo, se preparó una prueba del índice de oxígeno LOI según la norma ASTM D2863. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y en la Fig. 2.

Ejemplo 5 (producción de la composición de resina)

5 Se produjo una composición de resina añadiendo 2 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano (fabricados por Nippon Unicar Co., Ltd.), 2 partes en peso de peróxido de dicumilo (DCP, fabricado por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 2 partes en peso de un antioxidante de fenol impedido (fabricado por Ciba-Geigy Corporation) y 150 partes en peso de las partículas (C-3) obtenidas en el Ejemplo 5 a 100 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.). El método de amasado y el método para preparar una probeta de ensayo fueron análogos a los del Ejemplo comparativo 2.

10 Para evaluar la continuidad de combustión de la probeta de ensayo, se preparó una prueba del índice de oxígeno LOI según la norma ASTM D2863. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y en la Fig. 2.

15 Ejemplo 6 (producción de la composición de resina)

20 Se produjo una composición de resina añadiendo 2 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano (A-172, fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.), 2 partes en peso de peróxido de dicumilo (DCP, fabricado por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 2 partes en peso de un antioxidante de fenol impedido (IRGANOX1010, fabricado por Ciba-Geigy Corporation) y 150 partes en peso de las partículas (C-4) obtenidas en el Ejemplo 5 a 100 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.). El método de amasado y el método para preparar una muestra de ensayo fueron análogos a los del Ejemplo comparativo 2.

25 Para evaluar la continuidad de combustión de la probeta de ensayo, se preparó una prueba del índice de oxígeno LOI según la norma ASTM D2863. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y en la Fig. 2.

Tabla 3

	Relación de mezclado (partes en peso)						ILO
	EVA	A-172	DCP	IRGANOX1010	Material compuesto ignífugo		
					B-1	A-3	
Ejemplo comparativo 2	100	2	2	2	150	-	39,5
Ejemplo 5	100	2	2	2	120	30	42,0
Ejemplo 6	100	2	2	2	110	40	44,0

30 **Efecto de la invención**

35 Como el material compuesto ignífugo de la presente invención contiene partículas de hidróxido de magnesio (A) que tienen una elevada relación de aspecto y partículas de hidróxido de magnesio (B) diferentes en una determinada proporción, se consigue un efecto ignífugo satisfactorio con un contenido relativamente bajo basado en la resina. El material compuesto ignífugo de la presente invención tiene una excelente dispersabilidad en una resina.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto ignífugo que contiene
- 5 (i) 100 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (A) que tienen un espesor promedio de 10 a 100 nm, una anchura promedio de 2,4 μm o más y una relación de aspecto de 20 a 120 y
 (ii) de 100 a 900 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (B) que tienen una anchura promedio de 1 μm o menos y una relación de aspecto promedio de menos de 20.
- 10 2. Una composición de resina que comprende 100 partes en peso de una resina sintética y de 50 a 200 partes en peso del material compuesto ignífugo de la reivindicación 1.
3. Un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina de la reivindicación 2.
- 15 4. Un cable eléctrico ignífugo revestido con la composición de resina de la reivindicación 2.

Fig. 1

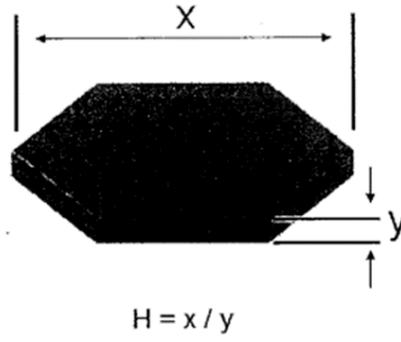
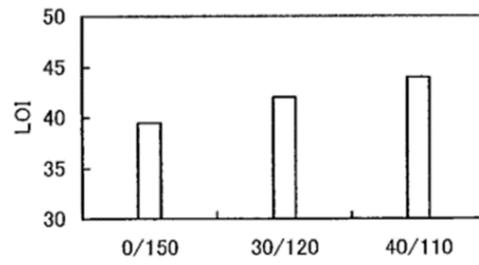


Fig. 2



A-3 (partes en peso)/B-1 (partes en peso)

Fig. 3

