

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 278**

51 Int. Cl.:

C07C 53/06 (2006.01)
C07C 59/06 (2006.01)
C07C 59/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C09K 21/02 (2006.01)
C09K 21/06 (2006.01)
C01F 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2015 PCT/JP2015/073802**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031803**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2015 E 15835860 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3187483**

54 Título: **Nueva solución sólida a base de hidróxido de magnesio y composición de resina y precursor para óxido de magnesio altamente activo que incluye los mismos**

30 Prioridad:

26.08.2014 JP 2014171103

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HAMAMOTO, YUYA;
KUDO, DAISUKE y
MIYATA, SHIGEO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 278 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

Nueva solución sólida a base de hidróxido de magnesio y composición de resina y precursor para óxido de magnesio altamente activo que incluye los mismos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una nueva solución sólida a base de hidróxido de magnesio representada mediante la fórmula (1) a continuación, un agente de refuerzo y un retardante de llama para una resina sintética que contiene solución sólida a base de hidróxido de magnesio como un ingrediente activo, una composición de resina sintética y un precursor de óxido de magnesio altamente activo.



15 (En la fórmula, R representa un ácido orgánico monovalente y x representa $0 < x < 1$).

Antecedentes de la técnica

20 Se ha utilizado hidróxido de magnesio en diversos campos, incluyendo aplicaciones de antiácido (neutralizador del ácido estomacal), un laxante, un estabilizador de cloruro de vinilo, una materia prima cerámica, un aditivo de aceite pesado, un agente desulfurante de gases de escape, un fertilizante de magnesia, un aditivo alimentario (intensificador de magnesio), así como un retardante de llama para resinas, aprovechando sus características físicas (utilizando de la endotermicidad en el momento de la descomposición térmica).

25 Por ejemplo, con el fin de satisfacer los requisitos de retardo de llama de las resinas sintéticas, las partículas de hidróxido de magnesio han recibido mucha atención. Las partículas de hidróxido de magnesio resultan ventajosas en que presentan una temperatura de inicio de deshidratación de aproximadamente 340°C Además, en LPT 1 se ha desarrollado un método para la síntesis de partículas de hidróxido de magnesio nuevas y bien creadas mediante cristalización. Por consiguiente, utilizando dicho método ha resultado posible obtener un artículo moldeado excelente.

30 LPT 1 propone partículas de hidróxido de magnesio con propiedades específicas tales que, en comparación con partículas de hidróxido de magnesio convencionales, presenten menor distorsión estructural, menor agregación secundaria de las partículas y menos moléculas de agua residual y aire. Se describe que dichas partículas de hidróxido de magnesio presentan una afinidad elevada con resinas tales como poliolefinas y no forman estrías durante el moldeo, y de esta manera puede obtenerse un artículo moldeado de apariencia excelente y también un artículo moldeado con resina de polipropileno retardante de llama que satisface V-0 de UL94 VE.

Además, LPT 1 propone una tecnología en la que se utiliza un retardante de llama que incluye partículas de hidróxido de magnesio que presentan un tamaño medio de partícula secundaria de 0,4 a 1,0 μm según medición mediante un método de dispersión por difracción láser, para una poliolefina o un copolímero de la misma. LPT 3 propone una tecnología en la que se mezcla una determinada cantidad de hidróxido de magnesio que presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 0,01 a 10 μm según medición mediante un método de dispersión por difracción láser, con partículas de compuesto de hidrotalcita que presentan propiedades específicas, proporcionando de esta manera un efecto supresor del burbujeo de gas dióxido de carbono.

45 El documento n° US2014186622 (A1) se refiere a un retardante de llama compuesto y a una composición de resina que comprende el retardante de llama compuesto, en la que el retardante de llama compuesto contiene: (i) 100 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (A) con un grosor medio de 10 a 100 nm, una anchura media de 2,4 μm o superior y una relación dimensional media de 20 a 120, e (ii) 100 a 900 partes en peso de partículas de hidróxido de magnesio (B) con una anchura media de 1 μm o inferior y una relación dimensional media inferior a 20.

50 El documento n° JPS63277511 (A) se refiere a la producción de Mg(OH)_2 mediante la hidratación de gO en una suspensión que contiene una sal de Mg de un ácido carboxílico expresada mediante la fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (con la condición de que para n, $2 \leq n$), tal como ácido propiónico o ácido n-butírico.

55 El documento n° WO2014128993 (A1) (Art. 54(3) EPC) se refiere a un agente retardante de llama que comprende partículas de hidróxido de magnesio de superficie tratada.

Lista de referencias

60 Literatura de patentes

LPT 1: JP-A-52-115799
LPT 2: patente japonesa n° 4157560
LPT 3: WO2011/111487
65 LPT 4: JP-A-4-10330

Descripción resumida de la invención

Problema técnico

5 Sin embargo, en el hidróxido de magnesio convencional, las partículas primarias y las partículas secundarias son relativamente grandes. De acuerdo con lo anterior, en diversos campos de aplicación, todavía no resulta satisfactorio. Las partículas primarias pueden compararse en términos de superficie específica BET y el tamaño de partícula primaria del hidróxido de magnesio convencional es de 50 m²/g o inferior. Además, el hidróxido de magnesio convencional sedimenta en medio líquido y también es opaco. Por consiguiente, no resulta posible producir un
10 producto en forma líquida altamente transparente, que resulte más fácil de manipular que una forma de polvos, y que también pueda esperarse que mejore el rendimiento.

De esta manera, un objetivo de la invención es proporcionar un compuesto a base de hidróxido de magnesio, las partículas primarias del cual puedan generarse con un tamaño menor que las de hidróxido de magnesio convencional y que se encuentren en forma de partículas prácticamente monodispersadas y de nivel nanométrico. Otro objetivo es proporcionar un compuesto a base de hidróxido de magnesio que presente una temperatura de inicio de deshidratación más baja que Mg(OH)₂, lo que se espera que mejore la capacidad de ignifugación. Todavía otro objetivo es producir un producto en forma líquida altamente transparente con partículas finas altamente dispersadas de nivel nanométrico.

20 Solución al problema

Los inventores de la presente invención han encontrado que un método de producción convencional en el que se añade un álcali, tal como NaOH o Ca(OH)₂, a una solución acuosa de una sal de magnesio soluble en agua, tal como MgCl₂, para producir un hidróxido de magnesio, cuando se añade adicionalmente por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico que compite con OH procedente del álcali, y se hace reaccionar, puede obtenerse una
25 solución sólida a base de hidróxido de magnesio representada mediante la fórmula siguiente de la invención que presenta el OH en el hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) sustituido parcialmente con por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico.

30
$$\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{R}_x \quad (\text{Fórmula 1})$$

en la fórmula, R representa un ácido orgánico monovalente y x representa $0 < x < 1$, preferentemente $0 < x \leq 0,2$. En el caso de que x sea superior a 1, se excede el límite de solubilidad del ácido orgánico monovalente en el hidróxido de magnesio.

35 La materia objeto de la invención se refiere a las soluciones sólidas a base de hidróxido de magnesio definidas en (1) a (5) a continuación.

40 (1) Una solución sólida a base de hidróxido de magnesio representada mediante la fórmula (1) a continuación y que presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 300 nm o inferior:

$$\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{R}_x \quad (\text{Fórmula 1})$$

45 en la que R representa un ácido orgánico monovalente, y $0 < x < 1$, en la que el ácido orgánico monovalente es por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico.

(2) La solución sólida a base de hidróxido de magnesio según (1), en la que $0 < x \leq 0,2$.

(3) La solución sólida a base de hidróxido de magnesio según (1) o (2) que presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 200 nm o inferior:

50 (4) La solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de (1) a (3), que presenta una temperatura de inicio de deshidratación de aproximadamente 300°C.

(5) La solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de (1) a (4), al haber sido tratada en superficie con por lo menos un agente de tratamiento de superficie seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos superiores, sales de metal alcalino de ácidos grasos superiores, surfactantes aniónicos, fosfatos, agentes de acoplamiento a base de silano, a base de titanato o a base de aluminio, ésteres de alcoholes polihídricos y ácidos grasos, sulfatos de alcoholes superiores, compuestos de silicio, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de aluminio, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y silicona.

(6) Utilización de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de (1) a (5) como precursor de óxido de magnesio (MgO).

60 La materia objeto de la invención se refiere además a un retardante de llama para una resina sintética definida en (7) a continuación y las composiciones de resina sintética y un artículo moldeado de las mismas definido en (8) y (9).

(7) Un retardante de llama para una resina sintética, incluyendo la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquier de (1) a (5) como ingrediente activo.

(8) Una composición de resina sintética que incluye 0,1 a 50 partes en peso de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de (1) a (5) (b), y 100 partes en peso de una resina sintética (a), y un artículo moldeado de las mismas.

5 (9) La composición de resina sintética según (8), en la que la resina sintética es una poliolefina o un copolímero de la misma, y un artículo moldeado de la misma.

Efectos ventajosos de la invención

10 La solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención se representa mediante la fórmula 1, anteriormente, y las partículas primarias y las partículas secundarias de la misma pueden producirse con un tamaño menor que las de hidróxido de magnesio convencional ($Mg(OH)_2$). En consecuencia, se mejora la reactividad con un ácido y dicha solución sólida mejora la capacidad ignífuga y resistencia mecánica de la resina. Además, la solución sólida forma una suspensión que no sedimenta, proporcionando la misma manipulabilidad que un líquido. Adicionalmente, la temperatura de inicio de deshidratación se vuelve más baja que la de $Mg(OH)_2$, dando como resultado una capacidad ignífuga mejorada. Además, la solución sólida resulta útil como precursor de partículas finas altamente dispersadas de nivel nanométrico de MgO . Descripción de realizaciones

20 La producción de solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención se lleva a cabo de la manera siguiente. En un método de producción de hidróxido de magnesio convencional en el que se añade un álcali, tal como $NaOH$ o $Ca(OH)_2$, a una solución acuosa de una sal de magnesio soluble en agua, tal como $MgCl_2$, se añaden adicionalmente y se hacen reaccionar por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico, que compiten con OH^- procedente del álcali. En consecuencia, puede obtenerse la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención, que presenta OH^- en el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) parcialmente sustituido con por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico.

25 En la solución sólida a base de hidróxido de magnesio representada mediante la fórmula siguiente de la invención, OH^- en $Mg(OH)_2$ se sustituye parcialmente con un ácido monocarboxílico o un ácido monooxycarboxílico, de manera que puede suprimirse significativamente el crecimiento de las partículas primarias. El motivo para lo anterior es el siguiente. En el caso de que el ácido monocarboxílico anterior presente un diámetro iónico mayor que el de un grupo OH^- y se encuentre presente una fuerza de enlace químico más fuerte con Mg que OH^- en el momento de la reacción, su presencia funciona suprimiendo o inhibiendo el crecimiento de los cristales de $Mg(OH)_2$, que es estructuralmente similar al empaquetamiento más estrecho en la dirección del eje c del grupo OH^- . En consecuencia, las partículas primarias pueden producirse con un tamaño menor que las de hidróxido de magnesio convencional y, simultáneamente, resulta posible sintetizar partículas finas a nivel nanométrico prácticamente monodispersadas mediante un tratamiento hidrotérmico. Adicionalmente, debido a que la temperatura de inicio de deshidratación se vuelve más baja que la de $Mg(OH)_2$, puede esperarse una mejora de la capacidad ignífuga. Además, sometiendo adicionalmente el producto tratado hidrotérmicamente a un tratamiento de pulverización húmeda utilizando un molino de perlas o similar, pueden producirse partículas finas altamente dispersadas a nivel nanométrico, posibilitando la producción de un producto en forma líquida altamente transparente.

40 $Mg(OH)_{2-x}R_x$ (Fórmula 1)

(en la fórmula, R representa un ácido orgánico monovalente, y $0 < x < 1$, en la que el ácido orgánico monovalente es por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico)

45 Las partículas primarias de la solución sólida de la invención son significativamente más pequeñas que en un método convencional, y también puede conseguirse fácilmente una superficie específica BET de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ o superior. La solución sólida de la invención puede formarse en partículas finas a nivel nanométrico con un tamaño de partícula secundaria de $0,3 \mu\text{m}$ o inferior, o adicionalmente de $0,1 \mu\text{m}$ o inferior, mediante trituración húmeda, tal como un tratamiento de molino de perlas o mediante un tratamiento hidrotérmico a aproximadamente 150°C o menos. Además, puede producirse una suspensión (forma líquida) altamente transparente que no sedimenta. Además, también resulta posible conseguir que la temperatura de inicio de deshidratación con la descomposición sea 40°C a 50°C inferior a la del $Mg(OH)_2$.

55 La solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención presenta las características anteriormente mencionadas y es bastante similar al hidróxido de magnesio convencional en otras propiedades, y de esta manera puede aplicarse a los campos de aplicación convencionales sin ningún problema.

60 El tamaño medio de partícula secundaria de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención es de 300 nm o menos, preferentemente de 200 nm o menos y todavía más preferentemente de 100 nm o menos.

65 La solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 300 nm o menos, preferentemente de 200 nm o menos, y todavía más preferentemente de 100 nm o menos y de esta manera puede ser un precursor de óxido de magnesio (MgO) altamente activo y puede ser aplicable en diversos campos en los que se ha utilizado MgO . Como los precursores, ya que conocen, por ejemplo, uno o más de los siguientes: alcóxido de magnesio ($Mg(OR)_2$), acetilacetona de magnesio ($Mg(acac)_2$), hidróxido de magnesio

(Mg(OH)₂), carbonato de magnesio (MgCO₂), cloruro de magnesio (MgCl₂), sulfato de magnesio (MgSO₄), nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂) y oxalato de magnesio (MgC₂O₄). Algunos compuestos pueden encontrarse habitualmente en forma de hidratos. Los hidratos también pueden utilizarse como un precursor. Puede utilizarse un precursor de óxido de magnesio (MgO) de la manera siguiente, por ejemplo. Tras formar una capa de semiconductor porosa, se aplica una solución precursora de MgO, que es un óxido aislante, en la capa de semiconductor porosa desde el lado de superficie, seguido de un tratamiento térmico. Mediante dicho método, la superficie de la capa de semiconductor porosa sobre el lado de la capa de catalizador (incluyendo la superficie interior de los poros) se recubre con MgO, produciendo de esta manera un transductor fotoeléctrico. Además, la formación de una película de MgO que sirva de capa protectora puede llevarse a cabo mediante un método de formación de película delgada, tal como un método de deposición en vacío, un método EB, o un método de pulverización, o alternativamente, mediante un método de impresión utilizando un material orgánico que es un precursor de MgO (método de formación de película gruesa). Entre ellos, en un método de impresión, por ejemplo, tal como se da a conocer en LPT 4, se mezcla un material orgánico líquido y un material vítreo, y la mezcla se aplica en una superficie de panel de vidrio mediante recubrimiento por rotación, seguido de calcinación a prácticamente 600°C, formando de esta manera el MgO cristalizado una capa protectora. En comparación con un método de depósito al vacío, un método EB y un método de pulverización, el método de impresión resulta ventajoso en el aspecto de que el procedimiento resulta relativamente simple y puede llevarse a cabo a bajo coste. Además, debido a que no existe necesidad de utilizar un procedimiento al vacío, el método también resulta excelente en términos de rendimiento.

20 <Tratamiento de superficie>

En el caso en que se combina la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención con una resina, resulta preferente llevar a cabo un tratamiento de superficie. Entre los ejemplos de tratamiento de superficie se incluyen surfactantes aniónicos, tales como ácidos grasos superiores, fosfatos, agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato, agentes de acoplamiento de aluminio, y silicona. Resulta preferente que el agente de tratamiento de superficie se utilice en una cantidad de 1 a 20% en peso respecto al hidróxido de magnesio.

Resulta preferente que el tratamiento de superficie se lleve a cabo mediante un procedimiento húmedo o seco. El procedimiento húmedo es un método en el que la solución sólida a base de hidróxido de magnesio se dispersa en un solvente, tal como agua o alcohol, y después se añade un agente de tratamiento de superficie bajo agitación. El procedimiento seco es un método en el que se añade un agente de tratamiento de superficie a la solución sólida a base de hidróxido de magnesio en forma de polvos bajo agitación utilizando un agitador de alta velocidad, tal como un mezclador Henschel.

35 Son ejemplos de materiales utilizados preferentemente como agentes de tratamiento de superficie, los siguientes: (A) grupos de ácido graso superior con 10 o más átomos de carbono, tales como ácido esteárico, ácido erúrico, ácido palmítico, ácido láurico y ácido behénico, (b) sales de metal alcalino de los ácidos grasos superiores, (c) surfactantes aniónicos, tales como sulfatos de polietilenglicol, sulfatos unidos mediante amida, sulfatos unidos mediante éster, sulfonatos unidos mediante éster, sulfonatos unidos mediante amida, sulfonatos unidos mediante éter, alquilarilsulfonatos unidos mediante éter, alquilarilsulfonatos unidos mediante éster y alquilarilsulfonatos unidos mediante amida de éter de polietilenglicol, (d) monoésteres y/o diésteres de ácido ortofosfórico y alcohol oleílico, alcohol estearílico o similares, así como mezclas de los mismos, los cuales se encuentran en forma de ácidos o fosfatos, tales como sales de metal alcalino y sales de amina, (e) agentes de acoplamiento de silano, tales como viniletoxisilano, vinil-tris (2-metoxietoxi) silano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, β (3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano y γ -mercaptopropiltrimetoxisilano; agentes de acoplamiento a base de titanato, tales como titanato de isopropil isostearoilo, titanato de isopropil tris(dioctilpirofosfato), titanato de isopropil tris(N-aminoetil-aminoetil) y titanato de isopropil tridecibencenesulfonilo y agentes de acoplamiento a base de aluminato, tales como diisopropilatos de acetoalcoxialuminio, (f) ésteres de alcoholes polihídricos y ácidos grasos, tales como monoestearato de glicerol y monooleato de glicerina, (g) sulfatos de alcoholes superiores, tales como alcohol estearílico y alcohol oleílico, y (h) compuestos de silicio, compuestos a base de fósforo y compuestos a base de aluminio que presentan SiO(OH)₃⁻, Al(OH)₄⁻, Cl⁻, NO₃⁻, H₂PO₄⁻, C₆H₇O₇⁻, SiO₂(OH)₂²⁻, Si₂O₆(OH)₆²⁻, HPO₄²⁻, C₆H₆O₇²⁻, PO₄³⁻, C₆H₅O₇³⁻, SiO₄⁴⁻, Si₄O₈(OH)₄⁴⁻.

Según resulte necesario, las partículas de hidróxido de magnesio de tratadas en superficie pueden someterse a medios convenientemente seleccionados, tales como el lavado con agua, la deshidratación, el granulado, el secado, la trituración y la clasificación, y formarse de esta manera en un producto final.

<Método para producir solución sólida a base de hidróxido de magnesio>

60 Se produce una solución sólida a base de hidróxido de magnesio mediante los métodos siguientes.

(A) A una solución acuosa mixta de una sal de magnesio soluble en agua y un ácido orgánico monovalente o una sal del mismo, se añade un álcali en una cantidad prácticamente equivalente a la de Mg para provocar la coprecipitación. Seguidamente, según resulte necesario, se calienta y envejece la suspensión de producto de reacción. La suspensión preferentemente se somete a un tratamiento hidrotérmico a 100°C o más.

(B) A hidróxido de magnesio preparado mediante la adición de una solución acuosa de un álcali a una solución acuosa de una sal de magnesio soluble en agua para provocar la coprecipitación, se añade un ácido orgánico monovalente o una sal del mismo, y la mezcla se somete a un tratamiento hidrotérmico a 100°C o más.

5 (C) La solución sólida obtenida mediante el método (A) y/o (B) se somete a tratamiento de trituración húmeda utilizando un molino de perlas, reduciendo adicionalmente de esta manera el tamaño de las partículas secundarias.

Entre los ejemplos de sales de magnesio solubles en agua se incluyen cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, sulfato de magnesio y acetato de magnesio.

10 Entre los ejemplos de álcalis se incluyen hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido sódico e hidróxido de potasio, hidróxidos de metal alcalino-térreo, tales como hidróxido de calcio e hidróxido amónico.

15 Entre los ácidos orgánicos monovalentes se incluyen por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico, y sales de los mismos, que incluyen sales solubles en agua, tales como una sal sódica y una sal potásica.

El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a 100°C o más, preferentemente a una temperatura de 105°C a 150°C, y más preferentemente de 110°C a 130°C. El tiempo de tratamiento es preferentemente de 1 a 20 horas.

20 Tras el tratamiento hidrotérmico, procedimientos utilizados comúnmente, tales como filtración, lavado con agua, emulsificación, tratamiento de superficie, filtración, secado, trituración y clasificación, se seleccionan convenientemente y se llevan a cabo, de manera que puede producirse la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención.

25 (Composición de resina)

La composición de resina de la invención se prepara mediante la mezcla de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio en una cantidad de 0,1 a 100 partes en peso, preferentemente de 1 a 50 partes en peso, por cada 100 partes en peso de una resina.

30 El método de mezcla y amasado de una resina y la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención no se encuentra particularmente limitado, y puede ser cualquier método con la condición de que los dos materiales puedan mezclarse uniformemente. Por ejemplo, la mezcla y el amasado se llevan a cabo utilizando un extrusor monohusillo o de doble husillo, un rodillo o un mezclador Banbury. El método de moldeo tampoco se encuentra particularmente limitado. Según el material de la resina o caucho, el artículo moldeado que debe obtenerse, puede utilizarse cualquiera de los medios de moldeo conocidos per se. Entre los ejemplos de los medios de moldeo se incluyen el moldeo por inyección, el moldeo por extrusión, el moldeo por soplado, el moldeo mediante prensado, el moldeo por rotación, el moldeo con calandra, el moldeo por formación de láminas, el moldeo por transferencia, el moldeo por laminado y el moldeo al vacío.

40 La resina sintética que debe mezclarse con la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención se selecciona de cualesquiera resinas y/o cauchos, y puede ser cualquiera de las utilizadas habitualmente como artículos moldeados. Entre los ejemplos de la resina sintética se incluyen resinas termoplásticas, tales como polímeros y copolímeros de olefinas C₂ a C₈ (α-olefina), incluyendo polietileno, polipropileno, copolímero de etileno/propileno, polibuteno, poli-4-metilpenteno-1, copolímeros de estas olefinas y dieno, copolímero de etileno-acrilato, poliestireno, resina ABS, resina AAS, resina AS, resina MBS, resina de polímero de etileno/cloruro de vinilo, resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo, resina de polímero injertado de etileno-cloruro de vinilo-acetato de vinilo, cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, polietileno clorado, polipropileno clorado, copolímero de cloruro de vinilo-propileno, acetato de polivinilo, resina fenólica, poliactal, poliamida, poliimida, policarbonato, polisulfona, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y resina metacrílica.

45 Entre estas resinas termoplásticas, la poliolefina y copolímeros de la misma resultan preferentes. Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen resinas de polipropileno, tales como homopolímero de polipropileno y copolímero de etileno-propileno, resinas de polietileno, tales como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultrabaja, 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-acrilato) y polietileno de peso molecular ultraelevado y polímeros y copolímeros de olefinas C₂ a C₆ (α-etileno), tales como polibuteno y poli(4-metilpenteno-1).

60 Entre los ejemplos se incluyen además resinas termoendurecibles, tales como una resina epoxi, una resina fenólica, una resina de melamina, una resina de poliéster insaturado, una resina alquídica y una resina de urea, y cauchos sintéticos, tales como EPDM, un caucho butílico, un caucho de isopreno, SBR, NBR, polietileno clorosulfonado, NIR, un caucho de uretano, un caucho de butadieno, un caucho acrílico, un caucho de silicona y un fluorocaucho.

65 La composición de resina de la invención está formada sustancialmente de la resina sintética y la solución sólida a base de hidróxido de magnesio, aunque también resulta posible mezclar además un agente sinérgico retardante de

llama en una proporción pequeña. Mediante la mezcla de un agente sinérgico retardante de llama, puede reducirse adicionalmente la solución sólida a base de hidróxido de magnesio en la resina y también puede incrementarse el efecto de retardo de llama.

5 Resulta preferente que el agente sinérgico retardante de llama sea fósforo rojo, unos polvos de carbón o una mezcla de los mismos. Como fósforo rojo, además de fósforo rojo ordinario para retardantes de llama, también resulta posible utilizar fósforo rojo con la superficie recubierta con una resina termoendurecible, una poliolefina, un polímero carboxílico, óxido de titanio o un condensado de titanio-aluminio, por ejemplo. Además, entre los ejemplos de polvos de carbón se incluyen negro de carbón, carbono activado y grafito. Dicho negro de carbón puede prepararse mediante
10 cualquiera de un método de caldera de fueloil, un método de caldera a gas, un método de canal, un método térmico y un método de acetileno.

En el caso en que se mezcle un agente sinérgico retardante de llama, resulta adecuado que la proporción del mismo se encuentre comprendida en el intervalo de 0,5 a 20% en peso, preferentemente de 1 a 15% en peso, respecto al
15 peso total de la resina termoplástica y la solución sólida a base de hidróxido de magnesio. La composición de resina de la invención puede prepararse mediante la mezcla de la resina sintética y la solución sólida a base de hidróxido de magnesio, y opcionalmente el agente sinérgico retardante de llama en las proporciones anteriores mediante medios conocidos *per se*.

20 En la composición de resina de la invención, además de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención, también pueden utilizarse agentes de refuerzo conocidos convencionalmente, tales como talco, mica, fibras de vidrio y fibras de sulfato de magnesio básico. La cantidad de agente de refuerzo mezclada es de 1 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso de resina.

25 Además, resulta posible seleccionar y mezclar convenientemente otros aditivos utilizados comúnmente, tales como antioxidantes, absorbedores de UV, lubricantes, pigmentos, tales como negro de carbón, retardantes de llama a base de bromo o fosfato, y agentes de carga, tales como carbonato de calcio.

Las cantidades de estos aditivos mezclados por cada 100 partes en peso de la resina son las siguientes: antioxidante:
30 0,01 a 5 partes en peso; absorbedor de UV: 0,01 a 5 partes en peso; lubricante: 0,1 a 5 partes en peso; pigmento: 0,01 a 5 partes en peso; retardante de llama: 0,1 a 100 partes en peso; agente de carga: 1 a 50 partes en peso.

A continuación en la presente memoria, la invención se describe en mayor detalle mediante ejemplos. Sin embargo, la invención no se encuentra limitada a estos ejemplos.
35

En los ejemplos, el tamaño medio de partícula secundaria (A), la temperatura de inicio de descomposición (B), sedimentabilidad (C) y transmisión lumínica total (transparencia) (D) de una solución sólida a base de hidróxido de magnesio se midieron mediante el método siguiente.

40 (A) Tamaño medio de partícula secundaria

Se midió y determinó el tamaño medio de partícula secundaria utilizando un medidor de distribución de tamaños de partícula MICROTRAC, de tipo SPA (fabricado por LEEDS & NORTHROP INSTRUMENTS).

45 Se añadieron 700 mg de una muestra de polvos a 70 ml de agua y después se dispersaron ultrasónicamente (fabricado por NISSEI MODELO US-300, intensidad: 300 μ A) durante 3 minutos. Seguidamente, se extrajeron 2 a 4 ml de la dispersión y se añadieron a una cámara de muestras del medidor de distribución de tamaños de partícula, que contenía 250 ml de agua desgasificada. Se hizo funcionar el analizador para hacer circular la suspensión durante 8 minutos y después se midió la distribución de tamaños de partícula. Se midió la distribución dos veces en total y se calculó la
50 media aritmética del 50% acumulado de tamaños de partícula secundaria obtenida en las mediciones respectivas y se definió como el tamaño medio de partícula secundaria de la muestra

(B) Temperatura de inicio de descomposición

55 Se determinó la temperatura de inicio de descomposición a partir de TG-DTA en atmósfera ambiente a una velocidad de incremento de la temperatura de 5°C/min.

(C) Sedimentabilidad

60 Se introdujo una suspensión que presentaba una concentración de sólidos de 25 g/l en una probeta de 50 ml y se midieron los cambios en el tiempo del volumen de la parte sobrenadante.

(D) Transmisión lumínica total (transparencia)

65 La medición se llevó a cabo de acuerdo con la norma JIS K-7361.

Ejemplo 1

5 En un tanque de reacción de 1 l de capacidad de acero inoxidable que contenía 320 ml de una solución de cloruro de magnesio 1,5 moles/l, se añadieron 320 ml de una solución de hidróxido sódico 3 moles/l bajo agitación para provocar la coprecipitación.

10 Se añadieron 65 g de formato sódico a la suspensión y se mezclaron. A continuación, se envejeció la suspensión en un autoclave de 1 l de capacidad a 140°C durante 2 horas. Tras el envejecimiento, la suspensión se separó en sólido-líquido, se lavó, se deshidrató, se secó y se trituró, proporcionando la muestra 1.

Ejemplo 2

15 En un tanque de reacción de 1 l de capacidad de acero inoxidable que contenía 154 ml de una solución de cloruro de magnesio 3 moles/l y 0,93 g de glicolato sódico, se añadió agua sometida a intercambio iónico, hasta generar 321,7 ml, preparando de esta manera una solución mixta. Se añadieron 280 ml de una solución de hidróxido sódico 3,3 moles/l a la solución mixta bajo agitación, provocando la coprecipitación. A continuación, se envejeció la suspensión en un autoclave de 1 l de capacidad a 120°C durante 2 horas. Tras el envejecimiento, la suspensión se separó en sólido-líquido, se lavó, se deshidrató, se secó y se trituró, proporcionando la muestra 2.

Ejemplo 3

20 En un tanque de reacción de 1 l de capacidad de acero inoxidable que contenía 154 ml de una solución de cloruro de magnesio 3 moles/l y 2,40 g de glicolato sódico, se añadió agua sometida a intercambio iónico, hasta generar 380,0 ml, preparando de esta manera una solución mixta. Se añadieron 360 ml de una solución de hidróxido sódico 3 moles/l a la solución mixta bajo agitación, provocando la coprecipitación. El coprecipitado se envejeció en un autoclave de 1 l de capacidad a 120°C durante 2 horas. Tras el envejecimiento, la suspensión se separó en sólido-líquido, se lavó, se deshidrató, se secó y se trituró, proporcionando la muestra 3 en forma de unos polvos.

Ejemplo 4

30 El producto triturado obtenido en el Ejemplo 3 se dispersó en agua utilizando un homogeneizador, proporcionando una muestra 4 en forma de una suspensión. La suspensión de coprecipitado se trituró en húmedo con perlas de circonia que presentaban un diámetro de 0,05 mm, proporcionando de esta manera una muestra 5 en forma de una suspensión con un tamaño medio de partícula secundaria de 50 nm. Además, la muestra de suspensión 5 se trituró en húmedo con perlas de circonia que presentaban un diámetro de 0,03 mm, proporcionando de esta manera una muestra 6 en forma de una suspensión con un tamaño medio de partícula secundaria de 20 nm. Se midió la sedimentabilidad de cada suspensión. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

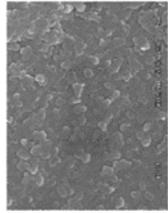
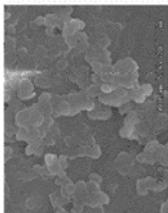
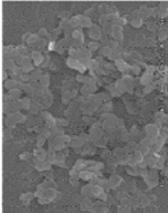
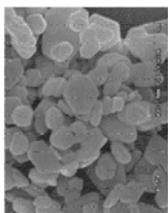
(Ejemplo comparativo 1)

40 En un tanque de reacción de 1 l de capacidad de acero inoxidable que contenía 320 ml de una solución de cloruro de magnesio 1,5 moles/l, se añadieron 320 ml de una solución de hidróxido sódico 3 moles/l bajo agitación, preparando de esta manera una suspensión de hidróxido de magnesio.

45 A continuación, se envejeció la suspensión obtenida en un autoclave de 1 l de capacidad a 150°C durante 2 horas. Tras el envejecimiento, la suspensión se separó en sólido-líquido, se lavó, se deshidrató, se secó y se trituró.

50

[Tabla 1]

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Comparación 1
Tamaño medio de partícula secundaria [nm]	124	203	231	693
Composición	$Mg(OH)_{1,985}(HCOO)_{0,015}$	$Mg(OH)_{1,995}(CH_2(OH)COO)_{0,005}$	$Mg(OH)_{1,999}(CH_3OH(OH)COO)_{0,001}$	$Mg(OH)_2$
Temperatura de inicio de descomposición	291,4°C	316,3°C	308,2°C	314,2°C
SEM (× 20000)				
* La composición se calcula a partir de la proporción entre la concentración de Mg y la concentración de ácido orgánico en una determinada cantidad de muestra de polvos disuelta en un ácido.				

[Tabla 2]

Sedimentabilidad de cada suspensión (25 g/l)	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Después de 1 día (tras 24 horas)	5 ml	1 ml	0 ml
Después de 5 días (tras 96 horas)	29 ml	3 ml	0 ml
Después de 10 días (tras 240 horas)	31 ml	5 ml	0 ml

*Cada valor es de volumen sedimentado.

[Tabla 3]

Transmisión de luz visible de cada suspensión (0,3 g/l)			
	Muestra 4	Muestra 6	Ejemplo comparativo 1
Transmisión media	80,6%	86,7%	30,0%
Cada valor es la transmisión media de luz que presenta una longitud de onda de 380 a 780 nm.			

Aplicabilidad industrial

5 En la solución sólida a base de hidróxido de magnesio de la invención, las partículas primarias y las partículas secundarias pueden producirse con un tamaño menor que las de hidróxido de magnesio convencional ($Mg(OH)_2$). En consecuencia, se mejora la reactividad con un ácido y dicha solución sólida mejora la capacidad ignífuga y resistencia mecánica de la resina. Además, la solución sólida forma una suspensión que no sedimenta, proporcionando la misma manipulabilidad que un líquido. Adicionalmente, la temperatura de inicio de deshidratación se vuelve más baja que la de $Mg(OH)_2$, dando como resultado una capacidad ignífuga mejorada. Además, la solución sólida resulta útil como precursor de partículas finas altamente dispersadas de nivel nanométrico de MgO.

10

15 Se ha utilizado hidróxido de magnesio en diversos campos, incluyendo aplicaciones de antiácido (neutralizador del ácido estomacal), un laxante, un estabilizador de cloruro de vinilo, una materia prima cerámica, un aditivo de aceite pesado, un agente desulfurizante de gases de escape, un fertilizante de magnesio, un aditivo alimentario (intensificador de magnesio), así como un retardante de llama para resinas, aprovechando sus características físicas (utilizando de la endotermicidad en el momento de la descomposición térmica). Sin embargo, debido a que las partículas primarias y las partículas secundarias de las mismas son relativamente grandes, se ha alcanzado el límite de rendimiento en diversos campos de aplicación. La invención resuelve el problema anterior y se espera una expansión adicional de las aplicaciones.

20

REIVINDICACIONES

1. Solución sólida a base de hidróxido de magnesio representada mediante la fórmula (1) a continuación y que presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 300 nm o inferior:
- 5
- $$\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{R}_x \quad (\text{Fórmula 1})$$
- en la que R representa un ácido orgánico monovalente, y $0 < x < 1$, en la que el ácido orgánico monovalente es por lo menos uno de ácido fórmico, ácido glicólico y ácido láctico.
- 10
2. Solución sólida a base de hidróxido de magnesio según la reivindicación 1, en la que $0 < x \leq 0,2$.
3. Solución sólida a base de hidróxido de magnesio según la reivindicación 1 o 2 que presenta un tamaño medio de partícula secundaria de 200 nm o inferior:
- 15
4. Solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta una temperatura de inicio de deshidratación de 300°C.
5. Solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que ha sido tratada en superficie con por lo menos un agente de tratamiento de superficie seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos superiores, sales de metal alcalino de ácidos grasos superiores, surfactantes aniónicos, fosfatos, agentes de acoplamiento a base de silano, a base de titanato o a base de aluminio, ésteres de alcoholes polihídricos y ácidos grasos, sulfatos de alcoholes superiores, compuestos de silicio, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de aluminio, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y siliconas.
- 20
6. Utilización de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como precursor de óxido de magnesio (MgO).
- 25
7. Retardante de llama para una resina sintética, que comprende la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como ingrediente activo.
- 30
8. Composición de resina sintética que comprende 0,1 a 50 partes en peso de la solución sólida a base de hidróxido de magnesio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 (b), y 100 partes en peso de una resina sintética (a), y un artículo moldeado de las mismas.
- 35
9. Composición de resina sintética según la reivindicación 8, en la que la resina sintética es una poliolefina o un copolímero de la misma, y un artículo moldeado de la misma.
- 40