

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 860**

51 Int. Cl.:

B01J 23/02 (2006.01)

C01F 7/00 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2007 E 07846598 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **16.09.2009 EP 2099714**

54 Título: **Hidroxodialuminatos de carbonato de calcio con fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales**

30 Prioridad:

21.11.2006 DE 102006055214

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

06.02.2013

73 Titular/es:

**NABALTEC AG (100.0%)
ALUSTRASSE 50-52
92421 SCHWANDORF, DE**

72 Inventor/es:

**SAUERWEIN, REINER;
REIMER, ALFRED;
EDENHARTER, LUDWIG;
SORGALLA, MANFRED y
WEHNER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 860 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

Hidroxodialuminatos de carbonato de calcio con fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales

La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio con fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales, a los aluminatos así obtenidos en composiciones y sistemas de estabilizadores, así como a su uso.

Los nuevos catalizadores de PVC sin plomo necesitan hidrotalcitas como componente estabilizador para la estabilización a largo plazo en aplicaciones de PVC rígido.

En el documento EP-A 930 332 también se describe el uso de hidroxodialuminato de tricalcio para sistemas sin cinc. Los hidroxodialuminatos de carbonato de calcio no se describen en este documento.

En el documento WO-A 93/25613 se describe la preparación de katoitas. No se mencionan compuestos que contienen carbonato. La síntesis de katoitas a partir de hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio también se describe en el documento DE-OS 2 424 763. En este documento también se demuestra la acción ignífuga en termoplásticos, especialmente poliestireno, HDPE, PVC, SBR y EVA.

En el documento WO-A 92/13914 se reivindican hidrocalumitas como estabilizadores de PVC. Aquí tampoco se mencionan homólogos que contienen carbonato. La síntesis se realiza según el procedimiento de coprecipitación, lo que conduce a cargas de sales adicionales en las aguas residuales.

El documento DE-A 1 952 6370 da a conocer hidróxidos de metal alcalinotérreo y aluminio mixtos como secuestrantes de ácido para el procesamiento de termoplásticos. En la preparación, aquí deben evacuarse cantidades de NaOH molares debido a la carga de sales.

El dodecahidroxo-dialuminato de monocarbonato de tetracalcio lo aislaron y caracterizaron por primera vez Turriziani & Schippa [Ric. Sci. 26. 2792, (1956)]. La síntesis es costosa (lixiviación de pastas de cemento) y el rendimiento bajo (fabricación de películas delgadas). En trabajos previos se describieron tetradecahidroxo-dialuminatos de tetracalcio en los que posteriormente se detectaron carbonatos (hemi- o tetracarbonatos), realizándose la formación de carbonatos muy probablemente con el dióxido de carbono del aire.

En JPCA Res. & Devel. Lab. (Portland Cement Assoc.) 4, 2 (1962) se describe un modo de formación de $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en la reacción de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua, formándose el producto después de un tiempo de reacción de 6 meses mediante una reacción secundaria con el CO_2 del aire.

Acl. Cryst. C54, 1214 (1998) describe $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una síntesis sólida de tres componentes a partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CaCO_3 a 120 °C y una presión de 2 kbar (200 MPa). El tiempo de reacción asciende a 4 semanas. En este trabajo también se incluye un análisis estructural por rayos X.

Un procedimiento similar se describe en Cem. Conc. Res. 29, 63 (1999). Otra síntesis está publicada en J. Res. NBS (National Bureau of Standards) 64A, 333 (1960): en la que el aluminato de monocalcio - que puede obtenerse por combustión durante varias horas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y CaCO_3 a 1250 °C - se mezcla con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 .

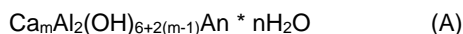
Recientemente se mencionó un procedimiento factiblemente realizable para la preparación de dodecahidroxo-dialuminato de monocarbonato de tetracalcio hidratado: se hace reaccionar nitrato de calcio con nitrato de aluminio en presencia de solución de sosa cáustica y sosa en una etapa, envejeciéndose el gel resultante 24 horas a 65 °C [J. Mater. Chem. 6 (1), 103 (1996) y Chem. Mater. 13, 3507 (2001)]. Sin embargo, este procedimiento de coprecipitación no puede aplicarse industrialmente (reactivos caros) y es poco respetuoso con el medioambiente, ya que se forman cargas de sales considerables en las aguas residuales.

Todos estos procedimientos de síntesis no tienen ningún tipo de importancia industrial, ya que están presentes o tiempos de reacción de varias semanas, temperaturas de más de 1000 °C o bajos rendimientos, de manera que en la mayoría sólo puede hablarse de modos de formación.

Por tanto, existe una necesidad de procedimientos alternativos para la preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio, así como de otras posibilidades de uso de aquellos productos.

Por tanto, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar tales procedimientos y aluminatos, así como usos.

El objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio con fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales de fórmula (A):



siendo $m = 3,5$ a $4,5$ y $\text{An} =$ carbonato, que puede estar parcialmente sustituido por perclorato y/o trifluorometanosulfonato (triflato), y $n = 0$ a 6 , que contiene las etapas

5 (a) reacción de óxido de calcio o hidróxido de calcio con dado el caso oxohidróxido de aluminio o hidróxido de aluminio activado y al mismo tiempo o a continuación con una fuente de carbonato constituida por dióxido de carbono o (bi)carbonato alcalino y

(b1) dado el caso, posterior reacción del producto obtenido en la etapa (a) con ácido perclórico y/o ácido trifluorometanosulfónico o

10 (b2) dado el caso, calcinación del producto obtenido en la etapa (a) a $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y posterior intercambio iónico en presencia de una sal de perclorato y/o triflato, dado el caso en presencia de (bi)carbonato alcalino, en agua.

Se prefiere que $m = 3,8$ a $4,2$, $\text{An} =$ carbonato, que dado el caso está parcialmente sustituido con perclorato, y $n = 0$ a 3 .

15 Además, en la etapa (a) se añade preferiblemente (bi)carbonato alcalino, preferiblemente carbonato de sodio o potasio.

Además, se prefiere que en la etapa (a) se haga reaccionar a continuación la fuente de carbonato.

La reacción en la etapa (a) se realiza preferiblemente a temperaturas de $25\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ sin presión o bajo una presión positiva de hasta 12 bar ($1,2\text{ MPa}$).

20 La adición de carbonato o dióxido de carbono proporciona cristales hexagonales que sedimentan muy bien y pueden filtrarse fácilmente. Este fenómeno fue sorprendente ya que al trabajar en atmósfera de gas inerte y al omitir el carbonato se forman productos viscosos difíciles de filtrar. Los compuestos precipitan como sólidos blancos. Los rendimientos son casi cuantitativos.

25 Otra ventaja de este procedimiento estriba en que se obtienen compuestos con fase cristalina en forma de plaquitas o tablas y de esta manera se minimizan los riesgos para la salud en el sitio de trabajo (enfermedades respiratorias que se provocan por la respiración de cristales aciculares).

Además, al propio procedimiento según la invención para la preparación de los aluminatos de fórmula **(A)** puede seguirle otra etapa (c) que contiene

30 (c) molienda en húmedo del producto obtenido en la etapa (a) o dado el caso en la etapa (b), usándose una suspensión de sólidos de 50 a 700 g/l , preferiblemente 100 a 500 g/l , con especial preferencia 150 a 350 g/l , y cuerpos de molienda de $0,2$ a $2,0\text{ mm}$, preferiblemente $0,3$ a $1,0\text{ mm}$, con especial preferencia $0,3$ a $0,6\text{ mm}$, y ascendiendo el tamaño de grano medio del producto molido a $< 10\text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente $< 7\text{ }\mu\text{m}$, con especial preferencia $< 3\text{ }\mu\text{m}$, y de manera muy especialmente preferida $< 1\text{ }\mu\text{m}$.

Otro objeto de la presente solicitud es un procedimiento para recubrir hidroxodialuminatos de carbonato de calcio que contiene las etapas

35 (a) Preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio según el procedimiento de preparación según la invención y

(b) Recubrimiento del producto a 50 a $80\text{ }^\circ\text{C}$, usándose para recubrir del 1 al 10% de ácido esteárico o palmítico o sus sales alcalinas, referido al producto que va a recubrirse.

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición que contiene

40 al menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse a partir del procedimiento según la invención para la preparación de aluminatos de fórmula (A) e

hidróxido de calcio y/o aluminio.

La composición puede contener además un polímero sintético.

45 A este respecto es ventajoso que el al menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio esté presente en una concentración del 10 al 70% en peso, preferiblemente del $20\text{-}60\%$ en peso, referido del polímero sintético.

En el caso del polímero sintético puede tratarse especialmente de un termoplástico y/o un polímero halogenado.

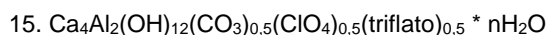
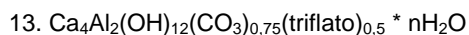
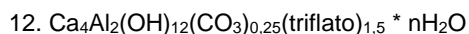
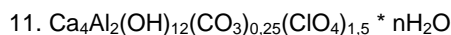
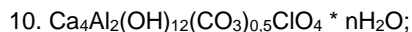
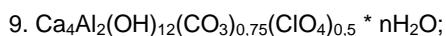
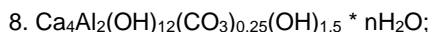
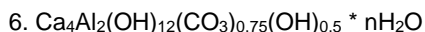
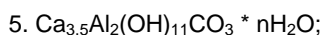
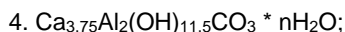
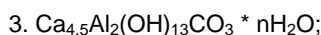
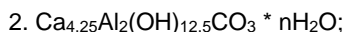
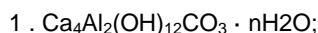
Especialmente en el caso de los polímeros halogenados, preferiblemente PVC, los compuestos de fórmula **(A)** que pueden obtenerse a partir del procedimiento según la invención confieren una estabilidad térmica muy buena, especialmente a alta carga térmica (procesamiento). Esto es sorprendente, ya que con los compuestos de fórmula **(A)**, con An = carbonato, según el documento WO 92/13914 (hidrocalumitas que contienen carbonato) no puede conseguirse ninguna acción estabilizadora deseada.

Los compuestos de fórmula **(A)** pueden además usarse en otros polímeros o copolímeros sintéticos como polietileno (PE) HD (de alta densidad, de "High Density") y LD (de baja densidad, de "Low Density"), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliisobutileno (PIB), poliéster (PET), poliamida (PA), poliuretano (PUR), poliestireno (PS) o ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), SBR (caucho de estireno-butadieno), SAN (copolímero de estireno-acrilonitrilo) y EVA (copolímero de etileno-acetato de vinilo), prefiriéndose PS, SBR y EVA. A este respecto, cumplen excelentemente la función como cargas o agentes ignífugos/supresores del humo. Los valores mecánicos también son aquí buenos con altos grados de carga y el valor de MFI (índice de fusión) se corresponde con los requisitos de la técnica.

Además, estos compuestos pueden usarse como catalizadores en reacciones básicamente catalizadas (por ejemplo, condensaciones de Claisen y epoxidaciones de nitrilos, así como transesterificaciones), como también en reacciones de oxidación según Bayer-Villiger. En forma activada pueden hacer de soporte para otros catalizadores como, por ejemplo, para hidrogenaciones, reacciones rédox, adiciones de Michael, epoxidación según Weitz-Schaeffer y cianoetilaciones.

Como precursores de catalizadores pueden usarse análogos calcinados (activados) de compuestos de fórmula **(A)**. La activación puede realizarse por calcinación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio **(A)** a temperaturas de 200 a 900 °C, escindiéndose agua o agua y dióxido de carbono.

Representantes típicos de los hidroxodialuminatos de carbonato de calcio de fórmula **(A)** son los siguientes:



A este respecto, n tiene el significado especificado anteriormente.

Se prefieren los compuestos 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 y 15. A este respecto se prefieren de manera muy especialmente preferida los compuestos 1, 6, 7, 9 y 13.

A partir de las materias primas óxido de calcio o hidróxido de calcio, así como oxohidróxido de aluminio o hidróxido de aluminio - también en forma activada - y carbonato o bicarbonato de sodio (potasio) o dióxido de carbono,

5 prefiriéndose carbonato de sodio o potasio, y realizándose con especial preferencia posteriormente la adición, los hidroxodialuminatos de carbonato de calcio de fórmula **(A)**, con An = carbonato, pueden obtenerse especialmente después del calentamiento de varias horas con agitación intensa (hasta 1000 rpm) en fase acuosa y después de la separación mediante filtración como sólidos blancos en rendimiento casi cuantitativo. La reacción se realiza preferiblemente sin presión a 25 - 98 °C o a temperaturas elevadas de hasta 180 °C y presiones de hasta 12 bar (1,2 MPa).

Puede usarse óxido de calcio como cal viva o cal viva calcinada, hidróxido de calcio, entre otros, como cal apagada o en suspensión acuosa como agua de cal o lechada de cal, oxohidróxido de aluminio como bauxita, diasporita o boehmita, hidróxido de aluminio, entre otros, como gibsita, hidrargilita o bayerita.

10 Las sales de perclorato o triflato se obtienen mediante reacción de los compuestos según la fórmula (A) con ácido perclórico o ácido trifluorometanosulfónico diluido acuoso a temperatura ambiente. En una síntesis alternativa también puede partirse de compuestos calcinados (activados) de fórmula **(A)** con An = carbonato. A este respecto, después de la activación se realiza una carga mediante intercambio aniónico con disoluciones salinas acuosas, especialmente de perclorato o triflato alcalino, pudiendo estar presente (bi)carbonato alcalino.

15 Los adsorbatos de perclorato de sodio o triflato de sodio son accesibles mediante pulverización o agitación de disoluciones salinas correspondientes sobre/con compuestos de fórmula **(A)** activados o no activados.

20 Se prefieren productos con distribución de tamaños de grano muy fina y estrecha. La distribución de tamaños de grano de los productos puede ajustarse en una etapa postconectada mediante molinos de bolas con agitación. Esta etapa se realiza preferiblemente en la suspensión de reacción a concentraciones de sólidos de 50-700 g/l, pudiendo usarse cuerpos de molienda de 0,2-2 mm de tamaño y ascendiendo el tamaño de grano medio del producto molido a <10 μ.

25 Especialmente se prefieren productos recubiertos. El recubrimiento con ácido esteárico o palmítico o sus sales alcalinas se realiza a 50 a 80 °C. Esta etapa se realiza antes de la filtración, también durante el procedimiento o después del secado, también según el procedimiento, mediante adición de ácidos grasos o sus sales alcalinas, ascendiendo su cantidad a entre el 1 y el 10 % referido al producto que va a recubrirse. Esta etapa también puede efectuarse en una mezcladora Henschel.

Los hidroxodialuminatos de carbonato de calcio de fórmula **(A)** pueden usarse como termoestabilizadores, especialmente para PVC, en cantidades de uso de 0,1 a 10 phr. Se prefieren 0,5 a 5,0 phr, con especial preferencia 1,0 a 3,0 phr.

30 Por tanto, es otro objeto de la presente invención un sistema de estabilizadores para polímeros sintéticos que contiene por lo menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse a partir del procedimiento según la invención para su preparación.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (A) están contenidos en cantidades de uso de 0,1 a 10 phr, preferiblemente de 0,5 a 5,0 phr, y con especial preferencia de 1,3 a 3,0 phr.

35 Un sistema de estabilizadores preferido contiene al menos una de las siguientes sustancias: hidróxido de calcio, un jabón de cinc, un estabilizador de Ca/Zn, una 1,3-dicetona - también como su sal de Ca, Mg, Zn o Al, un poliol (por ejemplo, maltitol, lactitol, palatinol, pentaeritritol (PE), bis-PE, trimetilolpropano (TMP), bis-TMP o tris-hidroxietil-isocianurato (THEIC)), un éster de ácido fosforoso, un compuesto de glicidilo, un éster de ácido graso epoxidado, un perclorato/triflato alcalino, alcalinotérreo o de cinc, también disuelto en agua o en un disolvente orgánico, un aminouracilo, dihidropiridina, éster de ácido aminocrotónico, una cianoacetilurea o una sal de perclorato.

40 A continuación se describen estos, así como otros aditivos, que pueden estar contenidos en sistemas de estabilizadores según la invención.

Para la termoestabilización, especialmente de PVC, pueden estar presentes adicionalmente los siguientes compuestos o clases de compuestos:

- 45
- Hidróxidos o jabones metálicos (metal: Mg, Ca, Zn y Al)
 - Hidrotalcitas, dawsonitas y zeolitas
 - Beta-dicetonas o beta-cetoésteres
 - Aminouracilos y aminotiouracilos

- Compuestos de glicidilo,
- Polioles (por ejemplo, maltitol, lactitol, palatinol, pentaeritritol, dipentaeritritol o THEIC)
- Ésteres de ácido fosforoso,
- Percloratos (o triflatos) alcalinos, alcalinotérreos o de cinc, también disueltos en agua o en un disolvente orgánico (por ejemplo, BDG (butildiglicol), PEG (polietilenglicol) o un poliol).

Realizaciones más detalladas de los compuestos y clases de compuestos (definiciones y datos de cantidades) pueden extraerse del documento EP 1 669 397.

Además, pueden estar presentes los siguientes aditivos opcionalmente:

- Cargas
- Lubricantes
- Plastificantes
- Pigmentos
- Ésteres de ácidos grasos epoxidados
- Antioxidantes
- Absorbentes de UV y agentes fotoprotectores
- Agentes de expansión

Datos detallados de éstos están contenidos en el documento EP 1 669 397.

Aditivos adicionales son blanqueantes ópticos, antiestáticos, biocidas, coadyuvantes de procesamiento, agentes antiempañantes, coadyuvantes de gelificación, modificadores de la resistencia al impacto, desactivadores de metales, agentes ignífugos y supresores del humo, así como compatibilizadores. Descripciones de éstos se encuentran en "Plastics Additives Handbook", editado por Dr. Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, 5ª edición, 2000 y en "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wickson, J. Wiley & Sons, 1993.

Ejemplos de los polímeros que contienen cloro que van a estabilizarse son polímeros de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, resinas vinílicas que contienen unidades de cloruro de vinilo en su estructura, como copolímeros de cloruro de vinilo y éster vinílico de ácidos alifáticos, especialmente acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres de ácido acrílico y metacrílico y con acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos de dieno y ácidos dicarboxílicos insaturados o sus anhídridos, como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido de ácido maleico, polímeros y copolímeros posclorados de cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros como acroleína, crotonaldehído, vinilmetilcetona, éter vinilmetílico, éter vinilisobutílico y similares; polímeros de cloruro de vinilideno y copolímeros de los mismos con cloruro de vinilo y otros compuestos polimerizables; polímeros de cloroacetato de vinilo y éteres diclorovinílicos; polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados de ácido acrílico y de ácido acrílico sustituido en alfa; polímeros de estirenos clorados, por ejemplo, dicloroestireno; cauchos clorados; polímeros clorados de etileno; polímeros y polímeros posclorados de clorobutadieno y sus copolímeros con cloruro de vinilo, cauchos naturales y sintéticos clorados, así como mezclas de los polímeros mencionados consigo mismo o con otros compuestos polimerizables. En el marco de esta invención, por PVC también debe entenderse copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos polimerizables como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, pudiendo tratarse de polímeros en suspensión, masa o emulsión.

Se prefiere un homopolímero de PVC, también en combinación con poliacrilatos o polimetacrilatos.

Además, también se consideran polímeros de injerto de PVC con EVA, ABS y MBS, igualmente polímeros de injerto de PVC con PMMA (poli(metacrilato de metilo)). También son sustratos preferidos mezclas de los homo- y copolímeros previamente mencionados, especialmente homopolímeros de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos o/y elastómeros, especialmente mezclas con ABS, MBS (copolímero de metacrilato de metilobutadieno-estireno), NBR (caucho de acrilonitrilo-butadieno), SAN, EVA, CPE (PE clorado), PMA (poli(acrilato de metilo)), PMMA, EPDM (elastómero de etileno-propileno-dieno) y polilactonas, especialmente del grupo ABS, NBR, NAR (copolímero de acrilonitrilo-acrilato), SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolímeros son conocidas

para el experto y significan lo siguiente: ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno); SAN (estireno-acrilonitrilo); NBR (acrilonitrilo-butadieno); NAR (acrilonitrilo-acrilato); EVA (etileno-acetato de vinilo). También pueden considerarse especialmente copolímeros de estireno-acrilonitrilo basados en acrilato (ASA).

5 Como componente se prefieren en este contexto composiciones de polímeros que como componentes (i) y (ii) contienen una mezcla de del 25-75 % en peso de PVC y del 75-25 % en peso de los copolímeros mencionados. Como componente son de especial importancia las composiciones de (i) 100 partes en peso de PVC y (ii) 0 a 300 partes en peso de ABS y/o ABS modificado con SAN y 0 a 80 partes en peso de los copolímeros NBR, NAR y/o EVA, pero especialmente EVA.

10 Además, para la estabilización en el marco de esta invención también se consideran especialmente reciclados de polímeros que contienen cloro, tratándose a este respecto de los polímeros descritos anteriormente más detalladamente que han experimentado un daño por procesamiento, uso o almacenamiento. Se prefiere especialmente reciclado de PVC. Otro uso de las combinaciones de estabilizadores según la invención se basa en que al artículo fabricado de PVC rígido o flexible pueden conferírsele propiedades antiestáticas. De esta manera es posible reducir el uso de antiestáticos caros. Para esta aplicación se prefiere PVC flexible o PVC semirrígido. Se prefieren especialmente PVC flexible o PVC semirrígido.

15 La estabilización según la invención es adecuada tanto para composiciones de polímero que contienen cloro, que representan composiciones no plastificadas o sin plastificante o esencialmente sin plastificante, como también para composiciones plastificadas. Se prefieren especialmente aplicaciones en PVC rígido o PVC semirrígido.

20 Las composiciones según la invención son especialmente adecuadas en forma de formulaciones de PVC rígido para cuerpos huecos (botellas), láminas de envasado (láminas de embutición profunda), láminas sopladas, láminas para almohadillas antigolpes ("Crash Pad") (automóviles), tubos, espumas, perfiles pesados (marcos para ventanas), perfiles para paredes translúcidas, perfiles de construcción, láminas (también fabricadas según el procedimiento de Luvitherm), perfiles, revestimientos, accesorios, láminas para oficina y carcasas para aparatos, aislantes, ordenadores y constituyentes de electrodomésticos, así como para aplicaciones en electrónica, especialmente en el sector de los semiconductores. Éstos son muy especialmente adecuados para la fabricación de perfiles para ventanas con alto grado de blancura y brillo superficial.

25 Otras composiciones preferidas en forma de formulaciones semirrígidas y flexibles son adecuadas para revestimientos para alambres, aislamientos para cables, láminas decorativas, láminas para tejados, espumas, láminas agrarias, tubos flexibles, perfiles sellantes, suelos, papeles pintados, componentes para automóviles, láminas flexibles, componentes moldeados por inyección, láminas para oficina y láminas para pabellones hinchables. Ejemplos de la aplicación de las composiciones según la invención como plastisoles son cuero sintético, suelos, recubrimientos textiles, papeles pintados, recubrimientos de bobinas ("Coil-Coatings") y protección anticorrosiva del chasis para vehículos, ejemplos de aplicaciones de PVC sinterizados de las composiciones según la invención son embarrado ("Slush"), molde de embarrado ("Slush Mould") y recubrimientos de bobinas ("Coil-Coatings"), así como en E-PVC para láminas fabricadas según el procedimiento de Luvitherm. Para más detalles sobre esto véase "KUNSTSTOFFHANDBUCH PVC", tomo 2/2, W. Becker/H. Braun, 2ª edición, 1985, Carl Hanser Verlag, pág. 1236-1277.

Otro objeto de la presente invención es un hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse según el procedimiento según la invención para su preparación, siendo $m = 3,8$ a $4,2$, $An =$ carbonato y $n = 0$ a 3 .

40 Estos hidroxodialuminatos de carbonato de calcio, así como las composiciones según la invención, pueden usarse como (precursor de) catalizador, para la inmovilización de enzimas, como cargas, inhibidores de la llama o supresores del humo para HDPE, PET, PS, SBR, SAN o EVA.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de dodecahidroxo-dialuminato de monocarbonato de tetracalcio hidratado

45 En un tanque de reacción (5 m^3) se suspenden 296 kg (4 kmoles) de hidróxido de calcio (Nekablanc[®]0 antiguamente KFN) en 3 toneladas de agua desmineralizada. La suspensión se calienta con agitación a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

50 A una velocidad de agitación de 900 rpm se añaden rápidamente 156 kg (2 kmoles) de hidróxido de aluminio (Apiral[®] 40CD antiguamente NABALTEC) por un husillo de alimentación. A continuación se añade en el transcurso de una hora una disolución de 106 kg (1 kmol) de sosa en 1 tonelada de agua desmineralizada y se deja otra hora con agitación a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. La suspensión enfriada se filtra ahora por un filtro-prensa y se lava casi neutramente con agua desmineralizada y la torta de filtración se seca en una secadora de molienda. El polvo blanco de cristales finos presenta una fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales y se obtiene con un rendimiento de

ES 2 394 860 T3

aproximadamente el 98 % (506 kg). Presenta los siguientes valores de análisis:

CaO _{hall.} : 41,8 %	Al ₂ O _{3hall.} : 19,3 %	CO _{2 hall.} : 9,3 %	H ₂ O _{hall.} : 29,6 %
CaO _{calc.} : 42,4 %	Al ₂ O _{3calc.} : 19,8 %	CO _{2calc.} : 8,5 %	H ₂ O _{calc.} : 29,3 %

(Contenido de H₂O calculado a partir de la diferencia)

Esto se corresponde con la formula bruta: $3,9\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CO}_2\cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$ (MG = 516,2)

o $\text{Ca}_{3,9}\text{Al}_2(\text{OH})_{11,8}\text{CO}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Del análisis de XRD resulta que los materiales de partida Ca(OH)₂ (portlandita) y Al(OH)₃ (gibbsite) sólo están presentes en cantidades bajas de < 5 %.

Los parámetros de red son: 2θ = 11,8° (reflexión basal) y d = 7,5 Å (distancia reticular)

- 5 **Ejemplo 2 a 4:** Ensayo de aplicación técnica del producto PM1 inventivo en comparación con los productos comerciales PM2 y PM3

Una muestra de sustancia del Ejemplo 1 (PM1, Ejemplo 2) se somete a una prueba de calentamiento dinámico (DWT) a 180 °C en comparación con HYSAFE 549 (hidrotalcita habitual en el comercio de la empresa M. J. HUBER Corp. - PM2, Ejemplo 3) y ZEOLON P4A (zeolita A de Na habitual en el comercio de la empresa MAL RT- PM3, Ejemplo 4). La prueba se realiza en un molino de cilindros COLLIN W 110E (diámetro del cilindro: 110 mm, 10 rpm, fricción: -10 %).

Las mezclas estuvieron compuestas del siguiente modo (Tab. 1).

Tab. 1: Composición de las mezclas

Componentes (partes en peso)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
PVC (valor de K 70) ¹⁾	100	100	100
DOP	50	50	50
POLCARB 50SV ²⁾	50	50	50
Estabilizador de Ca/Zn ³⁾	1,43	1,43	1,43
PM1	2,57	--	--
PM2	--	2,57	--
PM3	--	--	2,57
¹⁾ = VINNOLIT S4170, empresa VINNOLIT GmbH; ²⁾ = creta, empresa IMERYS-Gruppe; ³⁾ = Estabilizador de CZ sin componente a largo plazo			

- 15 Las mezclas se homogeneizan 5 minutos en el molino de cilindros a 180 °C. A continuación se sigue laminando a 180 °C y se extraen probetas de ensayo (d = 0,3 mm, 25 x 38 mm) en intervalos de 5 minutos y se determina su amarilleamiento (valor de YI) con un colorímetro de la empresa BYK GARDNER (Spectro Guide Sphere Gloss) según ASTM D1925.

20 Los valores de YI de las probetas de ensayo individuales pueden extraerse de la siguiente Tab. 2 (aplica: cuanto más bajo sea el valor de YI, mejor será la eficacia).

Tab. 2: Valores de YI de las probetas de ensayo

Minutos	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
5	31,0	36,6	35,0
10	37,6	39,8	40,7
15	40,4	48,0	46,4
20	44,4	50,7	48,6
25	45,2	54,7	52,3
30	46,3	57,4	54,8
35	47,3	59,2	56,8
40	48,1	61,6	58,3
45	49,2	63,5	61,2
50	50,3	64,8	62,7
55	50,9	65,4	65,7
60	52,0	67,7	66,7
65	54,2	69,1	69,9
70	56,4	68,2	71,9
75	57,3	72,3	74,9
80	59,9	71,4	76,0
85	62,8	72,6	79,3
90	63,2	73,7	79,8

Como es evidente, el Ejemplo 2 según la invención es claramente superior al estado de la técnica (EsT) más próximo - Ejemplos 3 y 4 - en color inicial (CI) y retención del color (RT).

5 Ejemplo 5 a 7: Modificaciones de la formulación de PM-1 (véase la Tab. 3)

Tab 3: Diversas composiciones de formulación

Componentes (partes en peso)	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
PVC ¹⁾ (valor de K 70)	100	100	100
DOP	50	50	50
POLCARB 50SV ²⁾	50	50	50
Estabilizador de Ca/Zn ³⁾	1,43	--	--
PM1	2,57	2,57	2,57
ESBO ⁴⁾	3,0	--	3,0
Estabilizador sin Zn ⁵⁾	--	1,43	1,43

ES 2 394 860 T3

Componentes (partes en peso)	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
¹⁾ = VINNOLIT S4170, empresa VINNOLIT GmbH; ²⁾ = creta, empresa IMERYS-GRUPPE; ³⁾ = Estabilizador de CZ sin componente a largo plazo; ⁴⁾ = LANKROFLEX E2307, empresa AKROS; ⁵⁾ = basado en aminouracilo			

La homogenización de las mezclas y su prueba se realiza análogamente a los ejemplos precedentes. Los valores de YI se extraen de la siguiente Tab. 4.

Tab. 4: Valores de YI de las probetas de ensayo

Minutos	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
5	35,5	32,2	30,0
10	38,1	32,5	31,0
15	39,5	32,9	31,2
20	40,5	33,8	32,2
25	41,2	34,3	33,0
30	41,9	35,5	33,5
35	42,7	36,4	34,4
40	43,8	37,7	36,0
45	45,0	39,0	37,2
50	46,0	40,0	38,4
55	46,8	42,0	39,4
60	48,0	44,0	40,2
65	48,9	46,0	41,5
70	50,1	49,0	43,0
75	51,0	49,5	44,1
80	52,1	51,6	45,8
85	52,8	54,5	47,2
90	53,7	58,3	48,0

5

Una comparación del Ejemplo 2 con el Ejemplo 6 muestra que una estabilización alternativa basada en aminouracilo presenta una mejora significativa en CI y RT (40 ó 18 % a YI: 37,7/37,6 y YI: 49,2/49,0). Igualmente, una comparación de los Ejemplos 6 y 7 en la adición de ESBO muestra un claro aumento.

Tab. 5: Valores de DHC de las probetas de ensayo

Conductividad [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	Ejemplo 5 [minutos]	Ejemplo 6 [minutos]	Ejemplo 7 [minutos]
t_{10}	62	77	88
t_{50}	96	135	149
t_{200}	179	233	313

Una comparación del Ejemplo 2 con el Ejemplo 5 muestra que la adición de ESBO da un aumento del rendimiento del 18 ó 17 % (YI: 45,2/45,0 y YI: 48,1/48,0).

- 5 En DHC (valores de t_{10} , t_{50} y t_{200} según DIN 53 581 - Procedimiento B: Medida de la conductividad¹) - véase la Tab. 5 - puede apreciarse una clara mejora en la sustitución del estabilizador de Zn por una estabilización orgánicamente basada (aumento de los valores de t_{10} , t_{50} y t_{200} al 41 %, 55 % y 75 %).

¹ Véase el documento WO 2006/013040, pág. 64, 65 - Uso de muestras de piel de PVC laminada en lugar de muestras en polvo de PVC

- 10 **Ejemplo 9:** Ensayos para el almacenamiento en agua de probetas de ensayo

1. Preparación del compuesto:

1000 g de compuesto según el Ejemplo 2, 3 y 4 en la mezcladora Henschel (aproximadamente 15 min, 110 °C, 2500 rpm).

2. Fabricación de las placas prensadas:

- 15 Amasadora (PolyLab System, empresa ThermoElectronCorp.; accionamiento: Rheocord 300p. Amasadora: Rheomix 3000p, 180 a 185 °C, 40 rpm, 12 a 15 min); prensa (Polystat 300S. Empresa Schwabenthan: 12 min, 175 °C, 100 kp/cm²), dimensión de las placas: 180 x 250 x 3 mm.

Realización del almacenamiento en agua: Las placas prensadas se guardan 3 semanas en agua destilada (500 ml, 23 °C) según ISO 62:1999 (véase la Tab. 6).

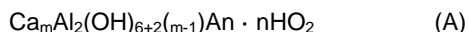
- 20 **Tab. 6:** Absorción de agua de las probetas de ensayo individuales [% en peso]:

	Día 1	Día 2	Día 3	Día 7	Día 14	Día 21
Ejemplo 2 ^{a)}	0,074	0,104	0,134	0,224	0,313	0,373
Ejemplo 3	0,098	0,131	0,164	0,279	0,378	0,460
Ejemplo 4	0,097	0,130	0,163	0,260	0,358	0,439
^{a)} = recubiertas con el 2,5 % de ácido esteárico a continuación de la síntesis						

Los valores numéricos dan un aumento de la absorción de agua del Ejemplo 2 con respecto al Ejemplo 4 y Ejemplo 3, es decir, con los compuestos según la invención existe mejora en comparación con el EsT.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio con fase cristalina en forma de plaquitas hexagonales de fórmula (A):



5 siendo $m = 3,5$ a $4,5$ y $\text{An} =$ carbonato, que puede estar parcialmente sustituido con perclorato y/o trifluorometanosulfonato (triflato), y $n = 0$ a 6 , que contiene las etapas

(a) reacción de óxido de calcio o hidróxido de calcio con, dado el caso, oxohidróxido de aluminio o hidróxido de aluminio activados y al mismo tiempo o a continuación con una fuente de carbonato constituida por dióxido de carbono o (bi)carbonato alcalino y

10 (b1) dado el caso posterior reacción del producto obtenido en la etapa (a) con ácido perclórico y/o ácido trifluorometanosulfónico o

(b2) dado el caso calcinación del producto obtenido en la etapa (a) a 200 °C a 900 °C y posterior intercambio iónico en presencia de una sal de perclorato y/o de triflato, dado el caso en presencia de (bi)carbonato alcalino, en agua.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque $m = 3,8$ a $4,2$, $\text{An} =$ carbonato, que dado el caso está parcialmente sustituido con perclorato, y $n = 0$ a 3 .

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa (a) se añade (bi)carbonato alcalino, preferiblemente carbonato de sodio o de potasio.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fuente de carbonato se hace reaccionar a continuación en la etapa (a).

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción en la etapa (a) se realiza a temperaturas de $25 - 180$ °C sin presión o bajo una presión positiva de hasta 12 bar ($1,2$ MPa).

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, conteniendo la posterior etapa (c) molienda en húmedo del producto obtenido en la etapa (a) o dado el caso en la etapa (b), usándose una suspensión de sólidos de 50 a 700 g/l y cuerpos de molienda de $0,2$ a $2,0$ mm y ascendiendo el tamaño de grano medio del producto molido a < 10 µm.

7.- Procedimiento para recubrir hidroxodialuminatos de carbonato de calcio que contiene las etapas

(a) Preparación de hidroxodialuminatos de carbonato de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 6 y

30 (b) Recubrimiento del producto a 50 a 80 °C, usándose para recubrir del 1 al 10 % de ácido esteárico o palmítico o sus sales alcalinas respectivamente, referido al producto que va a recubrirse.

8.- Composición que contiene

- al menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse a partir del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 e

- hidróxido de calcio y/o de aluminio.

35 9.- Composición según la reivindicación 8 que contiene además un polímero sintético.

10.- Composición según la reivindicación 9, caracterizada porque el al menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio está presente en una concentración del 10 al 70 % en peso, referido al polímero sintético.

11.- Composición según la reivindicación 9 ó 10, caracterizada porque el polímero sintético es un termoplástico y/o un polímero halogenado.

40 12.- Sistema de estabilizadores para polímeros sintéticos que contiene al menos un hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse a partir del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

13.- Sistema de estabilizadores según la reivindicación 12, caracterizado porque los compuestos de fórmula (A) se usan en cantidades de uso de $0,1$ a 10 phr, preferiblemente de $0,5$ a $5,0$ phr y con especial preferencia de $1,3$ a $3,0$

phr.

- 5 14.- Sistema de estabilizadores según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque adicionalmente está contenida al menos una de las siguientes sustancias: hidróxido de calcio, un jabón de cinc, un estabilizador de Ca/Zn, una 1,3-dicetona - también como su sal de Ca, Mg, Zn o Al - un poliol (por ejemplo, maltitol, lactitol, palatinol, pentaeritritol (PE), bis-PE, trimetilolpropano (TMP), bis-TMP o tris-hidroxi-etil-isocianurato (THEIC)), un éster de ácido fosforoso, un compuesto de glicidilo, un éster de ácido graso epoxidado, un perclorato/triflato alcalino, alcalinotérreo o de cinc, también disuelto en agua o en un disolvente orgánico, un aminouracilo, dihidropiridina, éster de ácido aminocrotónico, una cianoacetilurea o una sal de perclorato.
- 10 15.- Hidroxodialuminato de carbonato de calcio que puede obtenerse según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque $m = 3,8$ a $4,2$, $An = \text{carbonato}$ y $n = 0$ a 3 .
- 16.- Uso de un hidroxodialuminato de carbonato de calcio según la reivindicación 15 o de una composición según la reivindicación 8 como (precursor de) catalizador, para la inmovilización de enzimas, como cargas, inhibidores de la llama o supresores del humo para HDPE, PET, PS, SBR, SAN o EVA.