



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 194 058** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 K 5/07, C 08 L 27/06, C 08 J 3/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000100310/04, 04.06.1998
(24) Дата начала действия патента: 04.06.1998
(30) Приоритет: 04.06.1997 FR 9706858
(43) Дата публикации заявки: 10.09.2001
(46) Дата публикации: 10.12.2002
(56) Ссылки: SU 673183 A, 05.07.1979. EP 0750009 A1, 27.12.1996. FR 2747684 A, 24.10.1997.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 05.01.2000
(86) Заявка РСТ: FR 98/01142 (04.06.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 98/55542 (10.12.1998)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(71) Заявитель: РОДИА ШИМИ (FR)
(72) Изобретатель: ГАЙ Мишель (FR), ЭНРИО Франсуаз (FR)
(73) Патентообладатель: РОДИА ШИМИ (FR)
(74) Патентный поверенный: Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОСТАВЛЕННАЯ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЛИ МАГНИЯ И СВОБОДНЫХ β -ДИКЕТОНОВ И/ИЛИ β -ДИКЕТОНОВ В ФОРМЕ ХЕЛАТОВ, И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Изобретение относится к композиции, содержащей ацетилацетонат кальция или магния и, по меньшей мере, один β -дикетон в свободной форме и/или β -дикетон в форме хелата металла, с температурой плавления ниже или равной 200°C, при их весовом отношении от 1:10 до 10:1 и предпочтительно от 1:6 до 6:1 соответственно, а также ее получению и использованию в процессе формирования полимерной композиции, содержащей, по меньшей мере,

галогенированный полимер, с целью предупреждения возникновения неоднородностей, обусловленных присутствием в полимере ацетилацетоната кальция или магния. Использование композиции в процессе формирования полимерной композиции, содержащей галогенированный полимер, позволяет значительно улучшить однородность дисперсии ацетилацетоната кальция или магния, что улучшает диспергирование композиции. 2 с. и 6 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 194 058** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 K 5/07, C 08 L 27/06, C 08 J 3/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000100310/04, 04.06.1998
(24) Effective date for property rights: 04.06.1998
(30) Priority: 04.06.1997 FR 9706858
(43) Application published: 10.09.2001
(46) Date of publication: 10.12.2002
(85) Commencement of national phase: 05.01.2000
(86) PCT application:
FR 98/01142 (04.06.1998)
(87) PCT publication:
WO 98/55542 (10.12.1998)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj

(71) Applicant:
RODIA ShIMI (FR)
(72) Inventor: GAJ Mishel' (FR),
EhNRIO Fransuaz (FR)
(73) Proprietor:
RODIA ShIMI (FR)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **STABILIZING COMPOSITION FOR HALOGENATED POLYMERS BASED ON CALCIUM OR MAGNESIUM ACETYLACETONATE AND FREE BETA-DIKETONES AND/OR BETA-DIKETONES IN THE FORM OF CHELATES, AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:
FIELD: stabilization of polymers.
SUBSTANCE: invention, in particular, relates to composition containing calcium or magnesium acetylacetonate and at least one beta-diketone in free form and/or in metal chelate form with melting temperature below or equal to 200 C, weight ratio of components ranging from 1:10 to 10:1,

preferably from 1:6 to 6:1. Invention also provides method for preparing such composition and using it in a process of formation of polymer composition containing halogenated polymer. EFFECT: considerably improved homogeneity of calcium or magnesium acetylacetonate dispersion and thereby improved dispersing of composition. 8 cl, 2 ex

Предметом настоящего изобретения является композиция, содержащая ацетилацетонат кальция или магния и по меньшей мере один β-дикетон в свободной форме или в форме хелата металла.

Изобретение также относится к применению свободных β-дикетонов и/или β-дикетонов в форме их хелатов с металлами в качестве агентов, предназначенных для улучшения диспергирования ацетилацетоната кальция или магния в композициях галогенированных полимеров.

Ацетилацетонат кальция представляет собой один из хорошо известных термостабилизаторов для композиций, содержащих галогенированные полимеры и, более конкретно, поливинилхлорид.

Применение ацетилацетоната кальция описано, в частности, в патентной заявке DE 4134325, в которой он применяется в сочетании со свободными β-дикетонами, полиолами, алюмосиликатами, кальциевыми или цинковыми солями. Применение ацетилацетоната кальция составляет также предмет заявки на европейский патент EP 750009, в которой это соединение используется в сочетании со смесью неочищенных β-дикетонов, получаемых в результате конденсации сложного эфира с кетоном, в присутствии щелочного агента. Эти стабилизирующие смеси, содержащие ацетилацетонат кальция, используют путем непосредственного введения ингредиентов в полимерную композицию с целью ее стабилизации без предварительного смешивания ингредиентов.

Однако, если четко установлено, что композиции галогенированных полимеров могут быть эффективно стабилизированы в отношении температуры, это не означает, что использование стабилизированных таким образом полимеров не сопровождается рядом трудностей. Действительно, отмечалось, что присутствие названного выше хелата является причиной появления дефектов в формованном полимере. Если говорить конкретнее, в получаемых изделиях наблюдаются неоднородности в виде каверн, зерен или поверхностных пор.

Не имея намерения ограничиваться приведенным ниже объяснением, мы полагаем, что причиной названных дефектов в изготовленных изделиях является то, что ацетилацетонат кальция очень трудно диспергируется в полимерной композиции до однородного состояния. Действительно, в условиях формования композиций на основе галогенированных полимеров ацетилацетонат кальция не находится ни в растворенном, ни в расплавленном состоянии.

Подобную же трудность следует ожидать и в отношении ацетилацетоната магния.

Одной из целей настоящего изобретения является предложение решения проблем неоднородностей, возникающих в процессе использования композиций на основе галогенированных полимеров, стабилизированных ацетилацетонатом кальция или магния.

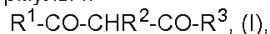
Совершенно неожиданным образом было обнаружено, что композиция, представляющая собой комбинацию ацетилацетоната кальция или магния с по меньшей мере одним β-дикетоном в

свободной форме или в форме хелата с металлом и подобранная таким образом, что температура плавления конечной композиции не превышает 200°C, позволяет решить описанные выше проблемы. Одним из первых следствий такого выбора композиции является то, что температура плавления композиции ниже температуры плавления ацетилацетоната кальция или магния, взятых по отдельности. Напомним, что температуры плавления ацетилацетоната кальция и магния составляют соответственно 250 и 270°C.

Указанное обстоятельство представляет определенное преимущество в том отношении, что в процессе использования полимерной композиции при температурах, которые обычно близки к 200°C, композиция по изобретению, т.е. композиция, содержащая ацетилацетонат кальция или магния и β-дикетон в свободной форме или в форме хелата, находится в расплавленном состоянии.

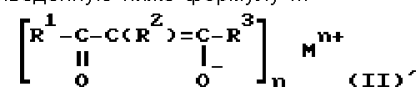
При этом, хотя ничто не давало оснований для такого предположения, использование в композициях галогенированных полимеров названной выше смеси, получаемой в процессе приготовления композиции, позволяет значительно улучшить однородность дисперсии ацетилацетоната кальция или магния, в результате чего были устранены дефекты, возникающие в процессе формования полимера.

Таким образом, первым предметом настоящего изобретения является композиция с температурой плавления ниже или равной 200°C, которая содержит ацетилацетонат кальция или магния и по меньшей мере один свободный β-дикетон формулы I:



в которой R¹ и R³, одинаковые или разные, обозначают замещенный или незамещенный нормальный или разветвленный C₁-C₃₀-углеводородный

радикал, а R² обозначает атом водорода или нормальный или разветвленный C₁-C₄-углеводородный радикал; и/или по меньшей мере один β-дикетон в форме хелата с кальцием, цинком, алюминием, магнием или лантаном, имеющий приведенную ниже формулу II:



в которой R¹, R² и R³ имеют те же значения, что и выше, Mⁿ⁺ обозначает по меньшей мере один из перечисленных выше металлов и n равно 2 или 3, при условии, что соединение II не является ацетилацетонатом кальция или магния, причем весовое отношение ацетилацетоната кальция или магния к β-дикетону в свободной форме или в форме хелата составляет от 1:10 до 10:1 и предпочтительно от 1:6 до 6:1.

Предметом изобретения является также способ получения названной выше композиции, состоящий во введении в контакт ацетилацетоната кальция или магния с β-дикетоном в свободной форме и/или в форме хелата в смесителе, обеспечивающем гомогенизацию соединений и, если необходимо, их размалывание.

Последним объектом изобретения

является композиция для использования при формировании состава, содержащего по меньшей мере один галогенированный полимер с целью устранения возникновения неоднородностей, обусловленных присутствием в полимере ацетилацетоната кальция или магния.

Другие характеристики и преимущества настоящего изобретения уточняются в приведенных ниже описании и примерах.

Как уже было сказано выше, композиция по изобретению содержит ацетилацетонат кальция или магния.

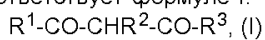
Ацетилацетонат, используемый и настоящем изобретении, имеет следующую формулу $[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]_2\text{M} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x имеет значения от 0 до 2 и M обозначает кальций или магний.

Ацетилацетонат кальция является хорошо известным соединением и может быть приобретен на рынке, например, под названием Rhodiastab X7®, поставляемый фирмой Rhodia Chimie.

В дальнейшем изложении будет упоминаться только ацетилацетонат кальция в предположении, что настоящее изобретение не ограничивается только этим ацетилацетонатом, но относится также и к ацетилацетонату магния или к комбинации обоих ацетилацетонатов.

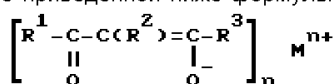
Согласно настоящему изобретению ацетилацетонат кальция комбинируется с по меньшей мере одним β -дикетоном, который может быть как в свободной форме, так и в форме хелата с металлом или в виде смеси обеих форм.

Свободная форма β -дикетона соответствует формуле I:



в которой R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают замещенный или незамещенный нормальный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -углеводородный радикал, а R^2 обозначает атом водорода или нормальный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_4$ -углеводородный радикал.

Если β -дикетон находится в форме хелата с металлом, он может быть представлен в виде приведенной ниже формулы II:



в которой M^{n+} обозначает по меньшей мере один из следующих металлов: кальций, цинк, алюминий, магний или лантан, n равен 2 или 3, R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают замещенный или незамещенный нормальный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -углеводородный радикал, а R^2 обозначает атом водорода или нормальный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_4$ -углеводородный радикал, при условии, что соединение II не является ацетилацетонатом кальция или магния.

Согласно более конкретному способу осуществления изобретения радикалы R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают нормальные или разветвленные алкил или алкенил с 1-24 атомами углерода; $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -арил, который может быть замещен по меньшей мере одним алкилом, и/или атомом галогена, и/или атомом кремния; или

циклоалифатический $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ -радикал, который может содержать двойные углерод-углеродные связи.

Радикалы R^1 и R^3 , одинаковые или разные, преимущественно обозначают нормальный или разветвленный $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -алкил; $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -арил, который может быть замещен по меньшей мере одним алкилом и/или атомом галогена; или циклоалифатический $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ -радикал, который может содержать двойные углерод-углеродные связи.

Согласно другому варианту радикалы R^1 и R^3 могут быть связаны между собой таким образом, что β -дикетонное соединение представляет собой цикл.

Определенные выше радикалы R^1 и R^3 могут быть модифицированы (замещены) наличием в алифатической цепи одной или нескольких групп формул: $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-$.

Радикал R^2 может быть либо атомом водорода, либо $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкилом, алифатическая цепь которого может быть прервана (замещена) одной или несколькими группами формул: $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-$.

R^2 является преимущественно атомом водорода.

Следует отметить, что если β -дикетон представлен в двух названных выше формах, радикалы R^1 , R^2 и R^3 в разных продуктах могут быть разными.

β -Дикетоны могут быть получены с помощью традиционных методов.

Например, они могут быть синтезированы с помощью реакции конденсации сложного эфира на кетоне в присутствии щелочного агента, например амида катиона, такого как натрий.

Названная реакция описана, в частности, в следующих публикациях: R. Hauser с соавт. "The acylation of ketones to form diketones". Organic Reactions, vol. VII, chapter 3, p.59-196, John Wiley, Ed. New York (1954); Wiedman с соавт., Comptes Rendues, 238 (1924), p.881-888; R. Levine с соавт., Am. Soc., 67 (1945), p.1510-1517; а также в европейском патенте EP 596809.

В качестве примеров β -дикетонов, пригодных для настоящего изобретения, можно, не ограничивая его объема, назвать октаноилбензоилметан, стеарилбензоилметан, пальмитилбензоилметан, лаурилбензоилметан, дибензоилметан или ацетилбензоилметан в индивидуальном состоянии или в виде смесей. Следует отметить, что могут быть использованы как очищенные, так и неочищенные продукты.

Что касается неочищенных продуктов, в частности, того, что касается их характеристики или способа их получения, можно воспользоваться ссылками на упомянутый выше патент.

В настоящем изобретении могут быть с успехом использованы следующие коммерческие продукты: Rhodiastab 50®, Rhodiastab X5®, Rhodiastab 83®, Rhodiastab X2®, поставляемые фирмой Rhodia Chimie.

Соединения в форме хелатов также являются известными продуктами и получить эти соединения можно реакцией соответствующего β -дикетона с солями названных выше металлов, такими, например,

как хлориды, сульфаты и нитраты, с оксидами или гидроксидами, с самими металлами, с карбонатами или алкоксидами. К сведению, упомянутые методы описаны в частности в работе "Metal p-diketonates and allied derivatives", R.C.Mehrota, R.Gaur, D.P.Gaur, опубликованной в 1978 г. издательством Academic Press.

Могут быть с успехом использованы хелаты октаноилбензоилметана, стеарилбензоилметана, пальмитилбензоилметана, лаурилбензоилметана, дибензоилметана, ацетилбензоилметана или также ацетилацетона (за исключением ацетилацетонатов кальция или магния) в индивидуальном состоянии или в виде смесей.

Особыми преимуществами обладают хелаты с цинком.

В предпочтительном варианте композиция по изобретению содержит β -дикетон в форме хелата, причем из хелатов особенно предпочтителен хелат с цинком.

Как уже было отмечено выше, температура плавления композиции по изобретению ниже или равна 200°C и предпочтительно ниже или равна 180°C.

Композицию по изобретению получают всеми традиционными способами. В предпочтительном варианте композицию по изобретению получают путем введения в контакт ацетилацетоната кальция с β -дикетоном в свободной форме и/или в форме хелата в смесителе, обеспечивающем гомогенизацию соединений и, если необходимо, их размалывание.

Обычно контакт реактивов осуществляют в высокоскоростном лопастном смесителе.

Обычно выбирают такую длительность контакта, которая достаточна для обеспечения физико-химических взаимодействий между разными составляющими композицию элементами. Например, длительность контакта может составлять от 10 мин до 1 часа.

Температура, при которой осуществляют контакт ацетилацетоната с β -дикетоном, варьирует от комнатной температуры (20°C) до 100°C. Следует заметить, что температура контакта зависит от природы β -дикетона и от формы, в которой он находится.

Чаще всего композицию получают в виде порошка.

Композицию по изобретению целесообразно использовать в качестве термостабилизатора в композициях галогенированных полимеров.

Более конкретно, такими полимерами являются хлорированные полимеры.

Изобретение особенно хорошо подходит для стабилизации полимерных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ).

Под поливинилхлоридом подразумевают композиции, в которых полимер является гомополимером винилхлорида. Гомополимер может быть химически модифицирован, например, путем хлорирования.

Композицией по изобретению могут быть стабилизированы также и многие сополимеры винилхлорида. Такими сополимерами, в частности, являются полимеры, получаемые сополимеризацией винилхлорида с мономерами, имеющими способную

участвовать в полимеризации этиленовую связь, такую, например, как в винилацетате, винилиденхлориде; в малеиновой и фумаровой кислотах и их эфирах; таких олефинах, как этилен, пропилен и гексен; акриловых и метакриловых эфирах; стироле; и простых виниловых эфирах, таких как винилдодециловый эфир.

Сополимеры, как правило, содержат по меньшей мере 50 и преимущественно не менее 80 вес.% винилхлоридных звеньев.

Поливинилхлорид индивидуально или в смеси с другими полимерами представляет собой хлорированный полимер, наиболее широко используемый в стабилизируемых композициях по изобретению.

В общем случае подходит любой тип поливинилхлорида вне зависимости от способа его получения. Таким образом, полимеры, получаемые, например, с использованием процессов в массе в суспензии и в эмульсии, могут быть стабилизированы с использованием композиции по изобретению вне зависимости от величины характеристической вязкости полимера.

Согласно изобретению композицию целесообразно использовать в таком количестве, чтобы содержание ацетилацетоната кальция или магния составляло от 0,01 до 5 и предпочтительно от 0,05 до 2 г на 100 г галогенированного полимера.

Вместе с тем, более предпочтительно использовать композицию в таком количестве, чтобы общее содержание β -дикетона в свободной форме и/или в форме хелата составляло от 0,05 до 1 г на 100 г галогенированного полимера.

Полимерные композиции на основе галогенированных полимеров могут содержать кроме описанной выше композиции обычные для полимерных композиций структурные элементы.

В частности, полимерные композиции на основе галогенированного полимера могут содержать по меньшей мере одно соединение, связывающее соляную кислоту.

Соединения, связывающие соляную кислоту, могут иметь органическую или минеральную природу и могут присутствовать как индивидуально, так и в смесях.

Из органических соединений, связывающих соляную кислоту, можно конкретно назвать соединения, содержащие щелочно-земельный металл или металл из групп IIB, IIA, IVB периодической классификации элементов (опубликованной в приложении к Bulletin de la Societe Chimique de France, 1, январь 1966).

Катионы преимущественно выбирают среди кальция, бария, магния, стронция, цинка, кадмия, олова, а также свинца.

Следует отметить, что предусмотрены также такие комбинации, как связывающая соляную кислоту смесь на основе кальция и цинка, бария и цинка, бария и кадмия, из которых первая комбинация является предпочтительной.

Из связывающих соляную кислоту соединений органической природы, содержащих по меньшей мере один из элементов групп IIB и IIA, можно более конкретно назвать соли органических кислот, таких как алифатические и ароматические

карбоновые кислоты или жирные кислоты, а также феноляты или ароматические алкоголяты.

Чаще всего используют, например, соли элементов IIA или IIB следующих кислот: малеиновая, уксусная, диуксусная, пропионовая, гексановая, 2-этилгексановая, декановая, ундекановая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, рицинолевая, бегеновая (докозановая), гидроксистеариновая, гидроксиундекановая, бензойная, фенилуксусная, п-трет-бутилбензойная и салициловая, а также феноляты, алкоголяты ряда нафтола или фенолов, замещенных одним или несколькими алкилами, например нонилфенолов.

С практической точки зрения или по экономическим соображениям из органических соединений с названными выше щелочно-земельными металлами предпочтение отдают пропионату щелочно-земельного металла, олеату щелочно-земельного металла, стеарату щелочно-земельного металла, лаурату щелочно-земельного металла, рицинолеату щелочно-земельного металла, докозаноату щелочно-земельного металла, бензоату щелочно-земельного металла, п-трет-бутилбензоату щелочно-земельного металла, салицилату щелочно-земельного металла, соли щелочно-земельного металла с моно-2-этилгексильным эфиром малеиновой кислоты, нонилфенолятам щелочно-земельного металла и нафтенату щелочно-земельного металла, а из названных выше органических соединений с кадмием пропионату кадмия, 2-этилгексаноату кадмия, лаурату кадмия, стеарату кадмия, салицилату кадмия, кадмиевой соли моно-2-этилгексильного эфира малеиновой кислоты, нонилфенолятам кадмия и нафтенату кадмия.

Что касается соединений органической природы, содержащих свинец, можно упомянуть, в частности, соединения, описанные в Encyclopedia of PVC, Leonard I. Nass, (1976), стр. 299-303.

К этим соединениям принадлежат самые различные соединения, из которых чаще всего используют следующие: двухосновный карбонат свинца, трехосновный сульфат свинца, четырехосновный сульфат свинца, двухосновный фосфит свинца, ортосиликат свинца, основной силикат свинца, соосажденные силикат и сульфат свинца, основной хлорсиликат свинца, соосажденные силикагель и ортосиликат свинца, двухосновный фталат свинца, нейтральный стеарат свинца, двухосновный стеарат свинца, четырехосновный фумарат свинца, двухосновный малеат свинца, 2-этилгексаноат свинца и лаурат свинца.

Что касается соединений на основе олова, можно, в частности, обратиться к работе Plastics additives handbook, Gachter/Muller (1985), стр. 204-210 или Encyclopedia of PVC, Leonard I. Nass, (1976), стр. 313-325.

В частности, такими соединениями являются карбоксилаты моно- или диалкилолова и меркаптиды моно- или диалкилолова.

Из этих соединений наиболее часто используют производные диметилолова, ди-н-бутилолова или ди-н-октилолова, такие,

например, как дилаурат дибутилолова, малеат дибутилолова, лаурат-малеат дибутилолова, соль бис-моно-С₄-С₈-алкилового эфира малеиновой кислоты с дибутилоловом, бис-лаурилмеркаптит дибутилолова, изооктил-S-S'-меркаптоацетат дибутилолова β-меркаптопропионат дибутилолова, полимерный малеат ди-н-октилолова, изооктилбис-S, S'-меркаптоацетат ди-н-октилолова и β-меркаптопропионат ди-н-октилолова. Подходящими являются также моноалкиловые производные названных выше соединений.

Из связывающих соляную кислоту соединений минеральной природы можно также назвать сульфаты и/или карбонаты алюминия и/или магния, в частности, относящихся к типу гидротальцита. Напомним, что соединения типа гидротальцита соответствуют следующей формуле:

$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$, в которой x

составляет от 0 (исключая 0) до 0,5, Aⁿ⁻ обозначает анион, такой, в частности, как карбонат, n составляет от 1 до 3 и m является положительным. Следует заметить, что продукты этого типа могут быть получены поверхностной обработкой органическими соединениями. Использование продукта типа гидротальцита, модифицированного цинком и возможно обработанного по поверхности органическим соединением, также не выходит за рамки настоящего изобретения. Из продуктов этого типа следует особо выделить Alcamizer® (поставляемый фирмой Kyowa).

Могут быть также использованы по существу аморфные соединения формулы $(MgO)_y, Al_2O_3, (CO_2)_x, (H_2O)_z$, в которой x, y и z удовлетворяют следующим неравенствам $0 < x \leq 0,7; 0 < y \leq 1,7; z \geq 3$. Эти соединения, в частности, описаны в патентной заявке EP 509864. Кроме того, в качестве соединений, связывающих соляную кислоту, подходят и называемые катоитами соединения минерального типа формул $Ca_2Al_2(OH)_{12}$ и $Ca_3Al_2(SiO)_4(OH)_{12}$.

Композиции на основе галогенированных полимеров могут также содержать диоксид титана. Последний преимущественно используется в форме рутила.

Гранулометрия диоксида титана, входящего в стабилизирующие композиции по изобретению, как правило, составляет от 0,1 до 0,5 мкм.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, используется диоксид титана в форме рутила, подвергнутого поверхностной обработке, преимущественно минеральной.

Из диоксидов титана, наиболее хорошо подходящих для осуществления настоящего изобретения, можно, не ограничивая объема изобретения, назвать диоксиды титана Rhoditan® RL18, Rhoditan® RL90, поставляемые фирмой Rhodia Chimie, диоксиды титана KRONOS 2081® и 2220®, поставляемые фирмой Kronos.

Композиции на основе галогенированных полимеров могут также содержать другие белые или окрашенные пигменты. Из окрашенных пигментов можно, в частности,

назвать сульфид церия.

Следует отметить, что количество вводимого в полимерную композицию пигмента варьирует в широких пределах и зависит, в частности, от окрашивающей способности пигмента и предполагаемой конечной окраски. Например, количество пигмента может составлять от 0,1 до 20 и преимущественно от 0,5 до 15 г на 100 г галогенированного полимера.

Полимерная композиция может, кроме того, содержать по меньшей мере один полиол, содержащий от 2 до 32 атомов углерода и 2-9 гидроксильных групп.

Из этих соединений могут быть названы C_3-C_{30} -диоли, такие как пропиленгликоль, бутандиол, гександиол, додекандиол, неопентилгликоль, полиолы, такие как триметилпропан, пентаэритрит, дипентаэритрит, трипентаэритрит, ксилит, маннит, сорбит, глицерин, смеси олигомеров глицерина со степенью полимеризации от 2 до 10.

Другое семейство полиолов, которые могут быть успешно использованы в изобретении, составляют частично ацелированные поливиниловые спирты.

Можно также использовать гидроксильные соединения, содержащие изоциануратные группы, индивидуально или в сочетании с названными выше полиолами, такие, например, как трис(2-гидроксиэтил)изоцианурат.

Количество используемого полиола обычно составляет от 0,05 до 5 г на 100 г полимера. Более предпочтительно его количество ниже 2 г на 100 г смолы.

Возможно введение в полимерную композицию соединений типа органических фосфитов, таких, например, как триалкил-, арил-, триарил-, диалкиларил- или диарилалкилфосфиты, у которых термин алкил означает углеводородные остатки одноатомных спиртов или полиолов с 8-22 атомами углерода, а термин арил означает ароматические остатки фенола или фенола, замещенного C_6-C_{12} -алкильными группами. Могут быть также использованы фосфиты кальция, такие, например, как соединения типа $Ca(HPO_3)_2 \cdot (H_2O)_x$, а также комплексы: фосфит-гидрокси-алюминий-кальций.

Содержание добавки этого типа обычно составляет от 0,1 до 2 г на 100 г смолы.

Полимерные композиции могут также содержать по меньшей мере один кристаллический синтетический алюмосиликат щелочного металла с содержанием воды от 13 до 25 мас.% и составом $0,7-1M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,3-2,4SiO_2$, где M обозначает щелочной металл, такой, в частности, как натрий. Подходящими, в частности, являются цеолиты типа NaA, такие, которые описаны в патенте US 4590233.

Содержание соединений этого типа обычно составляет от 0,1 до 5 г на 100 г смолы.

Полимерные композиции могут также содержать соединения типа эпоксидов. Эти соединения обычно выбирают из числа эпоксидированных полиглицеридов или эпоксидированных эфиров жирных кислот, таких как эпоксидированные масла льна, сои или эпоксидированный рыбий жир.

Количество соединений этого типа обычно

составляет от 0,5 до 10 г на 100 г смолы.

Полимерную композицию могут дополнить другие традиционные добавки в зависимости от предназначения полимерной композиции.

Как правило, полимерная композиция может содержать фенольные антиоксиданты, 5 против-УФ-лучевые агенты, такие как 2-гидроксibenзофеноны, 2-гидроксibenзотриазолы или стерически затрудненные амины, известные под названием Hals.

10 Содержание добавок этого типа обычно составляет от 0,05 до 3 г на 100 г смолы.

Если возникает необходимость, можно использовать облегчающие приготовление композиции смазывающие агенты, 15 выбираемые, в частности, из моностеаратов глицерина или пропиленгликоля, жирных кислот или их эфиров, монтанного воска, полиэтиленовых восков или их оксидных производных, парафинов, металлических мыл, функционализированных полиметилсилоксановых масел, таких, 20 например, как гамма-гидроксипропиленовые масла.

Количество смазки, входящей в композицию на основе галогенированного полимера, обычно составляет от 0,05 до 2 г 25 на 100 г смолы.

Полимерная композиция может также содержать пластификаторы из группы алкилфталатов, из которых наиболее часто используется ди(2-этилгексил)фталат. Очень 30 часто используются также эфиры двухосновных линейных C_6-C_{12} -кислот, эфиры тримеллитовой кислоты, а также эфиры фосфорной кислоты.

Количество добавляемого в полимерные композиции пластификатора варьирует в 35 широких пределах, в зависимости от того, является ли конечный полимер жестким или мягким. Конкретно это количество может составлять от 0 до 100 г на 100 г полимера.

Приготовление полимерных композиций может производиться с использованием 40 любого известного специалисту способа.

Различные ингредиенты могут вводиться в полимер либо по отдельности, либо после предварительного смешивания нескольких из 45 этих ингредиентов, как это, например, имеет место со стабилизирующей композицией по изобретению, вводимой отдельно или в присутствии смазывающего агента.

Традиционные способы введения ингредиентов отлично подходят для 50 получения полимерной композиции на основе ПВХ.

В частности, эту операцию можно производить в смесителе с системой работающих на повышенной скорости 55 лопастей и контрлопастей.

Температура, при которой вводят ингредиенты полимерной композиции, обычно 60 ниже 130°C.

После того как приготовлена смесь, композицию формуют с применением обычных для этих целей способов, таких как инжектирование, экструзия - выдувка, 65 экструзия, каландрирование или вращательная формовка.

Температура, при которой производится формование, обычно составляет от 150 до 220°C.

Предметом настоящего изобретения является также применение композиции по

изобретению в процессе формирования полимерной композиции, содержащей по меньшей мере один галогенированный полимер, с целью предупреждения возникновения неоднородностей, обусловленных присутствием в полимере ацетилацетоната кальция или магния.

Действительно, совершенно неожиданным образом было обнаружено, что введение в композицию галогенированного полимера экстенпорально полученной композиции по изобретению полностью устраняет проблему неоднородностей, в то время как в той же композиции галогенированного полимера, содержащей ацетилацетонат кальция и β -дикетон, внесенные по отдельности при получении полимерной композиции, названные проблемы, как правило, не устранялись.

Все, что указывалось выше относительно природы различных соединений, а также их содержания, остается в силе и не будет далее повторяться.

Ниже приведены конкретные примеры, не ограничивающие объема настоящего изобретения.

Пример 1

1) Приготовление смеси, содержащей ацетилацетонат кальция и цинка

В высокоскоростной лопастной смесительный аппарат загружают ацетилацетонат кальция (1 моль) и ацетилацетонат цинка (2 моль).

Смесь получают сухим способом из исходных порошков при температуре порядка 60°C.

Полученный продукт имеет вид порошка цвета от белого до кремового с температурой плавления 170 °C, измеренной в блоке Кофлера.

2) Применение смеси в композиции ПВХ, пигментированной углеродной сажей □

(а) Состав саженаполненной смеси, ч.:

ПВХ смола Lacovyl GV 13/10® (Solvay) - 100

Стеарат кальция - 0,25

Углеродная сажа - 0,25

Диоктилфталат - 29

Tinstab BM271® (Ackros Chemicals) - 0,2

Смазывающий агент - 0,5

Порошки перемешивают в смесителе Hobart® (типа Kenwood планетарный) в течение 30 мин.

После этого в течение 30 мин добавляют при перемешивании жидкие вещества при температуре 50°C.

Далее перемешивают в течение часа при 50°C.

(b) Каландрирование

Полученную выше саженаполненную смесь обрабатывают в валковом смесителе Troester®.

- со смесью, полученной выше в п. 1 (Е1 - в соответствии с изобретением) и параллельно

- с ацетилацетонатом кальция (Е2 - для сравнения).

Характеристики аппарата

Смеситель с двумя валками Troester® типа WNK 1 n° 1355.

Валки: диаметр 101 мм, длина 250 мм.

Валки вращаются со скоростью 29 об/мин.

Фрикционное отношение 1/1 (нулевой коэффициент трения).

Температура валков 175°C.

Порядок операций

Желатинизируют 100 г полученной в п. 1 саженаполненной смеси в валковом смесителе Troester®.

После 90 с каландрирования зазор между валками устанавливают равным 0,7 (толщина листа 1 мм), добавляют 2,5 г ацетилацетоната (в одном случае в виде образца Е1 и в другом случае в виде образца Е2).

Наконец, осуществляют "тонкую обработку" между валками с зазором 0,4.

После 210 с каландрирования извлекают лист толщиной 1 мм (зазор между валками 0,7) и охлаждают полученные пластины.

Каландрированные листы сравнивают визуально. Количество белых точек, появляющихся на черном фоне пластины, характеризует состояние дисперсии ацетилацетоната кальция.

На пластине, содержащей образец Е1 по изобретению, не отмечено видимых пор или агломератов, в то время как на пластине, содержащей образец сравнения Е2, они присутствуют. Эти наблюдения доказывают лучшее диспергирование композиции по изобретению в полимерной композиции.

Пример 2

Цель этого примера - получение смеси, содержащей ацетилацетонат кальция и дибензоилметанат цинка.

Проводят те же операции, что и в примере 1, за исключением того, что порошкообразную смесь получают из ацетилацетоната кальция (1 моль) и дибензоилметаната цинка (1 моль).

Температура плавления полученной при этом смеси составляет 183 °C (на блоке Кофлера).

Пример 3

Цель этого примера - получение смеси, содержащей ацетилацетонат кальция и смесь свободных β -дикетонов.

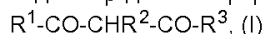
Проводят те же операции, что и в примере 1, за исключением того, что порошкообразную смесь получают из ацетилацетоната кальция (50 вес.ч.) и смеси стеарилбензоилметана и пальмитилбензоилметана с соотношением 70/30 (50 вес.ч.).

Температура плавления полученной при этом смеси ниже 180°C (на блоке Кофлера).

В этом примере могут быть использованы продукты типа Rhodiastab 50® и Rhodiastab®Х5.м

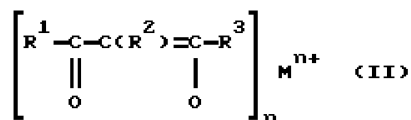
Формула изобретения:

1. Стабилизирующая композиция для галогенированных полимеров с температурой плавления ниже или равной 200 °C, содержащая ацетилацетонат кальция или магния и, по меньшей мере, один свободный β -дикетон формулы I



в которой R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают замещенный или незамещенный нормальный или разветвленный C_1-C_{30} - углеводородный радикал;

R^2 обозначает атом водорода или нормальный или разветвленный C_1-C_4 -углеводородный радикал, и/или, по меньшей мере, один β -дикетон в форме хелата с кальцием, цинком, алюминием, магнием или лантаном, имеющий формулу II



в которой R^1 , R^2 и R^3 имеют те же значения, что и выше;

M^{n+} обозначает, по меньшей мере, один из перечисленных выше металлов;

n равно 2 или 3,

при условии, что соединение II не является ацетилацетонатом кальция или магния, причем весовое отношение ацетилацетоната кальция или магния к β -дикетону в свободной форме или в форме хелата составляет от 1 : 10 до 10 : 1 и предпочтительно от 1 : 6 до 6 : 1.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что радикалы R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают нормальные или разветвленные алкил или алкенил с 1-24 атомами углерода; C_6 - C_{30} -арил, который может быть замещен, по меньшей мере, одним алкилом, и/или атомом галогена, и/или атомом кремния; или циклоалифатический C_3 - C_{14} -радикал, который может содержать двойные углерод-углеродные связи.

3. Композиция по п. 2, отличающаяся тем, что радикалы R^1 и R^3 , одинаковые или разные, обозначают нормальный или разветвленный C_1 - C_{18} -алкил; C_6 - C_{10} -арил, который может быть замещен, по меньшей мере, одним алкилом и/или атомом галогена; или циклоалифатический C_3 - C_{14} -радикал,

который может содержать двойные углерод-углеродные связи.

4. Композиция по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что β -дикетон находится в форме хелата.

5. Композиция по любому из пп. 1-4 для использования в процессе формования полимерной композиции, содержащей, по меньшей мере, галогенированный полимер, с целью предупреждения возникновения неоднородностей, обусловленных присутствием в полимере ацетилацетоната кальция или магния.

6. Композиция по п. 5, отличающаяся тем, что ее используют в таком количестве, при котором содержание ацетилацетоната кальция или магния составляет от 0,01 до 5 и предпочтительно от 0,05 до 2 г на 100 г галогенированного полимера.

7. Композиция по п. 5 или 6, отличающаяся тем, что ее используют в таком количестве, при котором общее содержание β -дикетона в свободной форме и/или в форме хелата составляет от 0,05 до 1 г на 100 г галогенированного полимера.

8. Способ получения композиции по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ацетилацетонат кальция или магния вводят в контакт с β -дикетоном в свободной форме и/или в форме хелата при температуре от 20 до 100 °C, предпочтительно от 50 до 100 °C, в смесителе, обеспечивающем гомогенизацию соединений и, если необходимо, их размалывание.

35

40

45

50

55

60