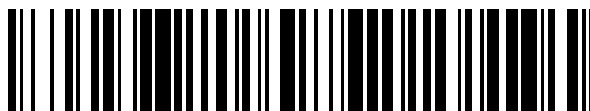


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 109**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 3/22</b>	(2006.01)
<b>C08J 3/205</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/24</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/02</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/08</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/10</b>	(2006.01)
<b>C09C 3/12</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2009 E 09008652 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2141189**

54 Título: **Procedimiento para la producción de unas masas endurecibles, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y preferiblemente funcionalizadas así como de unos polímeros termoplásticos o termoestables endurecidos o respectivamente de unos cuerpos compuestos, que contienen partículas de un material de carga de hidróxido de magnesio desaglomeradas y distribuidas homogéneamente**

30 Prioridad:

**04.07.2008 DE 102008031360**

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

**05.12.2016**

73 Titular/es:

**K+S AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
BERTHA-VON-SUTTNER-STRASSE 7  
34131 KASSEL, DE**

72 Inventor/es:

**GLENDE, CHRISTOPHER DAVID;  
DRESSEL, STEFAN y  
STAHL, INGO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 593 109 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

5 Procedimiento para la producción de unas masas endurecibles, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y preferiblemente funcionalizadas así como de unos polímeros termoplásticos o termoestables endurecidos o respectivamente de unos cuerpos compuestos, que contienen partículas de un material de carga de hidróxido de magnesio desaglomeradas y distribuidas homogéneamente

10 El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de unas masas endurecibles que contienen partículas con un tamaño a la nanoescala (que en lo sucesivo se denominarán "nanoescalares"), revestidas, desaglomeradas y distribuidas homogéneamente. También, el presente invento se refiere a la elaboración de unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, preferiblemente revestidas previamente, como una suspensión o dispersión en un disolvente acuoso, que también eventualmente pueden presentarse en estado secado. También, después de la desecación de la suspensión o dispersión y de un renovado proceso de resuspensión/dispersión en un disolvente orgánico mediando adición de un agente dispersivo D, en una segunda etapa del procedimiento puede seguir una desaglomeración mediante un molino de perlas o un tratamiento con ultrasonidos. A continuación, las dispersiones en disolventes acuosos u orgánicos, que se han producido, se pueden incorporar en un componente de una masa endurecible. Por lo demás, el presente invento se dirige también a un procedimiento para la producción de un material polimérico endurecido. Finalmente, el presente invento pone a disposición unas masas endurecibles, unos materiales poliméricos producidos a partir de ellas, en particular unos materiales termoestables o termoplásticos, así como un material compuesto que contiene las masas endurecibles o los materiales poliméricos producidos conforme al invento en combinación con unos agentes de refuerzo.

20 **Estado de la técnica**

Es conocido en general que se incorporan unos materiales de carga en unos materiales sintéticos para la modificación de las propiedades. Estos materiales de carga, pueden estar, en lo que se refiere a su tamaño de partículas, tanto en una escala gruesa como también en una escala nanométrica y se presentan usualmente como polvos secados.

25 Unos materiales compuestos en una matriz de resina epoxídica se pueden emplear por ejemplo en la construcción de aviones, en la astronáutica - p.ej. para satélites -, para la construcción de vehículos automóviles, en la construcción de embarcaciones, para la construcción de edificios, en la construcción ferroviaria, para volantes de inercia y para recipientes a presión. Por ejemplo tales posibilidades se describen en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/0064228 y en el de patente europea EP 1 094 087. Otros ejemplos de materiales compuestos para rotores para instalaciones de energía eólica, se exponen en la publicación Kunststoffe (Materiales sintéticos), cuaderno 11 (2002), páginas 119-124.

30 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2005/054357 se describen unos sulfatos de bario nanoescalares. Éstos son incorporados en un estado desaglomerado en resinas epoxídicas y hacen posible una mejora de la resistencia a la fricción con impacto y del alargamiento a la rotura. Las nanopartículas a base de sulfato de bario que se describen en esta solicitud, están modificadas con un poliétercarboxilato, que para la reacción con la resina epoxídica tiene grupos hidroxilo terminales. Éstos son desfavorables para la reacción con la resina epoxídica, puesto que los mencionados grupos hidroxilo reaccionan con los grupos epoxi de la resina de un modo lento de reaccionar y, por consiguiente, se establece sólo condicionadamente un acoplamiento de las nanopartículas con la resina epoxídica.

40 Las resinas epoxídicas descritas en ese documento WO 2005/054357 se emplean por ejemplo como materiales de construcción ligeros en instalaciones de energía eólica, tubos, recipientes, etc. No obstante, los grupos funcionales mencionados en ese documento no hacen posible la fijación completa de los materiales de carga a las resinas. Por lo demás, existe una necesidad de poner a disposición unos materiales compuestos mejorados, que hagan posible un aumentado alargamiento a la rotura y una aumentada resistencia a la flexión con impacto con simultánea elevación del módulo E.

Finalmente, existe una necesidad permanente de materiales cada vez más ligeros, con el fin de producir unos correspondientes materiales, debiendo ser producibles éstos al precio más barato que sea posible.

50 En ese documento WO 2005/054357 el sulfato de bario descrito se utiliza o bien en forma secada, o como una suspensión acuosa. Para la incorporación en resinas, a partir de las cuales resultan unos materiales termoestables o termoplásticos, mediante un agitador intensivo o un Ultraturax, las mezclas de un material de carga secado y molido se mezclaban y homogeneizaban con la resina o con el agente endurecedor y a continuación se polimerizaban por adición de los respectivamente otros componentes. En el caso de tales materiales termoplásticos o termoestables, en los que el material de carga nanoescalar secado se mezcla, en forma pulverulenta mediante un dispositivo disolvedor o un Ultraturax, intensamente con la resina, solamente puede ser destruida una fracción de los materiales aglomerados de los aglomerados de sulfato de bario. En ambos casos descritos, las fuerzas de cizalladura incorporadas no son suficientes para una desaglomeración completa de los materiales de carga nanoescalares.

De esta manera, después de un endurecimiento se obtienen unos materiales poliméricos que contienen

nanopartículas aglomeradas en la región de los micrómetros con el perfil de propiedades mecánicas de los materiales de carga con un tamaño a escala gruesa (denominados en lo sucesivo "grososcalares").

5 El hidróxido de magnesio y el trihidróxido de aluminio se emplean en los más diferentes polímeros como agentes de protección contra incendios minerales, que están exentos de halógenos. Estos materiales de carga se emplean con un tamaño grososcalar y con unos contenidos de material de carga de por lo menos 50 % en peso en unos polímeros. Con un contenido de material de carga de por lo menos 50 % en peso, p.ej. con unos contenidos de 55 a 65 % en peso, según sea el polímero, de acuerdo con el ensayo de protección contra incendios UL94 desarrollado por Underwriter Laboratory en los EE.UU. se puede conseguir la clase de incendios V0 - pero las propiedades mecánicas del material sintético padecen manifiestamente bajo el alto contenido de material de carga inorgánico. 10 Con frecuencia se inicia una fragilización del material sintético, que está vinculada con una pequeña capacidad de recibir impactos y unos pequeños valores de alargamiento a la rotura.

15 Acerca de la temática "un hidróxido de magnesio nanoescalar como agente ignífugo en polímeros" ya existe un gran número de publicaciones. Así, por ejemplo el documento WO 99/08962 describe la molienda en húmedo de una suspensión espesa de hidróxido de magnesio mediando adición de polímeros catiónicos como agentes dispersivos. No obstante, en el caso de este procedimiento no se divulgan ni la adaptación de la polaridad de las partículas a la matriz polimérica diana para una posterior mejor incorporación en polímeros, ni una funcionalización de las partículas para la optimización de las propiedades mecánicas. También, es muy pequeño el contenido de agente dispersivo que se describe en este documento.

20 En el documento US 2004/074361 se describe un proceso de revestimiento de aglomerados de hidróxido de magnesio grososcalares con unos aditivos que son en parte reactivos, tales como unos silanos funcionalizados. También en este caso se utiliza como sustancia de partida un polvo seco y por consiguiente aglomerado de hidróxido de magnesio, de manera tal que también en el presente caso se revisten solamente los aglomerados. Finalmente, el documento WO 2002/081574 describe un proceso de revestimiento de un polvo de hidróxido de magnesio en un mezclador de Henschel con aminosilanos, titanatos, zirconatos y ácidos grasos, y la subsiguiente 25 incorporación en poliamidas. No obstante, en este procedimiento se revisten solamente los aglomerados, no las partículas primarias, y la subsiguiente incorporación en polímeros se efectúa en un estado no desaglomerado.

30 Todos los documentos mencionados en el estado de la técnica describen la incorporación de partículas aglomeradas de hidróxido de magnesio, que se componen de partículas primarias grososcalares y/o nanoescalares. Ellas se designan ciertamente como nanoescalares y se emplean como materiales de carga, pero éstos se presentan aglomerados a la escala de micrómetros de modo condicionado por el proceso de desecación, de manera tal que las propiedades mecánicas del polímero relleno se asemejen a las de un material sintético relleno con un hidróxido de magnesio grososcalar. La etapa de desecación da lugar a una aglomeración de las partículas nanoescalares, que posteriormente no pueden ser desaglomeradas completamente por la elaboración mecánica, p.ej. con un Ultraturax o con un dispositivo disolventador. También para tales usos y materiales es deseable poner a disposición un 35 procedimiento para la producción de materiales poliméricos, que, junto a un aumentado alargamiento en la rotura y una aumentada resistencia a la flexión con impacto, garanticen una elevación simultánea del módulo E (de elasticidad).

40 El presente invento se basa en la misión de poner a disposición unos procedimientos que suministren unas masas endurecibles y/o masas endurecidas que contengan partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, desaglomeradas y eventualmente funcionalizadas y distribuidas homogéneamente. Tan sólo de esta manera se hace posible la producción de unos materiales poliméricos desaglomerados, nanoescalares que tengan un perfil significativamente mejorado de propiedades mecánicas. Otra misión adicional del presente invento es la puesta a disposición de tales masas endurecibles rellenas y desaglomeradas como material precursor de materiales poliméricos así como la puesta a disposición de tales materiales poliméricos, en particular materiales termoestables o termoplásticos. 45

Finalmente, otra misión del presente invento es la puesta a disposición de unos materiales compuestos que contengan tales materiales poliméricos rellenos y desaglomerados, en combinación con unos agentes de refuerzo, tales como p.ej. fibras de vidrio, carbón o Kevlar.

50 Los mencionados materiales poliméricos se distinguen por un mejoramiento de las propiedades mecánicas en virtud de una distribución mejorada de las partículas y del acoplamiento mejorado de los materiales de carga en el polímero.

### Descripción detallada del invento

55 Se comprobó con sorpresa que un hidróxido de magnesio en forma nanoescalar, revestida y desaglomerada, satisface los requisitos anteriores. En particular en conexión con este nuevo procedimiento para la incorporación del hidróxido de magnesio como material de carga en la masa endurecible, es posible poner a disposición unos materiales poliméricos con propiedades mecánicas mejoradas.

En un primer aspecto, el presente invento se dirige a un procedimiento para la producción de masas endurecibles, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y eventualmente

funcionalizadas, que comprende las etapas de

a) poner a disposición unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas individualmente, en forma secada,

b) suspender o dispersar las partículas de hidróxido de magnesio en un disolvente orgánico,

5 c1) tratar la suspensión o dispersión con ultrasonidos en presencia de un agente dispersivo D, o alternativamente,

c2) moler con perlas la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo D,

10 d1) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c1), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, revestidas múltiples veces y eventualmente funcionalizadas, con un componente de una masa endurecible, o alternativamente

d2) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c2), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, revestidas una sola vez o múltiples veces y eventualmente funcionalizadas, con un componente de una masa endurecible.

15 En un segundo aspecto, el presente invento se dirige a un procedimiento para la producción de dispersiones poliméricas rellenas, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y eventualmente funcionalizadas, que comprende las etapas de

a) poner a disposición unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas individualmente, como una suspensión o dispersión en un disolvente acuoso que contiene un agente dispersivo B o en forma secada;

20 b) eventualmente dispersar o suspender las partículas de hidróxido de magnesio en forma secada en un disolvente acuoso,

c1) moler con perlas la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo B, o alternativamente,

c2) tratar la suspensión o dispersión con ultrasonidos en presencia de un agente dispersivo B,

25 d1) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c1), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, revestidas una sola vez o múltiples veces y eventualmente funcionalizadas, con una dispersión polimérica acuosa,

d2) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c2), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, revestidas múltiples veces y eventualmente funcionalizadas, con una dispersión polimérica acuosa,

30 e) formar el polímero a partir de la dispersión polimérica obtenida de esta manera en las etapas d1) y d2).

Las dispersiones de partículas de hidróxido de magnesio, que se habían producido de acuerdo con la etapa de procedimiento c1) o c2), tienen un contenido de materiales sólidos de 20-70% en peso de hidróxido de magnesio.

35 La expresión "desaglomeradas", tal como se utiliza en el presente caso, significa que las partículas secundarias no se presentan desmenuzadas completamente en partículas primarias, sino que éstas se presentan aglomeradas o conglomeradas manifiestamente menos que después de una etapa de desecación de partículas primarias no revestidas. Por el hecho de que cada partícula primaria se presenta revestida, es posible más fácilmente una desaglomeración completa.

40 En el presente contexto se entienden bajo la expresión "grososcalares" aquellas distribuciones de tamaños de partículas cuyo diámetro medio de partículas (d50) es mayor que 100 nm. Es decir, que unas partículas, en las que más de un 50 %, tal como más de un 70 %, un 80 %, particularmente más de un 90 %, tal como un 95 % y particularmente un 98 % de los diámetros de partículas es mayor que 100 nm, se designan como partículas grososcalares.

45 Son "nanoescalares" las distribuciones de tamaños de partículas cuyo diámetro medio de partículas (d50) es  $\leq$  100 nm. Es decir, que unas partículas, en las que más de un 50 %, tal como más de un 70%, un 80%, particularmente más de un 90%, tal como un 95% y particularmente un 98% de los diámetros de partículas es  $\leq$ 100 nm, se designan como partículas nanoescalares.

50 Las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas, que se han puesto a disposición en la etapa a), se obtienen en este contexto mediante el recurso de que se pone en contacto una solución de una sal de magnesio con una solución de un hidróxido de metal alcalino, mediando formación de una mezcla de reacción para la precipitación de partículas primarias de hidróxido de magnesio revestidas, estando contenido en por lo menos una

solución - la solución de sal de magnesio o la solución de hidróxido de metal alcalino - por lo menos uno de los aditivos A, B y/o C o, en el caso de que se ponga en contacto una de las dos soluciones de por lo menos uno de los presentes aditivos A, B y/o C al mismo tiempo con la mezcla de reacción que se ha establecido a partir de las dos soluciones, siendo los aditivos un agente inhibidor del crecimiento A, un agente dispersivo B y/o la solución acuosa de un ácido graso C o mezclas de estas sustancias. De esta manera, es posible la producción de partículas de hidróxido de magnesio previamente revestidas, distinguiéndose las partículas de hidróxido de magnesio por el hecho de que cada una de las partículas primarias individuales de hidróxido de magnesio está completamente revestida, puesto que ya durante el proceso de precipitación, a causa de la presencia de los aditivos mencionados, se forma sobre cada partícula primaria individual un revestimiento de la superficie. Estas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas y desaglomeradas pueden ser puestas a disposición en forma secada o como una suspensión/dispersión, como material de partida.

A continuación se lleva a cabo, como proceso de desaglomeración, un tratamiento mediante un molino de perlas o mediante ultrasonidos, en el que cada partícula, por adición de apropiados/as aditivos o respectivamente mezclas de aditivos, recibe un propio, y eventualmente otro, revestimiento superficial. Esta molienda con perlas o este tratamiento con ultrasonidos se efectúa en este contexto en el seno de un disolvente y mediando la adición de un agente dispersivo apropiado. En el caso de la utilización de un disolvente orgánico, se emplea un agente dispersivo D, mientras que en el caso de la utilización de un disolvente acuoso se utiliza un agente dispersivo B. Las partículas nanoescalares a base de hidróxido de magnesio, que resultan al realizar el proceso de desaglomeración mediante un molino de perlas o ultrasonidos, son estabilizadas electrostáticamente y/o estéreamente mediante la adición de un agente dispersivo B en el caso de un disolvente acuoso o respectivamente de un agente dispersivo D en el caso de un disolvente orgánico, y por consiguiente son protegidas contra una reaglomeración. La polaridad de las partículas es asimismo adaptada mediante apropiados agentes dispersivos B o respectivamente agentes dispersivos D, los revestimientos, a la posterior matriz polimérica diana. Por consiguiente se facilita una posterior incorporación en polímeros. El revestimiento actúa también como distanciador (espaciador), puesto que las superficies cristalinas de las partículas nanoescalares no pueden tocarse y se impide un crecimiento conjunto de las partículas nanoescalares para formar conglomerados de mayor tamaño. De este modo se impide la formación de conglomerados sólidos. También, los agentes dispersivos B y agentes dispersivos D añadidos en las etapas de desaglomeración pueden llevar ya grupos funcionales, que pueden fijar las partículas nanoescalares posteriormente por enlaces covalentes a la matriz polimérica diana, con el fin de hacer posible una mejoría significativa de las propiedades mecánicas de las sustancias activas poliméricas.

Un aspecto esencial del procedimiento conforme al invento es en este caso el hecho de que las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y funcionalizadas se utilizan no en forma de un polvo secado, en el que estas partículas se presentan en estado aglomerado, sino en forma de partículas desaglomeradas, revestidas y funcionalizadas, de manera preferida partículas primarias sueltas, como una suspensión o dispersión. Para la producción de las sustancias activas poliméricas, en particular de los materiales termoplásticos o termoestables, esta suspensión o dispersión se mezcla con los monómeros, con los oligómeros o alternativamente con el agente endurecedor y a continuación se polimeriza mediante la adición del agente endurecedor o respectivamente de los monómeros/oligómeros (componentes de la resina) y las otras sustancias aditivas.

Otra ventaja del presente procedimiento reside en el hecho de que, en el caso del procedimiento de desmenuzamiento que a continuación se va a describir, mediante molienda con perlas o ultrasonidos no se utiliza como material de partida un hidróxido de magnesio habitual, comercialmente obtenible, sino que se ejecuta un material previamente revestido, tal como antes se ha mencionado. Este hidróxido de magnesio previamente revestido tiene la ventaja, en comparación con un material habitual, de que en el caso de los procesos de desmenuzamiento por molienda con perlas o ultrasonidos solamente deben de ser desaglomerados unos conglomerados sueltos de partículas primarias, puesto que, mediante el procedimiento in situ que más arriba se ha descrito para la producción de las partículas de hidróxido de magnesio, estas partículas primarias obtenidas ya están completamente revestidas y por consiguiente ya se había impedido, al realizar la precipitación, una conglomeración firme y un crecimiento conjunto de las superficies cristalinas. En el caso de un material habitual como material de partida se trata, por el contrario, de unos procesos de desmenuzamiento realmente mecánicos, en cuyos casos los conglomerados deben de ser fracturados. Esto es manifiestamente más costoso desde un punto de vista tanto energético como también cronológico. También con un material previamente revestido, unas distribuciones de tamaños de partículas manifiestamente más pequeñas se pueden conseguir mediante una molienda con perlas o ultrasonidos. Desmenuzar mediante ultrasonidos un material habitual necesita una alta energía y no garantizaría las ventajas conformes al invento que tiene el empleo del tratamiento con ultrasonidos.

El hidróxido de magnesio utilizado como material de partida tiene una densidad manifiestamente más pequeña en comparación con el sulfato de bario, que se utiliza en el estado de la técnica. Por consiguiente, se pueden elaborar como piezas constructivas acabadas unos materiales compuestos significativamente más ligeros. Tales materiales de construcción ligeros constituidos sobre la base de polímeros encuentran uso en diferentes sectores tal como p.ej. en la construcción de aviones, vehículos automóviles o vehículos de ferrocarril. Por lo demás, los materiales de partida, destinados a la producción de nanopartículas de hidróxido de magnesio, son baratos en comparación con los usados para las partículas de sulfato de bario y permiten por consiguiente la producción de productos finales más baratos. En comparación con la de sulfato de bario, la utilización de hidróxido de magnesio tiene la ventaja adicional

de que las nanopartículas, a causa del agua de cristalización encerrada, pueden desprender su agua de cristalización con especial rapidez por medio de su superficie grande en el caso de un incendio, y por consiguiente se inicia rápidamente un enfriamiento del polímero y puede formarse a continuación una capa protectora de óxido. De esta manera los materiales poliméricos conformes al invento son particularmente apropiados también como

- 5 agentes protectores contra incendios. Como otra ventaja del procedimiento conforme al invento hay que mencionar el hecho de que, mediante la utilización de aditivos estabilizadores estéreamente, particularmente de aditivos funcionalizados, éstos simplifican el acoplamiento de las partículas de hidróxido de magnesio con el agente endurecedor o respectivamente con la resina. Por consiguiente se hace posible por primera vez una fijación completa de las nanopartículas con la matriz polimérica.
- 10 Finalmente, hay que tomar en consideración el aspecto económico. En particular por empleo de ultrasonidos se puede conseguir una producción barata a gran escala de unas masas endurecibles rellenas de manera nanoescalar y por consiguiente de unos materiales poliméricos así como de unos materiales compuestos.

- Como material de partida se puede utilizar, tal como ya se ha dicho, un hidróxido de magnesio grosoescalar o nanoescalar, que se había producido de acuerdo con el procedimiento más arriba descrito, cuya partícula primaria puede tener un revestimiento previo (en inglés precoating) con el agente inhibidor del crecimiento A, el agente dispersivo B y/o la solución acuosa de estearato C. En dependencia del aditivo empleado, la suspensión o dispersión obtenida en la primera etapa de procedimiento - la precipitación in situ - puede ser sometida directamente a una segunda etapa de procedimiento - la molienda con perlas o el tratamiento con ultrasonidos -, en la que resultan unas dispersiones acuosas nanoescalares, revestidas y eventualmente funcionalizadas. También, después
- 15 de la primera etapa de procedimiento se puede llevar a cabo un proceso de desecación, cuando se debe trabajar ulteriormente en un disolvente orgánico. Esta desecación se puede realizar por ejemplo mediante una desecación por atomización. Si el hidróxido de magnesio previamente revestido, que se ha producido de esta manera, es secado por atomización, entonces resulta un polvo de hidróxido de magnesio nanoescalar aglomerado, que está revestido de modo correspondiente con el agente inhibidor del crecimiento A, el agente dispersivo B y/o la solución acuosa de estearato C.
- 20
- 25

- Este polvo puede ser desaglomerado en el seno de un disolvente acuoso u orgánico mediante un molino de perlas o un tratamiento con ultrasonidos, con la ayuda de unos apropiados agentes dispersivos B o respectivamente agentes dispersivos D que estabilizan estéreamente. Como resultado, se obtienen unas dispersiones de hidróxido de magnesio nanoescalar y, estable en almacenamiento, en unos disolventes o bien acuosos u orgánicos. Estas dispersiones pueden ser incorporadas entonces en el (los) componente(s) de la masa endurecible, tales como monómeros/oligómeros (resina) o el agente endurecedor, a partir de los cuales se pueden producir luego los materiales poliméricos, en particular los materiales termoplásticos o termoestables.
- 30

- El agente dispersivo B tiene uno o varios grupos aniónicos en su molécula. Él puede presentarse p.ej. con bajo peso molecular, como un monómero, como un oligómero o como un polímero. El agente dispersivo B se puede emplear también como una sal de este compuesto, pudiendo la cadena principal, que contiene uno o varios grupos aniónicos, ser también ramificada o cíclica con estructuras parciales hidrófobas y/o hidrófilas. Estos grupos aniónicos, p.ej. grupos carboxi, fosfonato, fosfato, sulfonato o sulfato, dan lugar a un acoplamiento aniónico de la molécula del aditivo sobre la superficie del material de carga, puesto que éstas pueden entrar en interacciones con la superficie del hidróxido de magnesio. Las cadenas principales, y eventualmente las cadenas laterales adicionales, oligoméricas o poliméricas, presentes adicionalmente junto a esto, permiten otra adicional estabilización electrostática y/o estérea e impiden por consiguiente una reaglomeración. Las cadenas laterales pueden consistir en estructuras parciales semipolares o hidrófilas. Adicionalmente, ellas confieren a las partículas una polaridad externa, que permite a la partícula aparecer como hidrófila o hidrófoba según sea el agente dispersivo B, y mediante esta adaptación de la polaridad hace posible posteriormente una incorporación más fácil en una matriz polimérica e impide una aglomeración en el polímero, de manera tal que las partículas de hidróxido de magnesio, después de la incorporación, se presentan desaglomeradas y distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica. También, estos agentes dispersivos B para disolventes acuosos pueden contener otros grupos extremos reactivos y por consiguiente estar funcionalizados. Estos grupos funcionalizados abarcan grupos hidroxilo pero también dobles enlaces, o grupos amino y tiol. Con ayuda de estos grupos funcionales puede efectuarse una posterior unión por
- 35
- 40
- 45
- 50 enlaces covalentes con los componentes del polímero, p.ej. grupos OH con un diisocianato mediando formación de un poliuretano.

El agente dispersivo B tiene una buena solubilidad en agua, puesto que éste, conforme al invento, o bien se presenta en la mezcla de reacción para la producción de las partículas de hidróxido de magnesio o respectivamente se añade a la suspensión o dispersión acuosa de las partículas de hidróxido de magnesio en el disolvente acuoso.

- 55 La cantidad del agente dispersivo B puede variar. Usualmente el agente dispersivo B se presenta en una concentración de 0,1 a 20 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de  $Mg(OH)_2$ .

- Unos apropiados agentes dispersivos B, que se pueden utilizar en disolventes acuosos, abarcan unos poliácridatos tales como p.ej. Sokalan® PA (de BASF), unos poliétercarboxilatos tales como p.ej. Melpers® 0030 (de BASF), unos ésteres de ácidos fosfóricos tales como p.ej. Disperbyk® 102 (de Byk-Chemie), o unos polifosfatos tales como p.ej. Calgon® N o unos polímeros de alto peso molecular con grupos afines para materiales de carga, que p.ej. se
- 60

presentan en forma de copolímeros de bloques, tales como p.ej. Disperbyk® 190.

En el caso de disolventes orgánicos se utiliza el agente dispersivo D. El agente dispersivo D puede presentar en con bajo peso molecular, como un monómero, como un oligómero o como un polímero. Este agente dispersivo D para disolventes orgánicos tiene, igual a como el agente dispersivo B, uno o varios grupos aniónicos, p.ej. grupos sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato o carboxi. Ellos permiten la correspondiente interacción con la superficie de las partículas de hidróxido de magnesio y hacen posible estabilizar electrostáticamente y/o estéreamente a las partículas resultantes y por consiguiente impedir una reaglomeración.

Estos agentes dispersivos estabilizadores D pueden contener cadenas principales y/o cadenas laterales adicionales oligoméricas o poliméricas, que por una parte hacen posible una estabilización estérea y por otra parte pueden llevar uno o varios grupos extremos, que están en situación de poder interactuar con el polímero diana y eventualmente pasar a formar enlaces covalentes con el polímero diana. Estos grupos extremos reactivos, que también se designan como una funcionalización, son p.ej. dobles enlaces, o bien grupos hidroxilo, amino, tiol, diisocianato o epoxi.

El agente dispersivo D puede presentarse o bien en forma de bajo peso molecular, o de un monómero, un oligómero o como un polímero. Las cadenas se pueden componer de estructuras parciales hidrófobas y/o hidrófilas.

El agente dispersivo D que estabiliza estéreamente se emplea en unas concentraciones de 0,1 a 20 % en peso, referidas al contenido de materiales sólidos de  $Mg(OH)_2$ .

Unos ejemplos del agente dispersivo D son unos ésteres de ácidos fosfóricos p.ej. Disperbyk® 106 (de Byk-Chemie), unos silanos, p.ej. Glymo® (Degussa) y unos titanatos, p.ej. Kenreact CP-03® (Kenrich-Petrochemicals). Sin embargo, también el poliétercarboxilato Melpers® 0030 (de BASF) que se ha mencionado también como agente dispersivo B, se puede emplear como agente dispersivo D, puesto que el Melpers® 0030 también es soluble en disolventes orgánicos tales como p.ej. n-butanol.

En una primera forma de realización del procedimiento para la producción de masas endurecibles, las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas, se utilizan en forma secada, es decir en forma de polvos, cuando se debe trabajar ulteriormente en el disolvente orgánico. Sin embargo, también para sistemas acuosos se pueden utilizar p.ej. las suspensiones o dispersiones obtenidas directamente en la reacción de precipitación. Éstas contienen eventualmente también el agente inhibidor del crecimiento A, tal como se explicará más abajo, el agente dispersivo B y/o la solución acuosa de estearato C.

Unos preferidos disolventes orgánicos, que se pueden emplear conforme al invento en el procedimiento global, son p.ej. etanol, isopropanol, butanol, metil-etil-cetona, acetona, acetato de etilo, ciclohexano, hexano o bencina de límite de ebullición. A continuación, esta suspensión o dispersión es tratada con ultrasonidos en presencia del agente dispersivo B o D antes mencionado. Alternativamente, puede efectuarse un tratamiento mediante molienda con perlas de la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo B o D. De esta manera se obtiene una dispersión en un disolvente acuoso u orgánico, que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, múltiples veces revestidas y eventualmente funcionalizadas que han sido revestidas con el agente dispersivo B o el agente dispersivo D. Esta dispersión es mezclada como tal con un componente de la masa endurecible, p.ej. una resina o un agente endurecedor, mediante procedimientos conocidos.

A continuación, se puede retirar el disolvente acuoso u orgánico a partir de la mezcla de un componente de la masa endurecible y de la dispersión, que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, múltiples veces revestidas y funcionalizadas. Esta retirada pudo efectuarse con medios usuales tales como p.ej. bajo un vacío. El disolvente se puede retirar p.ej. mediante un evaporador rotatorio.

En una segunda forma de realización, como material de partida se pone a disposición el hidróxido de magnesio nanoescalar y previamente revestido, que se ha obtenido a partir de la primera etapa de procedimiento, es decir la precipitación in situ, como una suspensión o dispersión en un agente dispersivo acuoso o en forma secada. De manera preferida en el caso del material de partida se trata del producto previamente revestido, que se había obtenido directamente después de la reacción de precipitación, es decir la mezcla de reacción que contiene un agente dispersivo B y que eventualmente contiene además el agente inhibidor del crecimiento A. Este agente inhibidor del crecimiento A es p.ej. uno como se ha descrito en el estado de la técnica, p.ej. en el documento de patente alemana DE 103 57 116 A1.

Esta suspensión o dispersión, que se obtiene a partir de la precipitación in situ, puede ser sometida directamente al tratamiento con ultrasonidos o a la molienda con perlas, eventualmente se añade más cantidad de un agente dispersivo B, con el fin de conseguir las deseadas propiedades de las partículas de hidróxido de magnesio y con el fin de impedir una reaglomeración.

Naturalmente, las partículas primarias revestidas que han sido producidas con un agente inhibidor de crecimiento A y/o con un agente dispersivo pueden ser también previamente secadas, y luego empleadas en forma de polvos en el procedimiento conforme al invento. Luego es necesario dispersar o suspender subsiguientemente en un disolvente acuoso u orgánico y añadir el agente dispersivo B o D antes del tratamiento con ultrasonidos o respectivamente de la molienda con perlas.

Las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas, desaglomeradas, y eventualmente funcionalizadas, que se han obtenido después de una molienda con perlas o un tratamiento con ultrasonidos, se añaden en una proporción de 0,5 a 70 % en peso, referida al peso total del polímero relleno y acabado (en forma de una masa endurecida o de una dispersión polimérica que se ha transformado en una película).

- 5 Las partículas de hidróxido de magnesio añadidas a la masa endurecible tienen en tal caso, de manera preferida, un tamaño medio de partículas de  $< 2.000$  nm, tal como de  $\leq 500$  nm, p.ej. de  $\leq 200$  nm, en particular un tamaño de partículas nanoescalar de  $\leq 100$  nm, tal como menor que 50 nm.

En particular, como masa endurecible ha de entenderse una composición, que después de una polimerización forma un material polimérico. Unas preferidas masas endurecibles son unos sistemas de dos componentes, que se producen a partir de un componente de resina y/o de un componente endurecedor.

10 Como ejemplos se pueden citar resinas epoxídicas, de poliésteres insaturados, de metacrilato de metilo y de acrilato de metilo, de acrilato, de melamina así como de uretano, con el fin poner a disposición materiales poliméricos - que contienen unos polímeros constituidos sobre la base de resinas epoxídicas, resinas de poliésteres insaturados, poli((met)acrilatos de metilo) o poli((met)acrilatos), resinas de melamina y poliuretanos -.

- 15 En otro aspecto adicional, el presente invento se dirige a un procedimiento para la producción de estos materiales poliméricos endurecidos, que comprende las etapas de:

a) poner a disposición unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas individualmente, en forma secada,

b) dispersar o suspender las partículas de hidróxido de magnesio en un disolvente orgánico,

- 20 c1) moler con perlas la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo D, o alternativamente,

c2) tratar la suspensión o dispersión con ultrasonidos en presencia de un agente dispersivo D,

- 25 d1) mezclar la suspensión o dispersión obtenida en la etapa c1), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, múltiplemente revestidas y preferiblemente funcionalizadas, con un componente de una masa endurecible,

d2) mezclar la suspensión o dispersión obtenida en la etapa c2), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, múltiplemente revestidas y preferiblemente funcionalizadas, con un componente de una masa endurecible,

- 30 e) añadir una resina y/o un agente endurecedor a la mezcla de la etapa d1) o d2), pudiendo efectuarse la adición de la resina y/o del agente endurecedor al mismo tiempo que la adición de la dispersión, o antes que ésta, y

f) endurecer la masa endurecible obtenida en la etapa d) o respectivamente e).

Las dispersiones de partículas de óxido de magnesio, que se habían producido según la etapa de procedimiento c1) o c2), tienen un contenido de materiales sólidos de 20-70 % en peso de hidróxido de magnesio.

- 35 En otro aspecto adicional, el presente invento se refiere a las masas endurecibles que son obtenibles con el procedimiento conforme al invento, conteniendo la masa endurecible por lo menos un componente con partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares, revestidas una sola vez o múltiples veces. De manera preferida, en el caso de estas masas endurecibles se trata de unos materiales poliméricos que contienen resinas epoxídicas, resinas de poliésteres insaturados, poli((met)acrilatos de metilo) o poli((met)acrilatos), resinas de melamina o poliuretanos.

40 En una forma de realización preferida, los materiales poliméricos conformes al invento son unos materiales termoestables o termoplásticos.

- 45 En otro aspecto adicional el presente invento se dirige a unos materiales compuestos, que contienen una masa endurecible o un material polimérico de acuerdo con el presente invento, así como un agente de refuerzo. Este material compuesto es, p.ej., uno que contiene los materiales termoestables o termoplásticos obtenibles conforme al invento u otros materiales poliméricos constituidos a base de resinas epoxídicas, resinas de poliésteres insaturados, poli((met)acrilatos de metilo) o poli((met)acrilatos), resinas de melamina o poliuretanos. Como elementos de refuerzo se pueden emplear en tal caso los que consisten en unas fibras a base de fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras de aramida, que se embeben en la matriz polimérica. Puede tratarse también de unos materiales estratificados, en tal caso se reúnen una fibras o un tejido dentro de una matriz polimérica en capas individuales.

50 La producción del material compuesto se efectúa de acuerdo con métodos conocidos, p.ej. mediante estratificación en un húmedo, por infusión o pasando por materiales previamente impregnados.



5 Los materiales poliméricos conformes al invento tales como los materiales termoestables o termoplásticos, o el material compuesto conforme al invento, se pueden emplear como material de construcción ligero, en particular en la construcción de embarcaciones, en instalaciones de energía eólica, para la construcción de tubos, en la construcción de aviones, en la construcción de vehículos automóviles., etc. En tal caso los materiales y materiales compuestos obtenidos se distinguen por unas mejoradas propiedades mecánicas, en particular por un alargamiento a la rotura aumentado y una resistencia a la flexión con impactos así como una elevación del módulo E. Por lo demás estos materiales poliméricos y materiales compuestos se han de producir desde un punto de vista económico a gran escala técnica grande a un precio barato.

10 Los agentes protectores contra incendios, que contienen los materiales poliméricos rellenos nanoescalarmen- te conformes al invento son superiores, a causa de sus propiedades mecánicas, a unos agentes protectores contra incendios que contienen partículas gruesas a la escala de los micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). En particular también a causa del agua de cristalización que está contenida en las nanopartículas, en el caso de un incendio ésta a causa de la superficie grande puede ser desprendida con especial rapidez. Por consiguiente un enfriamiento del polímero puede efectuarse rápidamente y a continuación puede formarse una capa protectora de óxidos. De esta manera pueden conseguirse unas sobresalientes clases de incendios. En particular se pueden incorporar en los polímeros altas cantidades de materiales de carga tales como unos contenidos de materiales de carga de por lo menos 50 % en peso, que en caso contrario conducirían a una fragilización del material sintético así como una pequeña capacidad de recibir impactos y unos pequeños valores de alargamiento a la rotura.

15 Adicionalmente es concebible una incorporación de suspensiones o dispersiones acuosas de hidróxido de magnesio, que son obtenibles mediante los procedimientos descritos de la precipitación in situ o del tratamiento con ultrasonidos o respectivamente de la molienda con perlas, en dispersiones poliméricas acuosas. En este caso puede tratarse por ejemplo de unas dispersiones de pegamentos constituidas sobre la base de poli(acetatos de vinilo) poliacrilatos y poliuretanos, así como de mezclas de los mismos.

20 Unas masas endurecibles, que contienen partículas nanoescalares, en particular unas partículas constituidas sobre la base de dióxido de silicio o trióxido de aluminio, son conocidas desde hace mucho tiempo. Así, en las solicitudes EP 1 179 575, WO 00/35599, WO 99/52964, WO 99/54412, WO 99/52964, DE 197 26 829 o DE 195 40 623 se describen tales composiciones. Ellas sirven para producción de unos revestimientos altamente resistentes a los arañazos.

25 A partir de la solicitud de patente europea EP 0 943 664 se conocen además unos agentes aglutinantes de barnices transparentes que contienen nanopartículas, los cuales, referido a los cuerpos sólidos del barniz, contienen de 0,5 a 25 % en peso de partículas primariamente nanoescalares, incorporadas en forma de un material sólido y se producen mediante dispersamiento con chorros de toberas de las partículas nanoescalares en el agente aglutinante. Mediante la sencilla incorporación de las partículas nanoescalares se aumenta la resistencia a los arañazos de las masas endurecidas que se han producido a partir de los agentes aglutinantes de barnices endurecidos.

30 Hasta ahora las nanopartículas se incorporaban en forma de polvos secados o molidos en las masas endurecibles. No obstante a pesar de una mezcladura a fondo intensa, p.ej. mediante un dispositivo disolvedor o un Ultraturax no se puede conseguir una desaglomeración completa de los aglomerados presentes en el polvo. Los materiales poliméricos obtenidos después de la polimerización tenían por lo tanto nanopartículas aglomeradas en la región de los micrómetros. Correspondientemente no se conseguían las mejoras mecánicas deseadas, más bien las propiedades mecánicas de estos materiales eran similares a las obtenidas con materiales de carga grosoescalares en la región de los micrómetros. Esta formación de aglomerados tiene como consecuencia, al igual que los materiales de carga gruesos, una fragilización del material: ésta se caracteriza por un pequeño comportamiento frente a los impactos y un pequeño alargamiento a la rotura.

35 Puesto que como sustancia de partida no se incorpora y mezcla con la masa endurecible un polvo secado nanoescalar sino una suspensión o dispersión nanoescalar en la que ya se presentan las partículas desaglomeradas, revestidas y eventualmente funcionalizadas, se evita esta formación de aglomerados o respectivamente no disolución de los aglomerados.

40 Por ejemplo, una molienda con perlas de partículas de hidróxido de magnesio se lleva a cabo en n-butanol como disolvente y con un poli(étercarboxilato) tal como Melpers 0030® (de BASF) como agente dispersivo D. Después de la molienda con perlas se obtiene una dispersión de hidróxido de magnesio nanoescalar, desaglomerada, revestida y funcionalizada con un contenido de materiales sólidos de por ejemplo aproximadamente 50 % en peso, referido al contenido de materiales sólidos de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . El agente dispersivo D utilizado es adaptado por la polaridad al epóxido. De esta manera, la dispersión puede ser combinada con una resina de bis-A-epóxido tal como Araldit LY 556, de Huntsman, y a continuación puede ser homogeneizada por simple agitación. El disolvente, aquí n-butanol, puede ser retirado a continuación por ejemplo mediante un evaporador rotatorio. Queda remanente una resina rellena con nanopartículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, revestidas y preferiblemente funcionalizadas. De esta manera se pueden producir unas denominadas "tandas patrón", que pueden tener, como "concentrados", un alto grado de relleno (por encima de 50 % en peso) con materiales inorgánicos y se pueden diluir sencillamente con la resina pura.

La molienda con perlas puede ser llevada a cabo también en el seno de metil-etil-cetona como disolvente orgánico con un silano funcionalizado con epoxi, tal como Glymo® (de Degussa), como agente dispersivo D. Para esto las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas, que se han puesto a disposición en forma secada, pueden ser suspendidas o respectivamente dispersadas en metil-etil-cetona. El agente dispersivo D es añadido al disolvente con anterioridad o durante el dispersamiento. Después de la molienda se obtiene una dispersión de hidróxido de magnesio nanoescalar, desaglomerado, revestido y funcionalizado con un contenido de materiales sólidos de p.ej. aproximadamente 50 % en peso. El agente dispersivo D es adaptado por la polaridad a la resina epoxídica. Con ello, esta dispersión puede ser combinada con una resina bis-A-epoxídica y a continuación homogeneizada por simple agitación. El disolvente es eventualmente retirado mediante un evaporador rotatorio. Queda remanente una resina rellena con nanopartículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, revestidas y funcionalizadas.

Las partículas son revestidas con Glymo® y llevan por consiguiente grupos epoxi reactivos sobre su superficie, igual a como la resina. Estos grupos epoxi del Glymo®, reactivos con facilidad, pueden reaccionar rápidamente con los grupos amino o anhídrido del agente endurecedor. Por consiguiente, las partículas de hidróxido de magnesio son enlazadas a través del aditivo covalentemente a la matriz polimérica, lo cual constituye una significativa ventaja en comparación con el Melpers 0030® utilizado en el estado de la técnica. De modo sorprendente, se observó que las partículas de hidróxido de magnesio revestidas con Melpers 0030®, las cuales de modo condicionado por el aditivo llevan grupos hidroxilo, no reaccionan con la resina epoxídica ni endurecen a ésta.

También se puede concebir una incorporación en un agente endurecedor que contiene N, independientemente de que éste sea aromático, alifático o cíclico o respectivamente consiste en mezclas de estos tipos. Estos agentes endurecedores que contienen N pueden tener grupos amino, primarios o secundarios, poliaminas o compuestos amínicos. Por ejemplo, se debe mencionar una molienda con perlas de partículas de hidróxido de magnesio en etanol como disolvente y con un silano funcionalizado con amino, tal como Ameo® de Degussa, como agente dispersivo. La dispersión con partículas de hidróxido de magnesio, que se ha obtenido conforme al invento, contiene a éstas con un contenido de materiales sólidos de alrededor de 50 % en peso. El agente dispersivo D utilizado está adaptado por la polaridad al agente endurecedor, es decir que tiene una polaridad similar. Con ello, esta dispersión puede ser combinada con el agente endurecedor, tal como una isoforonadamina o dicianidamida, y a continuación homogeneizada por simple agitación. Eventualmente, el disolvente, tal como etanol, es retirado mediante un evaporador rotatorio. Queda remanente un agente endurecedor relleno con nanopartículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, revestidas y funcionalizadas. Éste puede ser elaborado luego ulteriormente con la resina, con el fin de obtener materiales poliméricos termoestables conformes al invento.

Estos procedimientos de incorporación que se han descrito, en cuyos casos las nanopartículas se presentan desaglomeradas y eventualmente funcionalizadas en la tanda patrón, pueden ser transferidos también a otras masas endurecibles. Hay que tomar en consideración, no obstante, que, por una parte, la polaridad del agente dispersivo B o del agente dispersivo D ha de ser igualada a la del polímero diana y, por otra parte, los grupos reactivos funcionales del aditivo deben de ser adaptados al polímero diana. Así, por ejemplo, para la incorporación en resinas de poliésteres insaturados, que en la mayor parte de los casos contienen una alta proporción de estireno y son endurecidos por radicales, son apropiados como agentes dispersivos D Ken-React CP-03® (de Kenrich Petrochemicals), Solplus C800® (de Lubrizol) o VTMO® (de Degussa). Estos aditivos mencionados tienen unos dobles enlaces que son introducidos por polimerización dentro de la matriz polimérica al realizarse el endurecimiento por radicales y tienen una polaridad similar en comparación con la de resinas de poliésteres insaturados.

En el caso del empleo en polioles, tal como para la producción de poliuretanos, se han de utilizar aquellos aditivos que tengan grupos OH terminales con una polaridad similar a la de los polioles. Por ejemplo, en el presente caso se puede utilizar como agente dispersivo D el Disperbyk 102® (de Byk-Chemie), éste contiene grupos OH como funcionalidad en la molécula.

Mediante los mencionados procedimientos se pueden producir las denominadas tandas patrón que en forma de "concentrados" (concentrados de resina o agente endurecedor rellenos) tienen un alto grado de relleno con materiales inorgánicos (con más de 50 % en peso de hidróxido de magnesio) y pueden ser diluidos sencillamente con una resina pura. Las tandas patrón producidas por el procedimiento conforme al invento tienen un contenido de material de carga de 20 a 95 % de hidróxido de magnesio.

En otra forma de realización del procedimiento conforme al invento se emplea un denominado diluyente reactivo como disolvente para la molienda con perlas o el tratamiento con ultrasonidos. Este diluyente reactivo toma parte en la reacción de endurecimiento y es incorporado en el retículo polimérico molecular. Unos diluyentes reactivos son conocidos en el estado de la técnica, ellos en la mayor parte de los casos unos éteres glicidílicos de alcoholes alifáticos o alquifenoles monofuncionales o respectivamente difuncionales, con una baja viscosidad. Las cantidades añadidas en la práctica están situadas en general entre 5 % en peso y 30 % en peso, referidas a la proporción de la resina de base y se orientan al ajuste del valor óptimo con una baja viscosidad de elaboración y suficientes propiedades finales.

Los diluyentes reactivos pueden tomar a su cargo al mismo tiempo la función de un disolvente orgánico. Unos apropiados diluyentes reactivos son unos diglicidilos o unas diaminas, p.ej. el hexano-diglicidil-éter, Rütapox-EPD

HD, de la entidad Hexion. Se pueden generar unas "nano- pastas" rellenas en alto grado con unos grados de relleno de p.ej. 50 a 80 % en peso, que luego en las instalaciones del consumidor pueden ser diluidas por si solas a la deseada concentración.

5 No obstante, se pueden elaborar suspensiones o dispersiones no solamente en disolventes orgánicos sino también en disolventes acuosos. Así, es posible la incorporación de una dispersión acuosa, de hidróxido de magnesio nanoescalar, revestido y desaglomerado en una dispersión acuosa de un material sintético. En el caso de esta dispersión de material sintético se puede tratar de una que está constituida sobre la base de un poliacrilato o un poli(acetato de vinilo) o un uretano o de unas mezclas de los mismos. Para ello, una dispersión acuosa de hidróxido de magnesio nanoescalar, revestido y desaglomerado con p.ej. Melpers 0030® como agente dispersivo B en una  
10 concentración deseada a la dispersión de material sintético. Por lo general, una compatibilidad de la dispersión de material sintético con la suspensión o dispersión de hidróxido de magnesio se distingue por el hecho de que no se llega ni a una formación de materiales coagulados ni tampoco a una modificación de la viscosidad.

15 En capas delgadas debería mantenerse una transparencia óptica después de la combinación de la dispersión de material sintético y la dispersión de hidróxido de magnesio. En la mayor parte de los casos esto es visible mediante una brillo rojizo Si se deja que las dispersiones se transformen en películas, se forman también unas películas poliméricas transparentes, rellenas con partículas de hidróxido de magnesio, nanoescalares, revestidas, desaglomeradas y distribuidas homogéneamente.

A continuación se expone el invento con ayuda de Ejemplos. Estos Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento, sin limitarlo a ellos.

## 20 Ejemplos

### Ejemplo 1

Como educto (producto de partida) se utiliza un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

25 El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200  $\mu\text{m}$ ). Después de la molienda, el polvo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85  $\mu\text{m}$  (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

30 El hidróxido de magnesio previamente molido que se había obtenido, se elaboró mediando agitación con un dispositivo disolvedor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de metil-etil-cetona para dar una suspensión orgánica. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo D que estabiliza estéreamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo, Dynasylan® Glymo, se añadió en una proporción de 3 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolvedor se hubo producido una suspensión homogénea con un contenido de materiales sólidos de 20 % en peso de hidróxido de magnesio, ésta se molió ulteriormente mediante un molino de bolas con mecanismo agitador AH 90, Hosokawa Alpine AG. La  
35 evolución del proceso de molienda se siguió por determinación de la distribución de tamaños de partículas mediante el Beckmann Coulter LS 13320. Se obtuvo una dispersión orgánica de hidróxido de magnesio revestido, desaglomerado y funcionalizado con un tamaño medio de partículas de 150 nm.

40 A continuación, esta dispersión se combinó con una resina de bisfenol-A – p.ej. Huntsmann Araldite LY 556 - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. El disolvente metil-etil-cetona se retiró mediante un evaporador rotatorio bajo un vacío (de 40 mbar) a 45°C.

Quedó remanente una resina epoxídica rellena con partículas de hidróxido de magnesio revestidas, desaglomeradas y funcionalizadas, que podía ser diluida de manera arbitraria con una resina pura.

### Ejemplo 2

45 Como educto se utiliza un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200  $\mu\text{m}$ ). Después de la molienda, el polvo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85  $\mu\text{m}$  (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

50 El hidróxido de magnesio previamente molido que se había obtenido, se elaboró mediando agitación con un dispositivo disolvedor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de isopropanol para dar una suspensión orgánica. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo D que estabiliza estéreamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo Dynasylan® Ameo, se añadió en una proporción de 3 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolvedor se hubo producido una suspensión homogénea

5 con un contenido de materiales sólidos de 20 % en peso de hidróxido de magnesio, ésta se molió ulteriormente mediante un molino de bolas con mecanismo agitador AH 90, Hosokawa Alpine AG. La evolución del proceso de molienda se siguió por determinación de la distribución de tamaños de partículas mediante el Beckmann Coulter LS 13320. Se obtuvo una dispersión orgánica de hidróxido de magnesio revestida, desaglomerada y funcionalizada con un tamaño medio de partículas de 145 nm.

A continuación, esta dispersión se combinó con un agente endurecedor amínico- p.ej. isofofonadiamina - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. El disolvente isopropanol se retiró mediante un evaporador rotatorio bajo un vacío (de 40 mbar) a 45°C.

10 Quedó remanente un agente endurecedor relleno con partículas de hidróxido de magnesio revestidas, desaglomeradas y funcionalizadas, que podía ser diluido de manera arbitraria con una sustancia pura.

### Ejemplo 3

Como educto se utilizó un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

15 El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200 µm). Después de la molienda, el polvo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85 µm (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

20 El hidróxido de magnesio previamente molido que se había obtenido, se elaboró mediando agitación con un dispositivo disolvedor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de agua para dar una suspensión acuosa. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo B que estabiliza estereamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo Melpers® 0030, se añadió en una proporción de 8,5 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolvedor se hubo producido una suspensión homogénea con un contenido de materiales sólidos de 30 % en peso de hidróxido de magnesio, ésta se molió ulteriormente mediante un molino de bolas con mecanismo agitador AH 90, Hosokawa Alpine AG. La evolución del proceso de molienda se siguió por determinación de la distribución de tamaños de partículas mediante el Beckmann Coulter LS 13320. Se obtuvo una dispersión orgánica de hidróxido de magnesio revestido, desaglomerado y funcionalizado con un tamaño medio de partículas de 110 nm.

30 A continuación, esta dispersión se combinó con una dispersión acuosa – p.ej. BASF Dispersion Luphen DS 3548 - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. A continuación, la dispersión de pegamento de PU rellena, que era estable en almacenamiento, se podía aplicar

### Ejemplo 4

Como educto se utiliza un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

35 El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200 µm). Después de la molienda, el polvo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85 µm (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

40 El hidróxido de magnesio previamente molido que se había obtenido, se elaboró mediando agitación con un dispositivo disolvedor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de metil-etil-cetona para dar una suspensión orgánica. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo D que estabiliza estereamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo, Dynasylan® Glymo, se añadió en una proporción de 3 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolvedor se hubo producido una suspensión homogénea con un contenido de materiales sólidos de 20 % en peso de hidróxido de magnesio, ésta se bombeó a continuación en circuito cerrado a través de una celda de ultrasonidos, en la que se había sumergido un dedo de ultrasonidos (UIP 1000, de Hielscher, Alemania). Después de alrededor de una media hora, partiendo de 2 litros de una suspensión al 50 % del educto, se obtuvo una dispersión de hidróxido de magnesio revestido, desaglomerado y funcionalizado, que tenía una estrecha distribución de tamaños de partículas y un tamaño medio de partículas de 137 nm.

50 A continuación, esta dispersión se combinó con una resina de bisfenol-A – p.ej. Huntsmann Araldite LY 556 - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. El disolvente metil-etil-cetona se retiró mediante un evaporador rotatorio bajo un vacío (de 40 mbar) a 45°C.

Quedó remanente una resina epoxídica rellena con partículas de hidróxido de magnesio revestidas, desaglomeradas y funcionalizadas, que podía ser diluida de manera arbitraria con una resina pura.

**Ejemplo 5**

Como educto se utiliza un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

- 5 El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200  $\mu\text{m}$ ). Después de la molienda el grupo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85  $\mu\text{m}$  (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

10 El hidróxido de magnesio previamente molido, que se había obtenido, se elaboró mediando agitación de un dispositivo disolventor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de isopropanol para dar una suspensión orgánica. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo D que estabiliza estéreamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo Dynasylan® Arneo, se añadió en una proporción de 3 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolventor se había producido una suspensión homogénea que tenía un contenido de materiales sólidos de 20 %, ésta se bombeó a continuación en circuito cerrado a través de una celda de ultrasonidos en la que se había sumergido un dedo de ultrasonidos (UIP 1000, de Hielscher, Alemania).

15 Después de alrededor de una media hora, partiendo de 2 litros de una suspensión al 50 % del educto, se obtuvo una dispersión de hidróxido de magnesio revestido, desaglomerado y funcionalizado, que tenía una estrecha distribución de tamaños de partículas y un tamaño medio de partículas de 148 nm. A continuación, esta dispersión se combinó con un agente endurecedor amínico - p.ej. isoforonadiamina - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. El disolvente isopropanol se retiró mediante un evaporador rotatorio bajo vacío (40 mbar) a 45°C.

- 20 Quedó remanente una resina epoxídica rellena con partículas de hidróxido de magnesio revestidas y desaglomeradas y funcionalizadas, que podía ser diluida de manera arbitraria con una resina pura.

**Ejemplo 6**

Como educto se utiliza un hidróxido de magnesio pulverulento, grosoescalar o nanoescalar, de manera preferida en una forma previamente revestida.

- 25 El hidróxido de magnesio secado fue molido previamente mediante un molino de tamiz anular (tamiz de 200  $\mu\text{m}$ ). Después de la molienda el grupo tenía un tamaño medio de partículas de 6,85  $\mu\text{m}$  (determinado mediante el Beckmann Coulter LS 13320 de acuerdo con las instrucciones del fabricante).

30 El hidróxido de magnesio previamente molido, que se había obtenido, se elaboró mediando agitación de un dispositivo disolventor de laboratorio (IKA, Alemania) y mediando adición de agua para dar una suspensión acuosa. Con el fin de disminuir la viscosidad, se añadió un agente dispersivo B que estabiliza estéreamente, que también impide la posterior reaglomeración de partículas fracturadas de hidróxido de magnesio. El agente dispersivo, Melpers® 0030, se añadió en una proporción de 8,5% en peso, referida al contenido de materiales sólidos de hidróxido de magnesio. Después de que en el dispositivo disolventor se había producido una suspensión homogénea que tenía un contenido de materiales sólidos de 20 %, ésta se bombeó a continuación en circuito cerrado a través de una celda de ultrasonidos, en la que se había sumergido un dedo de ultrasonidos (UIP 1000, de Hielscher, Alemania).

35 Después de alrededor de una media hora, partiendo de 2 litros de una suspensión al 50 % del educto, se obtuvo una dispersión de hidróxido de magnesio revestido, desaglomerado y funcionalizado, que tenía una estrecha distribución de tamaños de partículas y un tamaño medio de partículas de 95 nm.

- 40 A continuación, esta dispersión se combinó con una dispersión acuosa de un pegamento - p.ej. BASF Dispersion Luphen 3548 - y se homogeneizó mediante un agitador de laboratorio. A continuación se pudo aplicar la dispersión de pegamento de PU rellena estable en almacenamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la producción de unas masas endurecibles, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas y desaglomeradas, que comprende las etapas de
  - 5 a) poner a disposición unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, previamente revestidas individualmente, en una forma secada;
  - b) dispersar o respectivamente suspender las partículas de hidróxido de magnesio en un disolvente orgánico;
  - c1) moler con perlas la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo D, o alternativamente,
  - 10 c2) tratar la suspensión o dispersión con ultrasonidos en presencia de un agente dispersivo D;
  - d1) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c1), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares y revestidas múltiples veces, con un componente de una masa endurecible, o alternativamente,
  - 15 d2) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c2), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares y revestidas múltiples veces, con un componente de una masa endurecible.
  
2. Un procedimiento para la producción de unas dispersiones poliméricas rellenas, que contienen partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas y desaglomeradas, que comprende las etapas de
  - 20 a) poner a disposición unas partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares previamente revestidas individualmente como una suspensión o dispersión en un disolvente acuoso que contiene un agente dispersivo B o en forma secada;
  - b) dispersar o respectivamente suspender en un disolvente acuoso en el caso de un empleo de un polvo de hidróxido de magnesio secado;
  - c1) moler con perlas la suspensión o dispersión en presencia de un agente dispersivo B, o alternativamente,
  - 25 c2) tratar la suspensión o dispersión con ultrasonidos en presencia de un agente dispersivo B,
  - d1) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c1), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares y revestidas múltiples veces, con una dispersión polimérica acuosa o alternativamente,
  - 30 d2) mezclar la dispersión obtenida en la etapa c2), que contiene partículas de hidróxido de magnesio desaglomeradas, nanoescalares y revestidas múltiples veces, con una dispersión polimérica acuosa,
  - e) formar el polímero a partir de la dispersión polimérica obtenida de esta manera en las etapas d1) y d2).
  
3. Un procedimiento para la producción de una masa endurecida que comprende las etapas a) hasta d) de acuerdo con la reivindicación 1, seguidas por las etapas de
  - 35 e) añadir una resina y/o un agente endurecedor a la mezcla de la etapa d1) o d2), pudiendo efectuarse la adición de la resina y/o del agente endurecedor al mismo tiempo que la adición de la dispersión/suspensión o antes de ésta, y
  - f) endurecer la masa endurecible por adición de un componente apropiado.
  
4. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, estando contenidas las partículas de hidróxido de magnesio en la suspensión o dispersión obtenida después de la etapa c1) o c2) con un contenido de materiales sólidos de 20 a 70 % en peso de hidróxido de magnesio.
  
5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, siendo la proporción del agente dispersivo D o del agente dispersivo B en la etapa c1) o c2) de 0,1 a 20 % en peso, referida al contenido de materiales sólidos de partículas de hidróxido de magnesio.
  
- 45 6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, teniendo las partículas de hidróxido de magnesio después de la etapa c1) o c2) un tamaño medio de partículas de  $\leq 500$  nm, de manera preferida de  $\leq 100$  nm, determinado mediante el BeckmannCoulter LS 13320.
  
7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, siendo el agente dispersivo D o el agente dispersivo B un agente dispersivo funcionalizado.

8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contiene además la etapa de retirar el disolvente orgánico desde la masa endurecible.
9. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que comprende la adición de un diluyente reactivo a la masa endurecible.
- 5 10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, siendo el disolvente orgánico un diluyente reactivo.
11. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 10, estando contenidas en éste las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas y desaglomeradas en una proporción de 0,5 a 70 % en peso, referida al peso total de la masa endurecida o de la dispersión polimérica convertida en una película.
- 10 12. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, estando contenidas las partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares, revestidas y desaglomeradas en una proporción de 20 a 95 % en peso, referida al peso total de la masa endurecible.
13. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones, 1, 3 hasta 10 y 12, siendo escogidos los componentes en la masa endurecible a partir de unos compuestos precursores para resinas epoxídicas, resinas de melamina, resinas de poliésteres insaturados, poli((met)acrilatos de metilo) o poli((met)acrilatos) o poliuretanos.
- 15 14. Una masa endurecible obtenible por lo menos de acuerdo con uno de los procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1, 4 hasta 10, 12 y 13.
15. Una masa endurecible obtenible de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 3 hasta 10 y 12 hasta 13.
- 20 16. Una masa endurecible de acuerdo con la reivindicación 14 en forma de un material termoestable o termoplástico relleno.
17. Un material compuesto que contiene una masa endurecible o una masa endurecida de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 hasta 16, que contiene además un agente de refuerzo.
- 25 18. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 17, siendo el agente de refuerzo fibras de carbón, fibras de aramida o fibras de vidrio.
19. Una dispersión polimérica rellena acuosa, que contiene partículas de hidróxido de magnesio nanoescalares y revestidas, que es obtenible de acuerdo con un procedimiento para la producción de acuerdo con una de las reivindicaciones 2, 4 hasta 7 y 11.
- 30 20. Unas tandas patrón, producidas mediante los procedimientos mencionados de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 12, que tienen un contenido de materiales de carga de 20 a 95 % en peso de hidróxido de magnesio.