



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 794**

51 Int. Cl.:
C07C 45/77 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)
C09K 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03741907 .4**
86 Fecha de presentación : **06.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1517878**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

54 Título: **Complejos de sales metálicas de ácidos orgánicos y β -dicetonas y métodos para producir los mismos.**

30 Prioridad: **03.07.2002 US 190130**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **Chemtura Corporation**
Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

72 Inventor/es: **Krainer, Edward;**
Fisch, Michael, H.;
Stewen, Ulrich;
Bacaloglu, Radu y
Bacaloglu, Ilze

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 283 794 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).

ES 2 283 794 T3

DESCRIPCIÓN

Complejos de sales metálicas de ácidos orgánicos y β -dicetonas y métodos para producir los mismos.

5 Esta invención se refiere a complejos útiles en la formación de aditivos estabilizantes para polímeros que contienen halógeno tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC).

10 Las sales metálicas de ácidos orgánicos complejadas con compuestos de β -dicetona, tales como benzoato cálcico/1,3-difenilpropano-1,3-dionato (CBDBM), son útiles en la formulación de estabilizantes para resinas halogenadas y, cuando se usan conjuntamente con otros productos intermedios poco tóxicos, tales como productos intermedios de zinc o magnesio, pueden formar estabilizantes eficaces con baja toxicidad y mejor comportamiento que otros estabilizantes conocidos, incluyendo los que contienen metales pesados tóxicos tales como cadmio y plomo. De acuerdo con la presente invención, estos complejos estabilizantes se preparan usando una reacción de condensación de Claisen y precipitación con agua y heptano.

15 Las resinas que contienen halógeno, particularmente resinas de poli(cloruro de vinilo), son inherentemente inestables al calor y se descomponen a través de una reacción de deshidratación en el momento del procesamiento, cuando se exponen a temperatura elevada, o durante la exposición a luz solar, etc. El resultado de esta descomposición incluye decoloración, degradación de las propiedades mecánicas y otros cambios cuestionables en las propiedades físicas del producto acabado.

20 Se han realizado intentos de mejorar la estabilidad térmica de resinas halogenadas añadiendo a las mismas estabilizantes tales como sales metálicas de ácidos orgánicos, compuestos metálicos básicos inorgánicos, compuestos de organoestaño, fosfitos orgánicos, compuestos epoxídicos o β -dicetonas. Los estabilizantes aseguran una estabilidad térmica satisfactoria durante el procesamiento con altos grados de rendimiento.

30 Muchos estabilizantes usados en el pasado contenían bario, cadmio y/o plomo. Debido a su toxicidad, existe un fuerte interés en reemplazar estos metales pesados por estabilizantes atóxicos, tales como los que contienen calcio y zinc. Estabilizantes atóxicos que se han usado incluyen combinaciones de sales de zinc de ácidos orgánicos, sales de metales alcalinotérreos de ácidos orgánicos, compuestos de organoestaño, ésteres de fosfito orgánicos, compuestos epoxídicos, antioxidantes, polioles, etc. Entre estos estabilizantes atóxicos, las sales potásicas, cálcicas o magnésicas de ácidos orgánicos se han usado como un estabilizante fundamental para resinas halogenadas.

35 Aunque los estabilizantes que comprenden sales potásicas, cálcicas o magnésicas de ácidos orgánicos son eficaces para evitar la degradación rápida de una resina halogenada a lo largo de un período de tiempo prolongado asegurando una buena estabilidad a largo plazo, son menos eficaces con respecto a la decoloración, particularmente a la decoloración en la fase inicial de calentamiento.

40 Los compuestos de β -dicetona son coestabilizantes conocidos en presencia de compuestos de zinc que vencen la decoloración cuestionable de las resinas halogenadas. Métodos para producir β -dicetonas también son conocidos en la técnica. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.482.745 describe un método para sintetizar 1,3-difenil-1,3-propanodiona haciendo reaccionar acetofenona con benzoato de metilo en presencia de óxido cálcico. La 1,3-difenil-1,3-propanodiona puede utilizarse a continuación para producir agentes herbicidas tales como metilsulfato de 1,2-dimetil-3,5-difenilpirazolio.

45 Las β -dicetonas también se usan junto con carboxilatos de zinc en una serie de estabilizantes de polímeros clorados.

50 Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.756.570, cuyo contenido se incorpora mediante referencia en la presente memoria, describe una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) de calidad eléctrica que evita el uso de estabilizantes basados en plomo. La Patente de EE.UU. N° 5.756.570 describe muchos estabilizantes térmicos que excluyen cadmio y plomo e incluye epóxidos, sales de ácidos monocarboxílicos (incluyendo sales de zinc), antioxidantes fenólicos, fosfatos orgánicos y β -dicetonas.

55 La Patente de EE.UU. N° 4.252.698, cuyo contenido se incorpora mediante referencia en la presente memoria, proporciona un aditivo antiamarilleamiento para resinas de PVC que incluye al menos un compuesto de sulfonato o fenolato sobrebasificado de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, titanio, aluminio, circonio o estaño, y un compuesto de 1,3-dicetona que tiene de 5 a 30 átomos de carbono o una sal de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, aluminio, estaño o circonio del mismo. También pueden emplearse otros estabilizantes con la composición estabilizante descrita en la Patente '698 para mejorar la eficacia global de la composición estabilizante.

60 Además, la Patente de EE.UU. N° 5.880.189, cuyo contenido se incorpora mediante referencia en la presente memoria, describe estabilizantes y lubricantes líquidos de PVC que son mezclas de sales de carboxilato de bario/zinc.

65 La Patente de EE.UU. N° 6.362.264, cuyo contenido se incorpora mediante referencia en la presente memoria, describe un estabilizante para PVC para contacto con alimentos y calidad médica que contiene aproximadamente 10-40 partes en peso de un carboxilato de zinc, aproximadamente 50-80 partes en peso de un éster alquílico de ácido tiodipropiónico y aproximadamente 5-20 partes en peso de un antioxidante fenólico.

ES 2 283 794 T3

Los estabilizantes atóxicos apuntados anteriormente tienen ciertas desventajas. La desventaja más significativa es su eficacia inferior, según se demuestra por su color inicial insatisfactorio. La eficacia menor de los estabilizantes en calcio/zinc da como resultado un coste superior que el de los estabilizantes de plomo o bario/zinc debido a que requieren aditivos costosos como antioxidantes, eliminadores de radicales y otros.

5

Por otra parte, el uso de resinas halogenadas recientemente se ha diversificado más y así las condiciones de procesamiento y el ambiente para su uso se han hecho cada vez más rigurosos, lo que hace insuficiente el efecto estabilizante de los estabilizantes conocidos.

10

Así, sería deseable utilizar un sistema estabilizante para una resina halogenada por el que la estabilidad térmica de la resina halogenada pudiera mejorarse evitando la decoloración con mayor eficacia utilizando estabilizantes atóxicos.

15

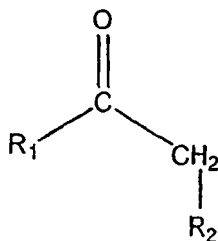
Complejos de sales metálicas de ácidos orgánicos en combinación con compuestos de β -dicetona, tales como benzoato cálcico/1,3-difenilpropano-1,3-dionato (CBDBM), son productos intermedios sólidos eficaces para estabilizantes de resinas halogenadas. Cuando se usan conjuntamente con otros productos intermedios de baja toxicidad, tales como productos intermedios de zinc o magnesio, estos complejos estabilizantes pueden reemplazar a estabilizantes metálicos mixtos usados previamente que contienen cadmio, plomo y/u otros compuestos de metales pesados.

20

El procedimiento para preparar estos complejos estabilizantes consiste en una condensación de Claisen de materias primas de bajo coste, que incluyen las siguientes:

a) una cetona de estructura:

25



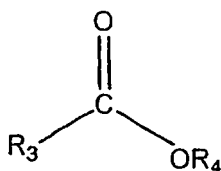
30

35

en la que R_1 y R_2 pueden seleccionarse del grupo que consiste en H, metilo, alquilo C_1 - C_{20} , alqueno C_2 - C_{20} , arilo, arilo que está mono- o poli-substituido con alquilo C_1 - C_{15} , alcoxi C_1 - C_4 o arilalquilo,

b) un éster de estructura:

40



45

50

en la que R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_5 , arilo y arilo que está substituido con alquilo C_1 - C_4 , y R_3 se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo substituido, alquilo C_1 - C_{20} y alqueno C_2 - C_{20} ;

c) una base tal como óxido cálcico, hidróxido cálcico, óxido bórico, hidróxido bórico, hidróxido potásico, óxido potásico, hidróxido sódico u óxido sódico; y

55

d) un disolvente tal como un hidrocarburo aromático, un éter alquílico o arílico, dialquilsulfóxido o el mismo éster usado para la condensación.

60

El procedimiento no implica el uso de catalizadores tóxicos o corrosivos tales como metóxido sódico, amida sódica, hidruro sódico y otros compuestos similares usados normalmente en la fabricación de β -dicetonas.

65

Los complejos estabilizantes resultantes pueden combinarse con otros productos intermedios poco tóxicos, tales como los basados en zinc. Los estabilizantes resultantes son más eficaces que los estabilizantes de metal pesado conocidos, sin la toxicidad asociada con los metales pesados. Otra ventaja de usar los complejos estabilizantes formados de acuerdo con la presente invención en la formulación de estabilizantes de resinas halogenadas es que no es necesario añadir β -dicetonas adicionales, tales como 1,3-difenilpropano-1,3-diona (también conocida como dibenzoilmetano (DBM)), al estabilizante, lo que reduce los costes de producción.

ES 2 283 794 T3

Las resinas obtenidas con estos estabilizantes tienen estabilidad térmica y resistencia a la decoloración mejoradas sin la toxicidad asociada con otros estabilizantes conocidos.

5 La Fig. 1 muestra la estabilidad térmica de un compuesto de PVC formulado para aislamiento de alambres y/o cables que contiene 5 partes por cien (phr) de un estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM. El mismo compuesto de PVC que contenía un estabilizante basado en bario se usó como un control.

10 La Fig. 2 muestra la resistencia dieléctrica de un compuesto de PVC formulado para aislamiento de alambres y/o cables que contiene 5 phr de estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM. El mismo compuesto de PVC que contiene un estabilizante basado en bario se usó como un control.

15 La Fig. 3 muestra la estabilidad térmica de un compuesto de PVC formulado para revestimiento de alambres que contiene 3 phr de estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM. El mismo compuesto de PVC tratado con un estabilizante basado en bario se usó como un control.

20 La Fig. 4 muestra la resistencia dieléctrica de un compuesto de PVC formulado para revestimiento de alambres que contiene 3 phr de estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM. El mismo compuesto de PVC que contiene un estabilizante basado en bario se usó como un control.

25 La Fig. 5 muestra la estabilidad térmica de un compuesto de PVC formulado para el uso en un interior de automóvil, que contiene 2 phr de estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM. El mismo compuesto de PVC que contiene un estabilizante basado en bario se usó como un control.

30 La Fig. 6 muestra la estabilidad térmica de un compuesto de PVC formulado para el uso en interiores de automóviles que tienen una característica de bajas emisiones ("fog"), que contiene 2 phr de estabilizantes de calcio/zinc basados en CBDBM. El mismo compuesto de PVC que contiene un estabilizante basado en bario se usó como un control.

35 La Fig. 7 muestra la resistencia dieléctrica de un compuesto de PVC formulado para aislamiento termoplástico piroretardante resistente a la humedad y el calor para alambres y cables THWN (recubiertos de nailon húmedos de alta temperatura termoplástica) que contiene 5 phr de estabilizante basado en CBDBM. Se usaron estabilizantes basados en bario y calcio como controles.

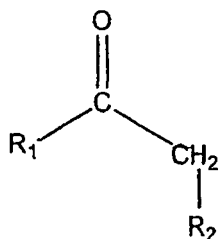
40 La Fig. 8 muestra la resistencia dieléctrica de un compuesto de PVC formulado para aislamiento de alambres y cables que contiene 4,5 phr de un estabilizante basado en CBDBM. Se usaron estabilizantes de bario y dos basados en calcio como controles.

De acuerdo con la presente descripción, se describen resinas halogenadas estabilizadas con un estabilizante basado en complejo, los propios complejos estabilizantes y métodos para su producción.

45 El procedimiento general para la producción de los complejos es una condensación de Claisen de ciertos componentes de partida y la precipitación con agua y heptano, utilizando:

a) una cetona de estructura:

45



50

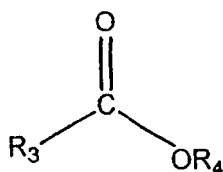
55

en la que R₁ y R₂ pueden seleccionarse del grupo que consiste en H, metilo, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, arilo, arilo que está mono- o poli-substituido con alquilo C₁-C₁₅, alcoxi C₁-C₄ o arilalquilo,

60

b) un éster de estructura:

65



ES 2 283 794 T3

en la que R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1-C_5 , arilo y arilo que está sustituido con alquilo C_1-C_4 , y R_3 se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo sustituido, alquilo C_1-C_{20} y alqueno C_2-C_{20} ;

- 5 c) una base seleccionada del grupo que consiste en óxido cálcico, hidróxido cálcico, óxido bórico, hidróxido bórico, hidróxido potásico, óxido potásico, hidróxido sódico u óxido sódico en presencia de un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un hidrocarburo aromático, un éter alquílico o arílico, dialquilsulfóxido o el mismo éster usado para la reacción, para formar una mezcla de reacción que contiene un complejo estabilizante;
- 10 d) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante con agua, un disolvente orgánico o una combinación de los mismos para precipitar el complejo estabilizante en la mezcla de reacción; y
- 15 e) recuperar el complejo estabilizante, que es una sal de un metal seleccionada del grupo que consiste en sodio, potasio, calcio y bario.

En algunas modalidades, la mezcla de reacción se lava con agua para retirar cualquier base en exceso o subproductos no deseables formados durante la reacción. La mezcla de reacción también puede lavarse con un disolvente orgánico, tal como heptano, para retirar cualquier éster en exceso del complejo estabilizante. El lavado con agua y un disolvente orgánico también ayudará a precipitar el complejo estabilizante en la mezcla de reacción.

Preferiblemente, la cetona es una metilcetona que posee radicales alifáticos o aromáticos, tal como acetofenona, estearilmetilcetona, laurilmetilcetona, palmitilmetilcetona, caprilmetilcetona, capronilmetilcetona, caprililmetilcetona; el éster es un benzoato o naftenato de alquilo sustituido, tal como benzoato de metilo, benzoato de etilo, un éster alifático, tal como estearato de metilo, y la base es óxido cálcico, hidróxido cálcico, hidróxido bórico, óxido bórico, hidróxido potásico, óxido potásico, hidróxido sódico u óxido sódico.

En una modalidad preferida, el complejo estabilizante es CBDBM. El CBDBM puede prepararse mezclando de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 3,5 moles de acetofenona con de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de benzoato de metilo en presencia de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 7 moles de óxido cálcico a un intervalo de temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C durante de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El alcohol metílico se retira continuamente a medida que se forma. El CBDBM producido mediante esta reacción se precipita a continuación mediante una adición sucesiva de 0 a aproximadamente 800 ml de agua, de 0 a aproximadamente 800 ml de heptano y de 0 ml a aproximadamente 550 ml de agua. El lavado con agua retira $Ca(OH)_2$ formado durante la reacción. El lavado con un disolvente tal como heptano retirará cualquier benzoato de metilo del CBDBM. El benzoato de metilo no es deseable debido a que es volátil y por lo tanto no es apropiado en un estabilizante de PVC. El precipitado se filtra a continuación bajo vacío, se lava con heptano y se seca para proporcionar un complejo de CBDBM que está substancialmente libre de óxido cálcico y benzoato de metilo sin reaccionar.

En lugar de óxido cálcico, puede utilizarse hidróxido bórico, hidróxido potásico o hidróxido sódico para formar complejos de bario, complejos de potasio y complejos de sodio, respectivamente. Debido a problemas ambientales con respecto al uso de bario, se prefieren complejos que utilizan otras bases, prefiriéndose más el óxido cálcico y/o el hidróxido cálcico. Además, pueden obtenerse complejos estabilizantes similares mediante la condensación de otros ésteres, tales como benzoatos y naftenatos de alquilo sustituidos, o ésteres alifáticos tales como estearato de alquilo, con metilcetonas que poseen radicales alifáticos o aromáticos. Por ejemplo, un benzoato de etilo y una estearilmetilcetona o estearato de metilo con acetofenona pueden combinarse para producir un complejo de estearilbenzoilmetano.

Los complejos estabilizantes producidos de acuerdo con la presente invención son un componente multifuncional de un estabilizante de resinas halogenadas, por ejemplo PVC. Así, por ejemplo, cuando el complejo es CBDBM, la porción de benzoato cálcico del complejo puede actuar como un eliminador de ácidos (por ejemplo, eliminador de HCl); la porción de CaDBM del complejo puede actuar como un eliminador de HCl, un eliminador de cloro alílico y un agente complejante para estabilizante de zinc u otro metal. Además, puesto que una β -dicetona, BDM, es parte del complejo de CBDBM, no hay necesidad de añadir separadamente β -dicetona al estabilizante de resinas halogenadas, reduciendo de ese modo los costes.

Los complejos estabilizantes producidos de acuerdo con la presente invención pueden combinarse a continuación con otros componentes para formar estabilizantes útiles para impartir estabilidad térmica y resistencia a la decoloración mejoradas a una resina halogenada. Esos componentes usados habitualmente incluyen productos intermedios poco tóxicos o atóxicos tales como sales metálicas de ácidos orgánicos, sulfitos orgánicos, compuestos de organoestaño, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, polioles, compuestos no metálicos que contienen nitrógeno, compuestos epoxidicos, etc. Por otra parte, no provoca perturbación al compuesto, de acuerdo con la necesidad, los plastificantes, pigmentos, colorantes, cargas, agentes espumantes, agentes antiestáticos, agentes contra las emisiones, agentes que previenen la desestratificación, agentes de tratamiento superficial, lubricantes, ignirretardantes, antioxidantes, absorbentes ultravioleta, agentes de reticulación, pigmentos fluorescentes, abrillantadores, fungicidas, germicidas, adyuvantes de procesamiento, modificadores frente a los impactos, etc. Los estabilizantes resultantes tienen mejor eficiencia que los estabilizantes de metal pesado sin la toxicidad asociada con los metales pesados.

ES 2 283 794 T3

En general, y para la mayoría de las aplicaciones, como una mezcla con otros productos intermedios poco tóxicos, tal cantidad del complejo puede variar de aproximadamente 2% a aproximadamente 70%, preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 20% y lo más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 10% partes en peso por cien partes en peso del estabilizante. Esos estabilizantes pueden usarse de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso por cien partes de resina que contiene halógeno (phr).

Ejemplos de estabilizantes adicionales que pueden combinarse con los complejos estabilizantes de esta invención son estabilizantes de baja toxicidad incluyendo jabones metálicos de ácidos carboxílicos de cadena relativamente grande. Ejemplos familiares son estearatos y oleatos. Los ácidos alquilbenzoicos también se incluyen bajo los jabones metálicos. Metales que pueden mencionarse son Li, Na, K, Mg, Zn y Al. A menudo se hace uso de lo que se conoce como mezclas sinérgicas, tales como estabilizantes de magnesio/zinc, calcio/zinc o calcio/magnesio/zinc. Los jabones metálicos pueden emplearse individualmente o en mezclas.

Ejemplos específicos que pueden mencionarse con las sales de zinc y magnesio de ácidos carboxílicos monovalentes tales como ácido acético, propiónico, butírico, valérico, hexanoico, enántico, octánico, neodecanoico, 2-etilhexanoico, pelargónico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, tridecanoico, mirístico, palmítico, isoesteárico, esteárico, 12-hidroxiesteárico, behénico, benzoico, p-terc-butylbenzoico, 3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibenzoico, toluico, dimetilbenzoico, etilbenzoico, n-propilbenzoico, salicílico, p-terc-octilsalicílico, sales de magnésico y zinc de monoésteres de ácidos carboxílicos divalentes tales como ácido malónico, succínico, glutárico, adípico, fumárico, pentano-1,5-dicarboxílico, hexano-1,6-dicarboxílico, heptano-1,7-dicarboxílico, octano-1,8-dicarboxílico, ftálico, isoftálico, tereftálico e hidroxiftálico; y de los di- o tri-ésteres de los ácidos carboxílicos tri- o tetra-valentes tales como ácido hemimelítico, trimetilítico, piromelítico y cítrico. Se da preferencia a carboxilatos de magnesio y zinc de ácidos carboxílicos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono (jabones metálicos en el sentido estricto), tales como, por ejemplo, benzoatos o alcanooatos, preferiblemente estearato, oleato, laureato, palmitato, behenato, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos o 2-etilhexanoatos. Se da preferencia particular al estearato, al oleato y al p-terc-butylbenzoato. También pueden usarse carboxilatos sobrebasificados, tales como octoato de zinc sobrebasificado. Si se desea, también es posible emplear una mezcla de carboxilatos de diferentes estructuras. Se da preferencia a composiciones que contienen un compuesto de zinc. Mercaptocarboxilatos o carboxilatos de alquilestaño también pueden usarse como estabilizantes térmicos adicionales, preferiblemente derivados de mono- o di-metil-, butil-, octil-estaño con alquiltioglicolatos, alquilmercaptopropionatos y carboxilatos.

Los presentes aditivos también pueden combinarse ventajosamente con percloratos metálicos, siendo percloratos preferidos percloratos de sodio, litio, potasio, calcio, aluminio, zinc y magnesio, en cantidades conocidas convencionales.

Ejemplos de cargas pueden ser una o más del grupo que consiste en carbonato cálcico, dolomita, wollastonita, óxido magnésico, hidróxido magnésico, silicatos, arcilla, talco, fibras de vidrio, cuentas de vidrio, harina de madera, mica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, harina de rocas, baritina, fibras de vidrio, talco, caolín y yeso. Las cargas pueden emplearse en una cantidad preferiblemente de al menos 1 parte, por ejemplo de 5 a 200, juiciosamente de 10 a 150 y en particular de 15 a 100 partes en peso con 100 partes en peso de PVC.

Ejemplos de lubricantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en cera montana, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, ceras de PE, ceras amídicas, parafinas cloradas, ésteres glicerólicos, cetonas grasas, lubricantes basados en silicona y combinaciones de los mismos. Se prefiere el estearato cálcico.

Ejemplos de plastificantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en ftalatos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, trimelitados, citratos, plastificantes epoxídicos, plastificantes polímeros, ésteres fosfóricos, parafinas, hidrocarburos, monoésteres, ésteres pentaeritritólicos y ésteres glicerólicos.

Ejemplos de pigmentos pueden seleccionarse del grupo que consiste en TiO_2 , pigmentos basados en óxido de circonio, $BaSO_4$, óxido de zinc (blanco de zinc) y litoponas (sulfuro de zinc/sulfato de bario), negro de carbono, mezclas de negro de carbono/dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, Sb_2O_3 , $(Ti, Ba, Sb)O_2$, Cr_2O_3 , espinelas, tales como azul de cobalto y verde de cobalto, $Cd(S, Se)$, azul de ultramar, pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de fenileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol y pigmentos de antraquinona.

Los polímeros o las resinas a los que se añaden los complejos de esta invención, opcionalmente en combinación con uno o más aditivos conocidos o convencionales, son los polímeros orgánicos que contienen halógeno. Estos polímeros incluyen homopolímeros tales como los polímeros de tipo poli(cloruro de vinilo), por ejemplo poli(cloruro de vinilo) y poli(cloruro de vinilideno). Estos polímeros también pueden incluir copolímeros formados mediante la copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros insaturados. Los monómeros insaturados pueden ser compuestos que contienen dobles enlaces carbono-carbono polimerizables e incluyen alfa-olefinas tales como etileno, propileno y 1-hexeno; acrilatos, tales como ácido acrílico, acrilato de etilo, acrilonitrilo; monómeros vinílicos, tales como estireno, acetato de vinilo y/o maleatos tales como ácido maleico, anhídrido maleico y ésteres maleicos. Resinas particularmente preferidas a las que se añaden los compuestos de esta invención son los polímeros que contienen cloro, particularmente PVC, y las composiciones que contienen estas resinas. Estos polímeros también incluyen poliolefinas cloradas o PVC clorado.

ES 2 283 794 T3

Las resinas halogenadas estabilizadas pueden emplearse a continuación como componentes de productos conocidos, incluyendo, pero no limitados a, productos de PVC flexibles tales como aislamiento para productos de alambre y cable y composiciones de recubrimiento para las superficies de paneles interiores de automóviles, incluyendo los que exhiben características de bajas emisiones, es decir, una tendencia reducida de la resina a volatilizarse, por lo que se entiende que la resina emite una cantidad reducida de, y preferiblemente poco o nada, compuestos a la atmósfera ambiental cuando la resina se expone a calor moderado, variando las temperaturas típicamente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 130°C (de 140°C a 270°F). Las resinas también pueden usarse en, pero no limitarse a, productos de PVC rígidos tales como perfiles de ventanas, tubos y forramiento de paredes.

Para que la invención se entienda mejor, los siguientes ejemplos se dan solamente a modo de ilustración.

Ejemplo 1

Se preparó CBDBM mediante una condensación de Claisen de acetofenona y benzoato de metilo usando óxido cálcico como la base. El procedimiento de condensación consistía en calentar acetofenona (270,3 g; 2,25 moles), benzoato de metilo (183 g; 12,5 moles) y óxido cálcico (168,24 g; 2,7 moles) a 195-200°C con agitación durante 3,5 horas, en un matraz de fondo redondo de 5 l, bajo una corriente de nitrógeno. Durante la reacción, se recogió metanol mediante destilación, se precipitó CBDBM mediante adición sucesiva, bajo agitación vigorosa, de agua (700 ml), heptano (700 ml) y, después de varios minutos, 450 ml más de agua. El precipitado se filtró bajo vacío a través de un embudo de Buchner con papel del filtro y el material se lavó varias veces con heptano (4.355 ml de lavados totales) y se secó bajo vacío. Se obtuvieron 962,0 g de CBDBM, con un contenido de 42% de DBM (medido mediante absorción UV de una solución en DMSO). Esto representa un rendimiento de 80% para la reacción de condensación, basado en la acetofenona. El contenido de calcio era 10,7%. La relación de benzoato a DBM era 1,17 mol/mol.

80% del heptano usado se recuperó mediante destilación. 1.045,22 g de benzoato de metilo sin reaccionar se recuperaron mediante destilación a vacío (100-110°C a 15-20 mm de Hg) (85,3% de recuperación).

Ejemplo 2

La reacción se llevó a cabo como en el Ejemplo 1, a una escala de 0,5 l. Acetofenona (30,05 g; 0,25 moles), benzoato de metilo (204,2 g; 1,5 moles) y óxido cálcico (18,7 g; 0,3 moles) se calentaron a 195-200°C con agitación durante 3,5 horas, en un matraz de fondo redondo de 0,5 l, bajo una corriente de nitrógeno. Durante la reacción, se recogió metanol mediante destilación. Después de la condensación, la mezcla de reacción (136,9 g) se agitó durante unos pocos minutos con heptano (250 ml). Después de decantar y separar el heptano, tratar de nuevo con heptano (200 ml), filtrar bajo vacío y lavar tres veces con heptano (250 ml, 75 ml, 75 ml), se obtuvieron 67,42 g de complejo de DBM cálcico. El análisis UV mostraba 40,17% en peso de DBM, que corresponde a un rendimiento para la condensación de 83% basado en la acetofenona.

En los Ejemplos 3-8 siguientes, la estabilidad térmica de varias formulaciones de PVC se examinó usando CBDBM como una sustitución de los productos intermedios de bario. Láminas de PVC se molieron a 170°C y las tiras se probaron usando un horno de Mathis a 190°C y 204°C. Las reflectancias roja, verde y azul (RGB) se midieron con un escáner, usando software FloScan (Dr. Stapfer GmbH., Alemania). Las extinciones RGB, que son proporcionales a las concentraciones molares de dobles enlaces, se calcularon como se describe previamente. R. Bacaloglu, U. Stewen, *J. Vinyl Additive Technol.* vol. 7, N° 3, 149-155 (2001)). Los controles de prueba eran estabilizantes comerciales basados en bario disponibles de Crompton Corp.

Se llevaron a cabo medidas de la resistencia dieléctrica sobre láminas pulidas prensadas secas y húmedas (embebidas en agua durante 24 horas).

Ejemplo 3

Aplicación a Alambres y Cables

5 phr de un estabilizante de calcio/zinc basado en CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario se usó como control. PVCs tratados con estos estabilizantes se calentaron hasta una temperatura de 204°C y la decoloración (Ergb) de los compuestos de PVC se determinó a lo largo del tiempo; los resultados de estas medidas se indican en la Fig. 1. Las resistencias dieléctricas de los compuestos de PVC que contienen estos estabilizantes se indican en la Fig. 2.

Ejemplo 4

Aplicación al Revestimiento de Alambres

3 phr de dos estabilizantes de calcio/zinc basados en estabilizante de CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario se usó como control. Los compuestos de PVC que contenían estos estabilizantes se calentaron hasta una temperatura de 204°C y la decoloración (Ergb) de los PVCs se determinó a lo largo del tiempo; los resultados de estas medidas se indican en la Fig. 3. Las resistencias dieléctricas de los compuestos de PVC que contienen estos estabilizantes se indican en la Fig. 4.

ES 2 283 794 T3

Ejemplo 5

Aplicación a Interior de Automóviles

5 2 phr de dos estabilizantes de calcio/zinc basados en estabilizante de CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario se usó como control. Los compuestos de PVC que contenían estos estabilizantes se calentaron hasta una temperatura de 190°C y la decoloración (Ergb) de los PVCs se determinó a lo largo del tiempo; los resultados de estas medidas se indican en la Fig. 5.

10 Ejemplo 6

Aplicación con Bajas Emisiones en Automóviles

15 2 phr de dos estabilizantes de calcio/zinc basados en estabilizante de CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario se usó como control. Los compuestos de PVC que contenían estos estabilizantes se calentaron hasta una temperatura de 204°C y la decoloración de los PVCs (Ergb) se determinó a lo largo del tiempo; los resultados de estas medidas se indican en la Fig. 6.

20 Ejemplo 7

Aplicación a Aislamiento de Alambres y Cables THWN

25 5 phr de tres estabilizantes de calcio/zinc basados en estabilizante de CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario y un estabilizante basado en calcio se usaron como controles. Las resistencias dieléctricas de los PVCs tratados con estos estabilizantes se indican en la Fig. 7.

Ejemplo 8

Aplicación a Alambres y Cables

30 4,5 phr de un estabilizante basado en CBDBM se añadieron a un compuesto de PVC. Un estabilizante basado en bario y dos estabilizantes basados en calcio se usaron como controles. Las resistencias dieléctricas de los PVCs tratados con estos estabilizantes se indican en la Fig. 8.

35 Se entenderá que pueden hacerse diversas modificaciones en las modalidades descritas en la presente memoria. Por lo tanto, la descripción anterior no debe considerarse limitativa, sino meramente como ejemplificaciones de modalidades preferidas. Los expertos en la técnica preverán otras modificaciones dentro del alcance y el espíritu de las reivindicaciones adjuntas.

40

45

50

55

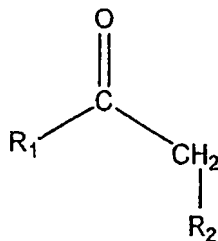
60

65

REIVINDICACIONES

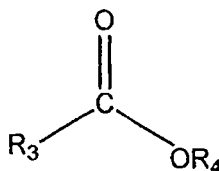
1. Un método para preparar un complejo estabilizante que comprende hacer reaccionar:

a) una cetona de estructura:



en la que R_1 y R_2 se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo, arilo que está mono- o poli-substituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{15}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ y fenilalquilo,

b) un éster de la estructura:



en la que R_4 se selecciona del grupo que consiste en alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$, arilo y arilo que está substituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y R_3 se selecciona del grupo que consiste en arilo, arilo substituido, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$;

- c) una base seleccionada del grupo que consiste en óxido cálcico, hidróxido cálcico, óxido bórico, hidróxido bórico, hidróxido potásico, óxido potásico, hidróxido sódico y óxido sódico en presencia de un disolvente seleccionado del grupo que consiste en un hidrocarburo aromático, un éter alquílico o arílico, dialquilsulfóxido o el mismo éster usado para la reacción, para formar una mezcla de reacción que contiene un complejo estabilizante;
- d) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante con agua, un disolvente orgánico o una combinación de los mismos para precipitar el complejo estabilizante en la mezcla de reacción; y
- e) recuperar el complejo estabilizante, que es una sal de un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, calcio y bario.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante se pone en contacto con agua para disolver componentes sin reaccionar y precipitar el complejo estabilizante en la mezcla de reacción.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante se pone en contacto con un disolvente orgánico para retirar componentes sin reaccionar y para precipitar el complejo estabilizante en la mezcla de reacción.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico es heptano.

5. Un método para preparar un complejo estabilizante, que comprende:

- a) hacer reaccionar acetofenona con benzoato de metilo y óxido cálcico para proporcionar un precipitado de complejo estabilizante;
- b) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante con agua para disolver óxido cálcico sin reaccionar como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y precipitar complejo estabilizante adicional en la mezcla de reacción;
- c) poner en contacto la mezcla de reacción que contiene el complejo estabilizante con disolvente orgánico para retirar benzoato de metilo presente en el complejo estabilizante y precipitar complejo estabilizante adicional en la mezcla de reacción; y

ES 2 283 794 T3

d) recuperar el complejo estabilizante que está substancialmente libre de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y benzoato de metilo sin reaccionar.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente orgánico es heptano.

5

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción que contiene complejo estabilizante se pone en contacto con agua y disolvente orgánico.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

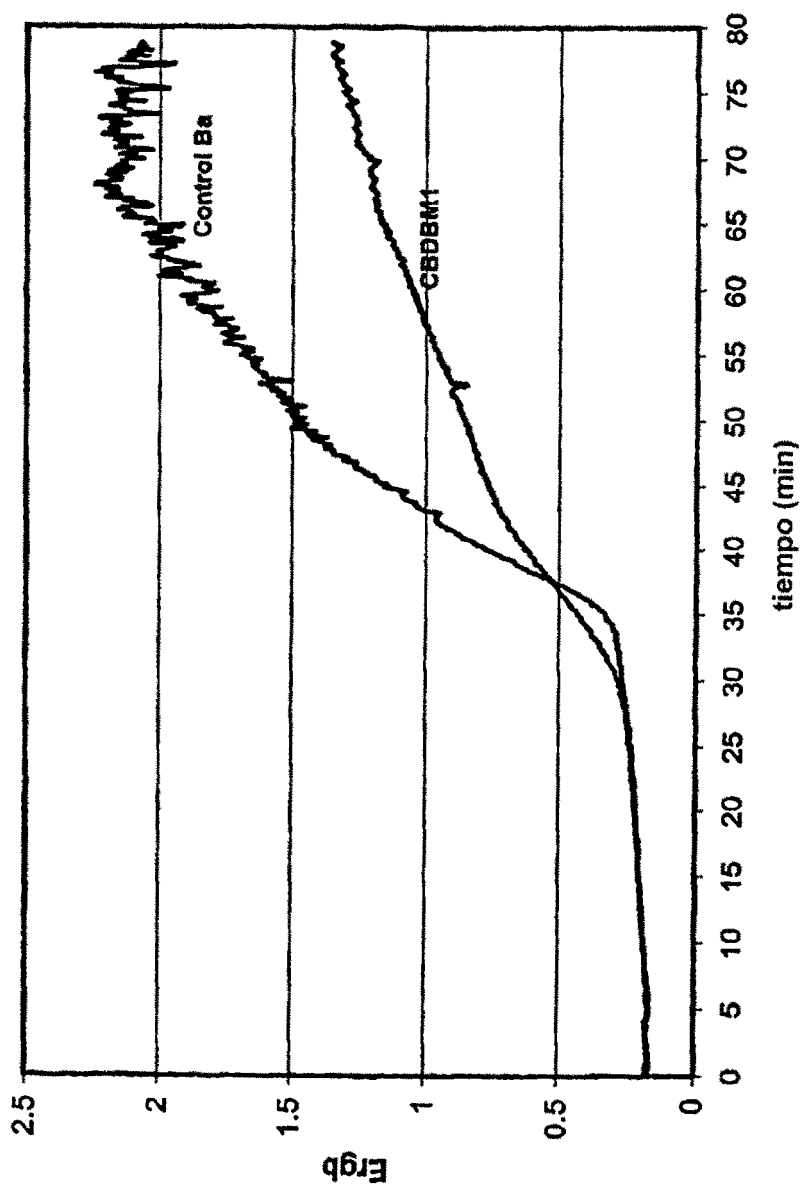
55

60

65

Figura 1 Aislamiento de Alambres y Cables

Estabilidad térmica estática a 204°C



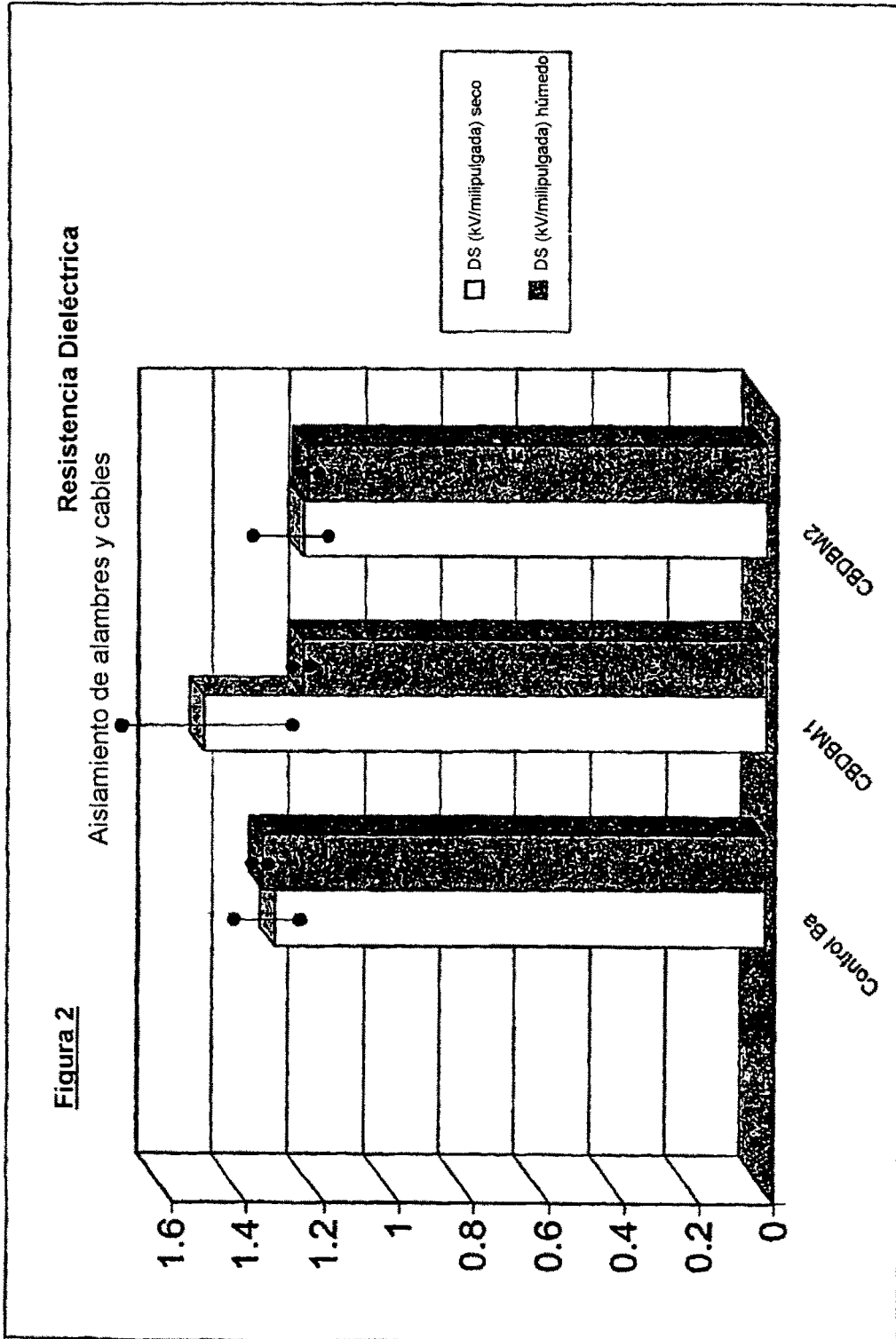
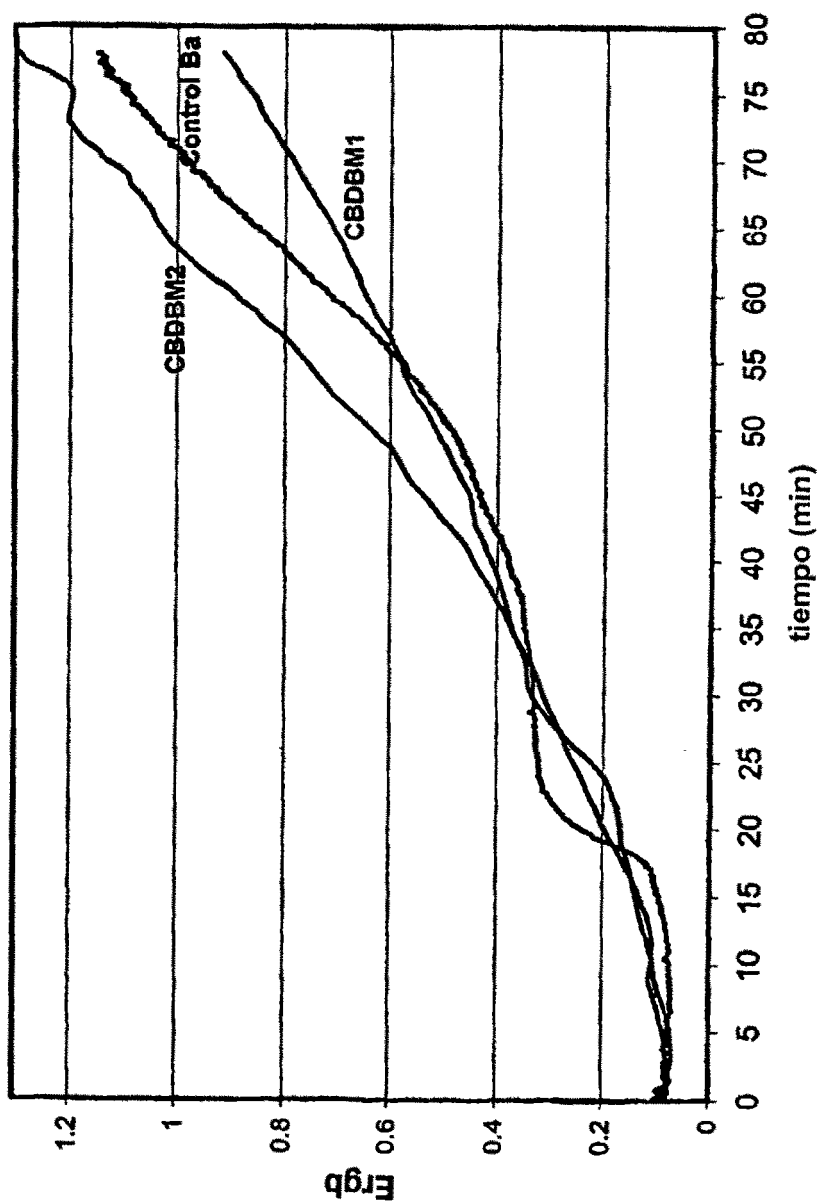


Figura 3 Revestimiento de alambres

Estabilidad térmica estática a 204°C



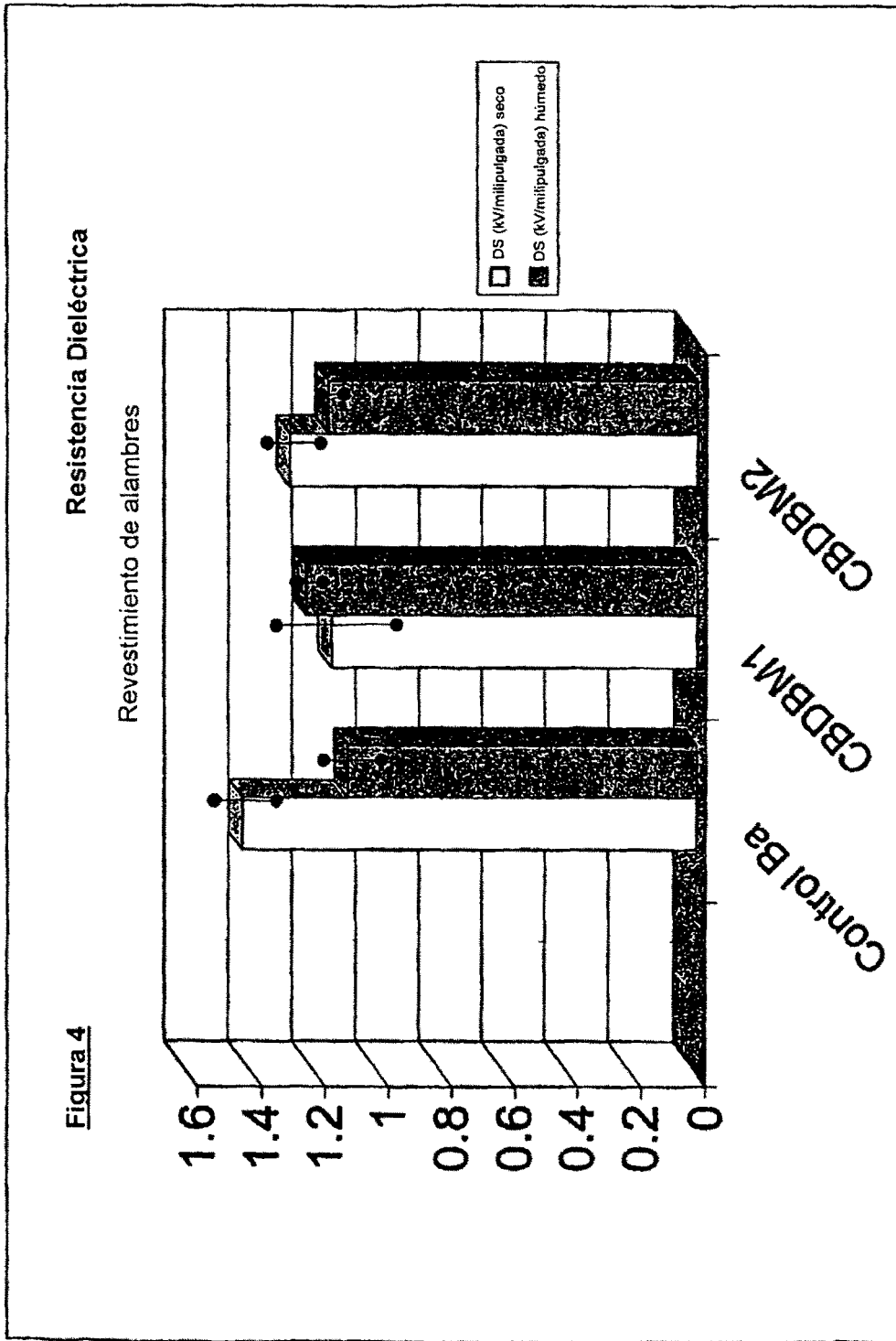


Figura 5 Interior de automóviles
Estabilidad térmica estática a 190°C

