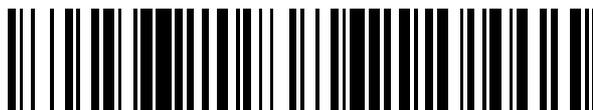


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 356**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C01F 5/24 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08172186 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2072567**

54 Título: **Composición para estabilizar polímeros halogenados, procedimiento de producción y uso de la misma**

30 Prioridad:

18.12.2007 DE 102007061660

18.12.2008 DE 102008063531

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

12.04.2016

73 Titular/es:

**BENE FIT SYSTEMS GMBH & CO. KG (100.0%)
SCHARHOF 1
92242 HIRSCHAU, DE**

72 Inventor/es:

KRÄUTER, REINHARD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 566 356 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

Composición para estabilizar polímeros halogenados, procedimiento de producción y uso de la misma

5 La presente invención se refiere al uso de una composición estabilizante exenta de metales pesados, formada por al menos un compuesto alcalinotérreo de origen natural existente como compuesto mixto de calcio-magnesio, para estabilizar polímeros halogenados, en la cual el compuesto alcalinotérreo es un carbonato de metal alcalinotérreo calcinado que tiene más del 50,0% en masa de CaO referido al contenido en Ca del compuesto mixto de calcio-magnesio y se encuentra en forma de partículas primarias submicrométricas, con menos del 50,0% en masa de
10 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, cuyo tamaño, medido como d_{50} mediante difracción láser o REM o TEM, es como mínimo del orden de 0,1 - 0,3 μm .

Alternativamente a la dolomita, el compuesto mixto de Ca-Mg- CO_3 natural aquí mencionado como fuente para las siguientes composiciones, también se pueden usar todos los demás compuestos mixtos de origen natural o sintético, de este tipo o parecido, como base para los objetivos de la presente invención citados a continuación. Un ejemplo de ellos es la huntita, que también es un compuesto mixto de Ca-Mg- CO_3 e igualmente de origen natural. Asimismo, como compuesto mixto de Ca-Mg- CO_3 también se pueden usar evidentemente todas las mezclas de los compuestos aquí propuestos o parecidos, y sus productos derivados, con todos los demás compuestos adecuados de Ca o Mg u otros, a fin de generar una modificación de la funcionalidad que al final produzca un resultado funcional similar, dado
15 el caso un refuerzo, una atenuación o un retardo de las propiedades deseadas. Por último los compuestos aquí propuestos o modificaciones de los mismos, junto con otros materiales, p.ej. del primer hasta el sexto grupo principal del sistema periódico, por ejemplo con Li, Na, K, Al, Sr, Ba, B, Si, P, O, se pueden convertir en nuevos materiales utilizables en las aplicaciones aquí propuestas o incluso en otras.

25 Para estabilizar los polímeros suelen emplearse aditivos, en parte también cargas. Por ejemplo, el PVC no suele elaborarse solo, sino generalmente mezclado con aditivos. Los aditivos más importantes para el PVC son sustancias para mejorar propiedades físicas tales como la resistencia a la temperatura, a la luz y a la intemperie, la viscosidad, la elasticidad y la transparencia. Además se añaden sustancias para mejorar la procesabilidad y pigmentos para colorear. Todas estas sustancias están sólidamente integradas en el PVC y prácticamente no son biodisponibles.

30 Los aditivos del PVC empleados hoy en día están sujetos a elevadas exigencias. A una concentración lo más baja posible deben tener una gran efectividad, sin que ésta resulte alterada por los diversos procesos de producción de la pieza de plástico moldeada. Deben conferir a la pieza moldeada las propiedades deseadas durante su periodo de uso y también poder usarse con seguridad por parte del consumidor

35 El PVC debe protegerse de la degradación termolítica, sobre todo durante su procesamiento y también durante el uso, que ya se manifiesta claramente a unos 100°C. Las reacciones de degradación se pueden retardar o parar por medio de aditivos. Para ello se pueden combinar estabilizantes al calor y a la luz en una sola sustancia. Solamente estos aditivos permiten el amplio uso del PVC. Sin embargo influyen claramente en las propiedades de elaboración y uso del PVC. Por tanto es importante adaptar el sistema estabilizante a la respectiva transformación y aplicación. Para la estabilización de mezclas de PVC se dispone de estabilizantes organometálicos de estaño, de estabilizantes de plomo-bario-cinc y de calcio-cinc, así como de compuestos orgánicos de calcio y otros estabilizantes. Debido a un compromiso voluntario de la industria transformadora del PVC, los estabilizantes basados en cadmio ya no se usan en Europa desde 2001. Los estabilizantes basados en plomo deben sustituirse sucesivamente por alternativas libres de metales pesados, como más tarde hasta 2015.

40 La insuficiente estabilización del PVC da lugar a procesos de descomposición con desprendimiento de HCl. Esto se hace patente, por ejemplo, al pegarse el material en la máquina caliente durante la elaboración, por formación de burbujas en el material y finalmente también por alteración del color del material.

50 El ácido clorhídrico que puede formarse durante la transformación termoplástica, por ejemplo a temperaturas de 160 a 200°C, es fijado gracias a la adición de captadores de ácidos. A este grupo de compuestos pertenecen sustancias minerales tales como p.ej. la hidrotalcita y la hidrocalumita, la zeolita y otros compuestos básicos orgánicos.

55 La patente DE 2004 037 369 A1, por ejemplo, describe un sistema estabilizante para polímeros halogenados. El sistema estabilizante para polímeros clorados, en particular para el PVC, contiene al menos un acil-ureido lineal o cíclico o/y un poliaminocrotonéster y un poliepoxi propilalcoholéter o/y una cianamida (derivado).

60 El documento del modelo de utilidad DE 201 21 356 U1 describe un sistema estabilizante destinado a polímeros halogenados. En él se describe una composición que contiene un polímero clorado y una mezcla estabilizante que lleva al menos una sal de perclorato y una alcanolamina, pero la composición no contiene ningún estabilizante de Ba-Zn.

65 El documento de solicitud de patente DE 196 44 128 A1 describe una combinación de estabilizantes para envolturas de cables mediante el uso de una masa de moldeo que contiene polímeros halogenados, en particular poli(cloruro de vinilo), y una combinación especial de estabilizantes para envolturas de cables. La elevada resistencia eléctrica

de la masa de moldeo se mantiene constante durante un largo periodo de tiempo, incluso en ambiente húmedo, tal como requieren los revestimientos de cables, gracias a la combinación de estabilizantes, que contiene al menos una hidrotalcita, modificada superficialmente si es preciso, al menos un hidroxifosfito básico de calcio-aluminio y/o al menos un hidroxicarboxilato básico de calcio-aluminio, así como, dado el caso, al menos una sal de cinc orgánica o inorgánica, líquida o sólida.

La patente DE 103 56 670 A1 revela un sistema estabilizante para polímeros halogenados, en particular para PVC, que contiene una amina y/o diamina primaria o secundaria, un derivado de glicidilo y otros, y una sal de éster de perclorato.

La patente DE 103 18 910 A1 describe un sistema estabilizante destinado a polímeros halogenados, una mezcla de estabilizantes para polímeros clorados que contiene al menos una sal de éster de sulfato, una alcanolamina.

La patente DE 10 2006 011933 A1 describe composiciones de estabilizantes para polímeros halogenados con mejor color inicial y mejor mantenimiento del mismo. La invención se refiere a una composición de estabilizantes para polímeros halogenados que contiene al menos un compuesto del grupo A) y al menos un compuesto del grupo B); el grupo A) consta de semicarbazidas, carbazidas, carbazonas y carbodiazonas y sus sales, y el grupo B) consta de guanidinas y melaminas, superácidos y sales de superácidos, compuestos epoxídicos y compuestos de glicidilo, compuestos de 1,3-dicarbonilo, polioles, aminas impedidas estéricamente, hidrotalcitas, zeolitas y carbonatos de metales alcalinos y aluminio, hidrocalumitas, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, bicarbonatos y carbonatos metálicos, jabones metálicos, compuestos organometálicos de estaño, ésteres de fosfitos orgánicos, aminoalcoholes e isocianuratos hidroxilados, compuestos alfa-beta insaturados, compuestos beta-aminocarbonílicos, compuestos de aminouracilo y compuestos de aminotiouracilo y compuestos con al menos un átomo de C mercaptofuncional con hibridación sp^2 . Los polímeros estabilizados de este modo se caracterizan especialmente por un mejor color inicial y un mejor mantenimiento del mismo.

Asimismo, para utilizar este tipo de masa de moldeo durante largos periodos de tiempo es importante que el color permanezca estable y que las propiedades del material varíen lo mínimo posible. En el caso concreto de las piezas moldeadas expuestas a temperaturas cambiantes o a otras influencias externas, al aumentar la duración de su uso se producen variaciones del color y de las propiedades del material que, dado el caso, pueden llegar a inutilizar la pieza.

Sin embargo el uso de los estabilizantes conocidos del estado técnico que contienen metales pesados choca cada vez más con el rechazo de la industria transformadora y del usuario por diversas razones.

Para neutralizar el problema del color inicial y su estabilidad se usaron en el pasado combinaciones de estabilizantes orgánicos que debían contrarrestar las variaciones de color y las propiedades del material, por una parte durante la fase de elaboración de la pieza moldeada y por otra durante su uso duradero.

Así por ejemplo la patente DE 1 569 056 A describe una masa de moldeo estabilizada que consta de un polímero o copolímero de cloruro de vinilo y de una combinación de estabilizantes compuesta por una urea o tiourea, mono- o disustituida con grupos aromáticos, y un fosfito orgánico. La combinación de estabilizantes puede llevar además óxido de magnesio o estearato de magnesio. No obstante, la masa de moldeo descrita tiene el problema de que la estabilidad de su color es a menudo insuficiente.

La patente DE 746 081 se refiere a un método para mejorar la resistencia térmica de sustancias macromoleculares halogenadas. Se describe la estabilización de polímeros halogenados con agentes de carácter alcalino junto con aminas o carbamidas que poseen un átomo de hidrógeno móvil sustituible por álcali. Sin embargo este método tiene el problema de que el color inicial de dichas sustancias macromoleculares halogenadas deja mucho que desear.

La patente DE 36 36 146 C se refiere a un método para estabilizar resinas cloradas. En el método descrito se añade un éster del ácido aminocrotónico y un compuesto epoxi exento de iones metálicos a una resina polimerizada. Sin embargo este método tiene el inconveniente de que el color inicial de las resinas no satisface en muchos casos los elevados requisitos.

La patente US 5.872.166 A se refiere a estabilizantes de PVC que contienen una mezcla hiperbásica de sales de ácidos benzoicos no sustituidos o sustituidos con grupos alquilo, dado el caso junto con uno o más ácidos grasos alifáticos, un estabilizante de carbonato o silicato y dado el caso uno o más polioles de 2 hasta 10 grupos OH. Sin embargo el estabilizante descrito tiene a menudo la desventaja de que no mantiene suficientemente el color inicial.

A través de la patente US 2006/0188428 A1 se conoce un aditivo de plásticos que consta de partículas de dolomita calcinada y rehidratada. Las partículas tienen un tamaño medio de 2,4 μm y gracias a la pequeña magnitud y a su formación a partir de partículas primarias más pequeñas poseen una gran superficie específica.

En la patente DE 35 42 719 A1 se describen cargas que contienen hidróxido magnésico para polímeros orgánicos. El tamaño de partícula de estas cargas en polvo, utilizadas como retardador del fuego, es inferior a 20 μm . La carga

se produce calcinando compuestos mixtos de Ca-Mg (p.ej. dolomita) e hidratándolos a continuación. Durante la hidratación se añaden soluciones acuosas de tensioactivos para depositar moléculas de tensioactivo en la superficie de las partículas minerales e hidrofobarlas, con el fin de evitar que se aglomeren y poder incorporarlas al polímero como partículas sueltas finamente dispersas.

5 A través de la patente EP 0 945 483 A1 se conocen estabilizantes para resinas poliméricas halogenadas con el fin de mejorar su resistencia térmica. Para ello se proponen compuestos de la serie de la dolomita con sales de cinc. Los compuestos de la serie de la dolomita se obtienen calcinando dolomita natural o sintética a 700 – 800°C o a 900 – 1000°C y opcionalmente hidratándola a continuación. Las partículas resultantes se modifican superficialmente añadiéndoles compuestos de cinc y ácidos orgánicos.

10 Por tanto se necesita una composición estabilizante para polímeros halogenados que esté libre de metales pesados y a pesar de ello produzca un color inicial excelente y lo mantenga estable. Sobre todo se necesita una composición estabilizante que garantice un buen color inicial al elaborar piezas moldeadas a partir de polímeros halogenados y que además lo mantenga en caso de breves interrupciones de la producción, acompañadas de una mayor carga térmica. También se necesitaba una composición estabilizante que mantuviera bien color durante el uso prolongado de una pieza moldeada a partir de un polímero halogenado.

15 Por tanto la presente invención tiene por objeto proporcionar una composición estabilizante de polímeros que sea compatible con el medio ambiente, que esté libre de halógenos y sea fácil de manejar, y que además tenga un color inicial excelente y lo mantenga, sobre todo en caso de sollicitación térmica, y que sirva como captador de ácidos. La composición debe ser asimismo atóxica y no corrosiva, no volátil, inerte, de color neutro, reciclable y de producción económica. La presente invención también tiene por objeto indicar un método para elaborar la composición y su uso.

20 Este objetivo se resuelve mediante las características de la reivindicación 1.

25 Un punto esencial de la presente invención es el uso de una composición estabilizante que está exenta de metales pesados y que consta al menos de un compuesto alcalinotérreo de origen natural existente en forma de compuesto mixto de calcio-magnesio, a fin de estabilizar polímeros halogenados, en la cual el compuesto alcalinotérreo es un carbonato alcalinotérreo calcinado con más del 50,0% en masa de CaO respecto al contenido de Ca del compuesto mixto de calcio-magnesio, y respectivamente menos del 50,0% en masa de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, en forma de partículas primarias submicrométricas cuyo tamaño, medido como d_{50} por difracción láser o REM o TEM, es como mínimo del orden de 0,1 - 0,3 μm .

30 El compuesto de carbonato alcalinotérreo está en forma de compuesto mixto de calcio-magnesio, véase P1 en la tabla 1.

35 El compuesto alcalinotérreo totalmente calcinado contiene preferiblemente más del 70,0% en masa de CaO, con preferencia más del 90,0% en masa de CaO.

40 Los tamaños de partícula de las partículas primarias están comprendidos entre 50 nm y 200 nm.

45 También preferiblemente, el compuesto mixto de calcio-magnesio presenta un grado de blancura R 457 según ISO mayor del 80%, con preferencia mayor del 84%, sobre todo mayor del 88%.

El método de elaboración de una composición para estabilizar polímeros halogenados comprende la calcinación total de al menos un compuesto de carbonato alcalinotérreo de origen natural, preferiblemente a temperaturas de 1000°C hasta 1200°C.

50 Para usar la composición, el compuesto alcalinotérreo se añade al polímero halogenado a una concentración de hasta el 25,0%. Preferiblemente el compuesto alcalinotérreo se añade al polímero halogenado a una concentración del 0,1-10,0%.

55 La presente invención y las ventajas que de ella resultan se explican con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

60 Como composición inicial se usa un compuesto alcalinotérreo en forma de mineral mixto de origen natural y gran pureza, el cual se caracteriza por las propiedades descritas bajo Producto 1 en la siguiente tabla 1:

Tabla 1. Resumen de las composiciones

	Unidad	Producto 1	Producto 1	Producto 1	Producto 1	Producto 2a	Producto 2b	Producto 2c	Producto 3	Producto 4	Producto 5
		No calcinado	No calcinado Preferido	No calcinado Especialmente preferido		Parcialmente calcinado aprox. 700-800°C o/y aprox. 800-900°C Granulado > 0,5 mm	Parcialmente calcinado aprox. 700-800°C o/y aprox. 800-900°C 2a) molido hasta < 0,5 mm	Parcialmente calcinado aprox. 700-800°C o/y aprox. 800-900°C Harina de dolomita < 0,5 mm	Parcialmente calcinado 2a, 2b, 2c rehidratado	Completamente calcinado aprox. 1000-1200°C de 1, 2a, 2b, 2c, dado el caso (adicionalmente) molido hasta < 0,5 mm	Completamente calcinado Rehidratado a partir de 4
CaO	% e.m.	< 35	< 34	< 32							
MgO	% e.m.	> 10	< 15	> 18							
SiO2	% e.m.	< 2	< 1	< 0,5							
Al2O3	% e.m.	< 1	< 0,5	< 0,1							
Fe2O3	% e.m.	< 0,5	< 0,3	< 0,1							
TiO2	% e.m.	< 0,5	< 0,3	< 0,1							
K2O	% e.m.	< 0,5	< 0,3	< 0,1							
Na2O	% e.m.	< 0,5	< 0,3	< 0,1							
P2O5	% e.m.	< 0,5	< 0,3	< 0,1							
Pérdida por calcinación	% e.m.	43-53	43-53	43-53							
CaMg(CO3)2	% e.m.				< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1	< 50 % CaMg(CO3)2, P1
2		> 90	> 95	> 98							
CaCO3	% e.m.	< 60	< 58	< 56	100 % CaCO3 P1	100 % CaCO3 P1	100 % CaCO3 P1	100 % CaCO3 P1	> 50 % CaCO3 P1	< 50 % CaCO3 P1	< 50 % CaCO3 P1
CaO	% e.m.	< 40	< 20	< 10	< 5	< 5	< 5	< 5	< 50 % CaCO3 P1	> 50 % CaCO3 P1	< 50 % CaCO3 P1
Ca(OH)2	% e.m.	< 40	< 20	< 10	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	> 50 % CaCO3 P1

(continuación)

	Producto 1	Producto 1	Producto 1	Producto 1	Producto 1	Producto 2a	Producto 2b	Producto 2c	Producto 3	Producto 4	Producto 5
MgCO ₃	> 35	> 38,0	> 40,0	<50 % MgCO ₃ P1	<50 % MgCO ₃ P1	<50 % MgCO ₃ P1					
MgO	< 40	< 20	< 10	>50 % MgCO ₃ P1	<50 % MgCO ₃ P1	>50 % MgCO ₃ P1	< 50 % MgCO ₃ P1				
Mg(OH) ₂	< 40	< 20	< 10	<5	<5	<5	<5	<5	> 50 % MgCO ₃ P1	<5	> 50 % MgCO ₃ P1
Valor pH	>7	>7	>7	>9	>9	>9	>9	>9	>9	>9	>9
Humedad 100°C	<10	< 5	< 2	<3	<3	<3	<3	<3	<5	<3	<5
Tamaño de partícula	0-10000	0-10000	0-10000	>500	>500	<500	<500	<500	<500	<500	<500

Con la calcinación parcial indirecta de esta materia prima a 700-800°C, partiendo normalmente de un tamaño de partícula > 0,5 mm y como alternativa también de harina, y una conversión mínima del 50% del MgCO₃ contenido a MgO (magnesia cáustica) se obtiene el producto 2a, descrito como parcialmente calcinado, en forma de granulado, véanse tablas 1 y 2. En esta operación el CaCO₃ no se altera químicamente. Este producto parcialmente calcinado ya se puede adquirir como granulado en el comercio.

Mediante la calcinación parcial de esta materia prima a 800-900°C, partiendo usualmente de un tamaño de partícula > 0,5 mm y como alternativa también de harina, y una conversión mínima del 50% del MgCO₃ contenido a MgO (magnesia cáustica) se obtiene otra variante, preferida, del producto 2a descrito como parcialmente calcinado. En esta operación el CaCO₃ no se altera químicamente. Este producto parcialmente calcinado no está disponible en el mercado.

Por calcinación total indirecta a 1000-1200°C del producto 1 o 2a, 2b o 2c molido o granulado se obtiene el material preferido, descrito como producto 4. En esta operación más del 50% del CaCO₃ se convierte en CaO; el MgO está en forma de magnesia cáustica. Este producto todavía no está disponible en la especificación indicada en la tabla.

La rehidratación de más del 50% del MgO o CaO de los productos 2a, 2b, 2c y/o 4 da lugar a los nuevos materiales denominados producto 3 y producto 5, que hasta la fecha aún no están disponibles en la forma preferida indicada en la tabla.

Por calcinación indirecta se entiende aquí que el material objeto del tratamiento térmico no se calienta de manera preferente en una llama directa o en una corriente de gas caliente procedente de un proceso directo de combustión, sino p.ej. mediante un tubo giratorio calentado externamente por electricidad, gas o aceite.

Ejemplo 2

Extracción del producto 1, véase tabla, del yacimiento, trituración, tamizado, secado, separación magnética opcional, almacenamiento y envasado. Proceso ya conocido y realizado según el estado técnico.

Productos 2

Producto 2a: basado en el producto 1, granulado > 0,5 mm, calcinación indirecta a 700-800°C de al menos el 50% del contenido de MgCO₃ a MgO, almacenamiento y ensacado. Este es un proceso ya conocido y realizado: Producto 2a. El CaCO₃ queda químicamente inalterado durante la calcinación indirecta. Se obtiene un producto 2a preferido efectuando la calcinación parcial a 800-900°C. En la forma descrita este producto no está disponible hasta la fecha en el mercado; véase la tabla 2.

Producto 2b: es una harina de tamaño de partícula < 0,5 mm. Se prepara moliendo el producto 2a tras la calcinación parcial. Se trata de una nueva etapa del proceso: Producto 2b. Se obtiene un producto 2b preferido efectuando la anterior calcinación parcial a 800-900°C y luego triturándolo del modo descrito. En la forma descrita este producto no está disponible hasta la fecha en el mercado; véase la tabla 2.

Producto 2c: la novedad es que la calcinación parcial para conseguir las propiedades deseadas también se puede realizar usando harina del producto 1 y calcinando indirectamente a 700-800°C el 50% del contenido de MgCO₃ a MgO, lo cual es definitivamente ventajoso para la subsiguiente elaboración: Producto 2c. Se obtiene un producto 2c preferido efectuando la calcinación parcial a 800-900°C. En la forma descrita este producto no está disponible hasta la fecha en el mercado; véase la tabla 2.

Tabla 2

		Producto P2	Producto 2	Producto 2
	Unidad	Parcialmente calcinado	Parcialmente calcinado	Parcialmente calcinado
			preferido	el más preferido
CaMg(CO ₃) ₂	% e.m.	< 50% CaMg(CO ₃) ₂ , P1*	< 30% CaMg(CO ₃) ₂ , P1*	< 10% CaMg(CO ₃) ₂ , P1*
CaCO ₃	% e.m.	100% CaCO ₃ P1*	100% CaCO ₃ P1*	100% CaCO ₃ P1*
CaO	% e.m.	< 5	< 5	< 5
Ca(OH) ₂	% e.m.	< 5	< 5	< 5
MgCO ₃	% e.m.	< 50% MgCO ₃ P1*	< 30% MgCO ₃ P1*	< 10% MgCO ₃ P1*
MgO	% e.m.	> 50% MgCO ₃ P1*	> 70% MgCO ₃ P1*	> 90% MgCO ₃ P1*
Mg(OH) ₂	% e.m.	< 5	< 5	< 5

* referido respectivamente a P1

Producto 3:

Este producto no está disponible hasta ahora con las características indicadas en la tabla 1. El material se puede producir, por ejemplo, moliendo el producto 2a hasta obtener el granulado (2b) y a continuación rehidratando del modo conocido al menos el 50% del MgO resultante. Métodos apropiados para ello son, por ejemplo, el apagado de CaO para obtener Ca(OH)₂, empleando máquinas de apagar de la firma Pfeiffer.

5 En este caso, el uso de una harina de material parcialmente calcinado (producto 2c) obtenida sin moler un granulado parcialmente calcinado (producto 2b) ofrece ventajas especiales. La molienda de granulado parcialmente calcinado (2a) puede ya dar lugar a una rehidratación parcial incontrolada y no deseada por efecto de la humedad del aire, limitando la posterior rehidratación prevista mediante el método arriba descrito, a consecuencia de una reactividad disminuida. Esto no sucede si antes se calcina parcialmente una harina basada en el producto 1 para obtener el producto 2c y éste se lleva luego directamente a la rehidratación, a fin de obtener el producto 3, de modo que en este caso también se rehidrata al menos el 50% del MgO resultante; véase tabla 3.

15 Para la preparación de productos 3 se prefieren especialmente los calcinados parciales 2a hasta 2c resultantes del tratamiento a 800-900°C; véase tabla 3.

Tabla 3

	Unidad	Producto P3 Rehidratado	Producto P3 Rehidratado preferido	Producto P3 Rehidratado el más preferido
CaMg(CO ₃) ₂	% e.m.	< 50% CaMg(CO ₃) ₂ , P1		
CaCO ₃	% e.m.	> 50% CaCO ₃ P1	> 70% CaCO ₃ P1	> 90% CaCO ₃ P1
CaO	% e.m.	< 50% CaCO ₃ P1	< 30% CaCO ₃ P1	< 10% CaCO ₃ P1
Ca(OH) ₂	% e.m.	< 5	< 5	< 5
MgCO ₃	% e.m.	< 50% MgCO ₃ P1	< 30% MgCO ₃ P1	< 10% MgCO ₃ P1
MgO	% e.m.	< 50% MgCO ₃ P1	< 30% MgCO ₃ P1	< 10% MgCO ₃ P1
Mg(OH) ₂	% e.m.	> 50% MgCO ₃ P1	> 70% MgCO ₃ P1	> 90% MgCO ₃ P1

20 Producto 4 (según la presente invención):

Para ello se puede llevar el producto 1 a una calcinación indirecta a 1000-1200°C. Como alternativa también se puede usar un calcinado parcial (producto 2a, 2b, 2c) o sea una calcinación en dos etapas. Al menos el 50% del CaCO₃ contenido se transforma en CaO. Hasta la fecha no se dispone a escala industrial en el mercado de un calcinado total como el descrito en la tabla; véase tabla 4.

25

Tabla 4

	Unidad	Producto P4 Totalmente calcinado	Producto P4 Totalmente calcinado preferido	Producto P4 Totalmente calcinado el más preferido
CaMg(CO ₃) ₂	% e.m.	< 50% CaMg(CO ₃) ₂ , P1	< 30% CaMg(CO ₃) ₂ , P1	< 10% CaMg(CO ₃) ₂ , P1
CaCO ₃	% e.m.	< 50% CaCO ₃ P1	< 30% CaCO ₃ P1	< 10% CaCO ₃ P1
CaO	% e.m.	> 50% CaCO ₃ P1	> 70% CaCO ₃ P1	> 90% CaCO ₃ P1
Ca(OH) ₂	% e.m.	< 5	< 5	< 5
MgCO ₃	% e.m.	< 50% MgCO ₃ P1	< 30% MgCO ₃ P1	< 10% MgCO ₃ P1
MgO	% e.m.	> 50% MgCO ₃ P1	> 70% MgCO ₃ P1	> 90% MgCO ₃ P1
Mg(OH) ₂	% e.m.	< 5	< 5	< 5

30 Producto 5:

Este se obtiene rehidratando el producto 4. Para ello, un producto totalmente calcinado y granulado o ya molido se somete, si es preciso, a una molienda adicional y a continuación se rehidrata, de modo que al menos el 50% del contenido de CaO y de MgO se convierte en Ca(OH)₂ y en Mg(OH)₂; véase tabla 5. El proceso se realiza usando preferiblemente un calcinado total resultante de la calcinación del producto 1 molido, pues en este caso la molienda del calcinado total también dificulta la rehidratación posterior mediante el método Pfeiffer arriba descrito, debido a la pérdida de reactividad por efecto de la absorción indeseada e incontrolada de agua procedente de la humedad ambiental durante el proceso de molienda.

35

40

Tabla 5

	Unidad	Producto P5 Totalmente calcinado Rehidratado	Producto P5 Totalmente calcinado Rehidratado preferido	Producto P5 Totalmente calcinado Rehidratado el más preferido
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	% e.m.	< 50% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, P1	< 30% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, P1	< 10% $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, P1
CaCO_3	% e.m.	< 50% CaCO_3 P1	< 30% CaCO_3 P1	< 10% CaCO_3 P1
CaO	% e.m.	< 50% CaCO_3 P1	< 30% CaCO_3 P1	< 10% CaCO_3 P1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	% e.m.	> 50% CaCO_3 P1	> 70% CaCO_3 P1	> 90% CaCO_3 P1
MgCO_3	% e.m.	< 50% MgCO_3 P1	< 30% MgCO_3 P1	< 10% MgCO_3 P1
MgO	% e.m.	< 50% MgCO_3 P1	< 30% MgCO_3 P1	< 10% MgCO_3 P1
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	% e.m.	> 50% MgCO_3 P1	> 70% MgCO_3 P1	> 90% MgCO_3 P1

5 En resumen, basándose también en las correspondientes fotografías REM, se puede asegurar que hay claras diferencias entre las composiciones de la presente invención y los materiales ya conocidos y sus mezclas, por ejemplo en la forma y el tamaño de grano, en la microestructura o en la aglomeración entre partículas. En particular las composiciones de la presente invención, tanto en la forma de óxido como en la forma hidratada, presentan unos componentes a escala submicrométrica o nanométrica (es decir CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) que no se pueden detectar con esta forma en los productos del estado técnico. Se entienden aquí como submicrométricas aquellas partículas cuyo tamaño, medido como d_{50} por difracción láser, REM o TEM, es como mínimo del orden de 0,1 - 0,3 μm . Se entienden como nanométricas aquellas partículas cuyo tamaño, medido como d_{50} por difracción láser, REM o TEM, es como mínimo del orden de 100 nm o inferior. En el caso de las partículas submicrométricas y nanométricas de la presente invención aquí descritas se trata más bien, por regla general, de corpúsculos esféricos u ovals y no de partículas laminares o fibrosas.

15 Así se demuestra que las composiciones tienen una funcionalidad mejorada y ampliada respecto al estado técnico.

Ejemplo 3

20 El siguiente ejemplo muestra el uso de las composiciones de la presente invención como aditivo para mezclas de estabilizantes destinadas a polímeros halogenados, p.ej. PVC, sobre todo como captador de ácidos; ver tablas 7 y 8.

25 Como se ha mencionado en la introducción, a los polímeros se les añaden estabilizantes. En el caso del PVC se trata p.ej. de captadores de ácidos para mejorar, por ejemplo, su estabilidad térmica. Esto puede manifestarse, por ejemplo, mediante una liberación retardada de HCl gas o una decoloración retardada del PVC sometido a carga térmica y la efectividad de las adiciones también puede medirse de esta manera. Esto se comprueba en el siguiente ejemplo ensayando el efecto estabilizante de diversos aditivos minerales en el PVC, sobre todo la liberación de HCl y la decoloración del PVC.

30 Esto se lleva a cabo mezclando plastisol de PVC con cantidades definidas de varios aditivos minerales, luego las mezclas se introducen en recipientes de ensayo con un papel indicador colocado por encima, en la cámara de gas, y después se tapan los recipientes. Luego los recipientes de ensayo se calentaron a 180°C y se documentó el cambio de color del indicador, así como la mezcla de PVC. Para confirmar los resultados se repitieron algunos ensayos escogidos en una segunda serie de pruebas.

35

Tabla 6. Descripción del tamaño de partícula de los materiales empleados

	Material	d10 μm	d50 μm	d90 μm	Nota
0	Valor ciego	--	--	--	nd
1	Mg(OH) ₂ , sintético	0,9	3,0	17,4	Bimodal
2	Mg(OH) ₂ , natural grueso				
3	Mg(OH) ₂ , sintético	0,8	1,9	4,1	Monomodal
4	Ca(OH) ₂ , natural	1,1	3,4	9,3	Monomodal
5	MgCa(OH) ₂ , natural	1,4	7,6	18,0	Monomodal
6	CaO, natural	0,2	5,7	48,9	Trimodal
7	MgO, natural	1,0	16,7	51,7	Bimodal, fracción gruesa
8	CaCO ₃ , natural	0,8	4,0	14,8	Ligeramente bimodal
9	Mezcla de 6+7, 58,1% de 6 y 41,8% de 7	*	*	*	nd
10	Mezcla de 4+2, 56,0% de 4 y 44,0% de 2	*	*	*	nd
11	Mezcla de 8+2, 63,2% de 8 y 36,8% de 2	*	*	*	nd
12	Producto 2a	1,1	8,2	26,7	Bimodal
13	Producto 3 de 2a	1,4	8,4	27,1	Bimodal
14	Producto 2a, preferido (800-900°C)	0,7	2,1	5,5	Monomodal
15	Producto 3, preferido, de producto 2a 800-900°C, (preferido)	0,8	2,9	7,0	Monomodal
16	Producto 4 de producto 2a, después de moler (conforme a la presente invención)	0,5	1,3	4,7	Monomodal
17	Producto 5 de producto 4, de producto 2a, después de moler	0,9	2,7	24,1	Mono (tri)modal
18	Producto de producto 5 + ATH en medio alcalino acuoso a temperatura alta	1,6	11,6	27,9	Algo bimodal
19	ATH 735 pur	2,8	16,5	67,7	Bimodal
20	Producto de competencia: coestabilizante	--	--	--	nd

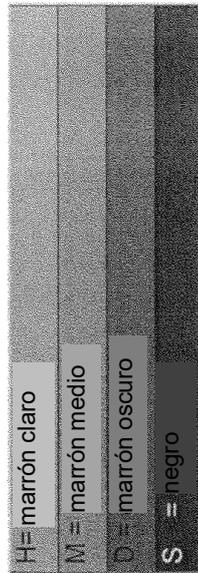
nd = no determinado

Tabla 7: muestras y mezclas de muestras para ensayo de PVC, minutos: color del indicador

Material	ESTABILIDAD	2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 42 46 60 72 80 100 110 130 170 190																		
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0 Valor ciego	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0 Ensayo 2	0	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	
1 Mg(OH) ₂ , sintético	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1 Ensayo 2	2	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
2 Mg(OH) ₂ , natural grueso	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2 Ensayo 2	2	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
3 Mg(OH) ₂ , sintético	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3 Ensayo 2	6	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
4 Ca(OH) ₂ , natural	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
4 Ensayo 2	28	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
5 MgCa(OH) ₂ , natural	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 Ensayo 2	30	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
6 CaO, natural	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6 Ensayo 2	28	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
7 MgO, natural	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
8 CaCO ₃ , natural	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
9 Mezcla de 6 + 7	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
9 Ensayo 2	16	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
10 Mezcla de 4 + 2	46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10 Ensayo 2	46	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
11 Mezcla de 8 + 2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11 Ensayo 2	6	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
12 Producto 2a	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12 Ensayo 2	10	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
13 Producto 3 de 2a	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13 Ensayo 2	6	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	
14 Producto 2a preferido (800-900°C)	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14 Ensayo 2	6	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	ZR	

Tabla 8: muestras y mezclas de muestras para ensayo de PVC, minutos: color del PVC

	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	42	46	60	72	80	100	110	130	170	190	
Material	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F
0 Valor ciego Ensayo 2	D																										
1 Mg(OH) ₂ , sintético Ensayo 2	O	H	S	H	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	D	D	D								
2 Mg(OH) ₂ , natural grueso Ensayo 2	O	H	M	D																							
3 Mg(OH) ₂ , sintético	O	O	H	M	M	H	H	H	M	M	M	M	M	M	M	M	D	D									
4 Ca(OH) ₂ , natural Ensayo 2	O	O	O	O	O	O	O	O	R	R	R	R	R	R	R	R	D										
5 MgCa(OH) ₂ , natural Ensayo 2	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
6 CaO, natural Ensayo 2	O	O	O	H	H	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	R											
7 MgO, natural	O	O	O	O	O	O	O	O	S																		
8 CaCO ₃ , natural	O	H	H	M	D	D	S																				
9 Mezcla de 6 + 7 Ensayo 2	O	O	O	O	H	H	H	M																			
10 Mezcla de 4 + 2	O	O	O	O	O	O	O	O	O	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R



Haciendo referencia a la tabla 7 se puede afirmar que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, natural o sintético (ensayos 1-2-3), el MgO y el CaCO_3 (ensayos 7 y 8) no tienen ningún efecto, ya que la decoloración se produce al cabo de 4 a 8 minutos.

5 El $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el $\text{MgCa}(\text{OH})_2$ y el CaO naturales (ensayos 4-5-6) tienen un efecto mejor, ya que en este caso la decoloración se produce al cabo de unos 30 minutos en al menos uno de dos ensayos paralelos.

10 Una mezcla de CaO y MgO o de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 (ensayos 9 y 11) no produce ninguna o solo una ligera mejora de la funcionalidad de los componentes individuales. Solamente con una mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (ensayo 10) se puede mejorar la funcionalidad de ambos componentes.

15 Con la calcinación parcial y la rehidratación (productos 2a y 3) de un mineral mixto (ensayos 12 a 15) aparece una funcionalidad que es superior a la de los componentes puros de Mg , pero sin llegar al nivel de la mezcla de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

20 Si se calcina completamente y se muele un mineral mixto como el descrito en Producto 1, la estabilidad se duplica. Por lo tanto el producto 4 (ensayo 16) tiene la mejor estabilidad de los productos ensayados. En este caso la ventaja es que los componentes que llevan Ca y Mg no deben mezclarse como en el ensayo 10 y por tanto el producto se puede preparar de forma económica.

25 De la tabla 8 se puede deducir que los productos ventajosos 2 y 3 aportan una funcionalidad superior a la de las cargas que contienen Ca y Mg habitualmente empleadas. El producto 4 de la presente invención también muestra en este caso el mejor efecto.

Ejemplo 4

30 A continuación se describe la adición de mezclas de estabilizantes para polímeros halogenados, p.ej. PVC, sobre todo como captadores de ácidos; véase la tabla 9.

35 Para ello los productos 2c y 4 se incorporan en PVC junto con áridos y se prueba su eficacia en comparación con hidróxidos dobles recubiertos corrientes del mercado (LDH, hidrotalcita). Tanto las propiedades de transformación como las propiedades mecánicas de los productos fueron al menos equivalentes o superiores a las de los materiales empleados hasta la fecha.

Tabla 9

Componente	1	2	3	4
PVC	100	100	100	100
Árido	25	25	25	25
LDH 1	1			
LDH 2		1		
Producto 2c			1	
Producto 4 (según la presente invención)				1
Tiempo de estabilización (VDE)	100%	-8%	-20%	+36
Tiempo de estabilización (DIN 53381)	100%	-5%	-16%	+98
- = estabilidad más corta				
+ = estabilidad más larga				

5 El producto 2c proporciona una estabilidad menor en comparación con los materiales de LDH, pero es mucho más barato. El producto 4 tiene un efecto estabilizante mucho mejor que los materiales de LDH utilizados en paralelo y desde el punto de vista económico es superior a los productos de LDH.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una composición de estabilizantes exenta de metales pesados, formada por al menos un compuesto alcalinotérreo de origen natural existente en forma de compuesto mixto de calcio-magnesio, para la estabilización de polímeros halogenados, caracterizado porque el compuesto alcalinotérreo es un carbonato alcalinotérreo calcinado con más del 50,0% en masa de CaO respecto al contenido de Ca en el compuesto mixto de calcio-magnesio, y se encuentra en forma de partículas primarias submicrométricas, con menos del 50,0% en masa de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, cuyo tamaño, medido como d_{50} mediante difracción láser o REM o TEM, es como mínimo del orden de 0,1 - 0,3 μm .
- 10 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto alcalinotérreo calcinado presenta menos del 30,0% en masa de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, preferiblemente menos del 10,0% en masa de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- 15 3. Uso según una de las reivindicaciones 1 – 2, caracterizado porque el compuesto alcalinotérreo calcinado presenta más del 50,0% en masa de MgO, preferiblemente más del 70,0% en masa de MgO, sobre todo más del 90,0% en masa de MgO, respecto al contenido de Mg en el compuesto mixto de calcio-magnesio.
- 20 4. Uso según una de las reivindicaciones 1 – 3, caracterizado porque el compuesto alcalinotérreo totalmente calcinado presenta más del 70,0% en masa de CaO, preferiblemente más del 90,0% en masa de CaO, respecto al contenido de Ca en el compuesto mixto de calcio-magnesio.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto mixto de calcio-magnesio presenta un grado de blancura R 457 según ISO mayor del 80%, con preferencia mayor del 84%, sobre todo mayor del 88%.
6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de carbonato alcalinotérreo se ha calcinado a temperaturas de 1000°C hasta 1200°C.