



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

Int.Cl.³

(11)

207 106

3(51)

C 08 K 5/16

C 08 K 5/56

C 08 L 27/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 K/ 2331 157

(22) 08.09.81

(45) 15.02.84

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) SCHAEFER, HARALD;RULEWICZ, GERHARD,DIPL.-CHEM.;KOCHMANN, WERNER,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;
REINHOLZ, SIEGFRIED;DD;
LANGE, ECKEHARD,DIPL.-CHEM.;STUETZER, ALFRED;ZWARG, WOLFGANG;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD ZOEBIGER STR.

(54) VERFAHREN ZUR STABILISIERUNG VON CHLORIERTEM POLYOLEFIN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung eines chlorierten Polyolefines, das sich in Lösung befindet. Die Stabilisierung erfolgt gegen den Einfluß von Wärme, Licht und Sauerstoff. Ziel ist es, die Qualität zu verbessern, insbesondere die Wärme- und Lichtstabilität zu erhöhen und die Gebrauchswerteigenschaften zu verbessern. Außerdem sollen die Herstellungskosten gesenkt und die Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden. Die Aufgabe besteht darin, die einzusetzende Stabilisatormenge zu verringern, eine ausreichend große Reststabilität zu erreichen und den Einsatz verschiedener Stabilisatoren zu ermöglichen. Als Lösung wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem der pulverförmige Stabilisator auf ein mit einem Haftvermittler versehenes Trägermaterial aufgetragen wird. Die aufgetragene Schichtdicke des Stabilisators soll mindestens 0,2mm betragen. Der Haftvermittler härtet bei Raum- oder erhöhter Temperatur aus und bindet dabei den Stabilisator. Nach Beendigung der Aushärtung wird das mit dem Stabilisator überzogene Trägermaterial dem in Lösung befindlichen chlorierten Polyolefin zugegeben.

233115 7

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 4. 9. 1981

2097

Verfahren zur Stabilisierung von
chloriertem Polyolefin

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von chloriertem Polyolefin, das durch Chlorierung in Lösung hergestellt wird und sich noch in Lösung befindet. Die Stabilisierung erfolgt gegen den Einfluß von erhöhten Temperaturen, Licht und Sauerstoff.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyolefine in Lösung, in Suspension oder im Wirbelbett zu chlorieren. Unter dem Einfluß von Wärme, Licht und Sauerstoff kommt es zu Abbaureaktionen, bei denen eine Abspaltung von Chlorwasser-

stoff erfolgt. In Verbindung mit oxydativen Vorgängen tritt eine Verfärbung und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften ein. Zur Verhinderung dieser Abbaureaktionen werden verschiedene Zusatzstoffe, wie z. B. die von der PVC-Stabilisierung bekannten metallhaltigen und metallfreien Verbindungen eingesetzt. Diese kommen entweder allein oder als Stabilisator-kombination zum Einsatz. Mit diesen für PVC gut geeigneten Stabilisatoren werden bei chlorierten Polyolefinen ungenügende Ergebnisse erzielt. Sogar bei hohen Zusatzmengen wird nur eine geringe oder keine stabilisierende Wirkung erreicht (DE-OS 1 544 998, DE-OS 1 544 604). Außerdem haben die bekannten metallhaltigen Stabilisatoren den Nachteil, daß sie häufig mit chlorierten Polyolefinen unverträglich sind (US-PS 3 347 820, DD-PS 114 270). Das führt zu einer Verschlechterung der Transparenz und der Oberflächenqualität der herzustellenden Artikel. Bei den bisher genannten bekannten Lösungen wird die erforderliche Stabilisatormenge dem bereits getrockneten, in pulveriger Form vorliegenden chlorierten Polyolefin zugemischt. Bei dieser Verfahrensweise ist eine homogene Mischung zwischen dem Stabilisator und dem Polymeren nicht möglich, so daß die gewünschte stabilisierende Wirkung nicht erreicht wird. Außerdem können bedingt durch die thermischen Belastungen der chlorierten Polyolefine während ihrer Herstellung, Aufbereitung und Verarbeitung die bereits genannten Abbauerscheinungen auftreten. Um überhaupt eine stabilisierende Wirkung zu erreichen, müssen große Mengen an Stabilisatoren zugesetzt werden, was sich äußerst nachteilig auf die Kosten auswirkt.

Ferner ist es bekannt, den Stabilisator in flüchtigen Lösungsmitteln zu lösen und diese Lösung dem pulverisierten chlorierten Polyäthylen zuzusetzen. Hiermit soll eine homogene Verteilung des Stabilisators in dem chlorierten Polyolefin erreicht werden. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die chlorierten Polyolefine während des Herstellungsprozesses nicht vor thermischen Schädigungen geschützt sind. Außerdem bereitet das Entfernen des Lösungsmittels erhebliche Schwierigkeiten.

Eine Stabilisierung des noch in Lösung befindlichen chlorierten Polyolefines konnte sich bisher in der Praxis noch nicht durchsetzen, da die in der Lösung vorhandenen Chlorwasserstoff-Restmengen die Wirkung des Stabilisators beträchtlich herabsetzen. Somit bleiben nur noch geringe Reststabilitäten vorhanden und bei nachfolgenden thermischen Belastungen treten die unerwünschten Abbauerscheinungen auf. Bisher ist lediglich ein Verfahren bekannt (DE-OS 1 694 076), bei dem in Lösung befindliche chlorierte Polyolefine stabilisiert werden. Nach diesem Verfahren werden den Lösungen der chlorierten Polyolefine, die bis maximal 1,0 Gew.-% Chlorwasserstoff enthalten können, Alkyl- oder Aryl-Zinn-IV-Salze in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-Teilen zugesetzt.

In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, daß diese Stabilisatormengen nicht ausreichen, sondern Stabilisatormengen von mindestens 2,0 Gew.-Teilen zugesetzt werden müssen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Wirkung dieser Stabilisatoren erst bei Temperaturen oberhalb von 100 °C eintritt. Somit ist das chlorierte Polyolefin in einem Temperaturbereich bis zu 100 °C unstabilisiert und es können thermische Schädigungen auftreten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Qualität der Lösungen von chlorierten Polyolefinen zu verbessern, insbesondere die Wärme- und Lichtstabilität zu erhöhen und die Gebrauchswerteigenschaften zu verbessern. Außerdem sollen die Herstellungskosten gesenkt und die Anwendungsmöglichkeiten erweitert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Stabilisierung eines chlorierten Polyolefines, das als Lösung vorliegt, zu entwickeln, das ohne nachteilige Auswirkungen auf die Stabilität gegenüber Wärme, Licht und Sauerstoff den Einsatz geringer Mengen an Stabilisatoren ermöglicht, das dem chlorierten Polyolefin in Gegenwart von Chlorwasserstoff-Restmengen eine noch ausreichend große Stabilität verleiht, bei dem keine schädigenden Nebenwirkungen durch den Stabilisator entstehen und das für verschiedene Stabilisatoren geeignet ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Stabilisator auf ein mit einem härtbaren, vorzugsweise flüssigen Haftvermittler versehenes Trägermaterial in einer Schichtdicke von mindestens 0,2 mm aufgetragen wird. Der Haftvermittler härtet bei Raum- oder erhöhter Temperatur aus und bindet dabei den Stabilisator. Nach Beendigung dieses Verfahrensschrittes wird das mit dem Stabilisator überzogene Trägermaterial dem in Lösung befindlichen chlorierten Polyolefin zugegeben.

Es ist auch möglich, den Stabilisator mit dem flüssigen Haftvermittler zu verrühren und eine Dispersion herzustellen, in die das Trägermaterial eingetaucht wird. Auf die mit der Dispersion aus Haftvermittler und Stabilisator benetzte Oberfläche des Trägermaterials wird nach zusätzlich pulverförmiger Stabilisator aufgetragen. Der nach dem Aushärten des Haftvermittlers noch auf der Oberfläche des Trägermaterials anhaftende Stabilisator wird mit einer alkoholischen Lösung, vorzugsweise einer Methanol-Lösung, abgewaschen. Das abgewaschene Trägermaterial wird anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Als Stabilisatoren werden feste, vorzugsweise pulverförmige, metallfreie oder metallhaltige Stabilisatoren einzeln oder in Kombination eingesetzt. Als metallfreie Stabilisatoren können stickstoffhaltige organische Verbindungen, wie z. B. Melamin, 2-Phenylindol, Aminocrotonsäureester, Diphenylharnstoff oder organische Phosphite, mehrwertige Alkohole, Antioxidantien und UV-Absorber zum Einsatz kommen. Als metallhaltige Stabilisatoren werden Bleiverbindungen, Metallseifen von Calcium, Zink, Barium und Cadmium, Organozinnverbindungen und Metalloxide eingesetzt.

Das Trägermaterial ist gegenüber dem chlorierten Polyolefin, dem Stabilisator und dem Haftvermittler chemisch indifferent. Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Körper aus Porzellan, Keramik, Glas und Metall.

Als Haftvermittler wird Epoxidharz, Polyurethanharz oder Aluminiumsilikat verwendet.

Als chlorierte Polyolefine werden chlorierte Polypropylene, chlorierte Polyäthylene, chlorierte Äthylen-Propylen-Copolymerisate und chlorierte Äthylen-Propylen-Dien-Copolymerisate eingesetzt.

Diese haben einen Chlorwert, der in einem Bereich von 1 bis 70 Gew.-Teilen liegt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß der auf ein Trägermaterial aufgebrachte Stabilisator eine sehr gute stabilisierende Wirkung bei dem in Lösung vorliegenden chlorierten Polyolefin erreicht. Diese bleibt während der Herstellung, der Verarbeitung und Anwendung des chlorierten Polyolefines erhalten.

Der Stabilisatorverbrauch kann durch das erfindungsgemäße Verfahren erheblich gesenkt werden. Im Vergleich mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik, bei denen der Stabilisator in gelöster oder pulverisierter Form dem chlorierten Polyolefin zugegeben wird, konnte der Stabilisatorverbrauch um das Zehn- bis Tausendfache gesenkt werden, wobei sogar eine größere stabilisierende Wirkung eingetreten ist. Es können auch solche Stabilisatoren eingesetzt werden, mit denen nach den bekannten Verfahren keine ausreichende Stabilisierung erzielt wurde bzw. schädigende Nebenwirkungen eintraten, welche den Einsatz dieser Stabilisatoren ausschlossen.

Ein weiterer Vorteil ist, daß das mit dem Stabilisator versehene Trägermaterial in einem breiten Temperaturbereich von ca. 20 °C bis ca. 200 °C wirksam ist. Damit wird hinsichtlich der stabilisierenden Wirkung der gesamte Temperaturbereich des chlorierten Polyolefines während der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung erfaßt. Trotz der in der Lösung des chlorierten Polyolefines vorhandenen Chlorwasserstoff-Restmengen wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine ausreichend hohe Reststabilität erreicht, so daß bei der nachfolgenden Verarbeitung und Anwendung keine Verschlechterung der mechanischen und optischen Eigenschaften eintritt.

Bei der Verwendung von metallhaltigen Stabilisatoren konnten nach dem neuen Verfahren keine schädigenden Nebenwirkungen festgestellt werden.

Die Wahl des Stabilisators oder der Stabilisatorkombination richtet sich nach dem vorgesehenen Anwendungsgebiet des herzustellenden Artikels.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an mehreren Beispielen erläutert werden. Das erfindungsgemäße Verfahren läuft wie folgt ab:

Das Trägermaterial, ein Körper aus Porzellan, Glas, Keramik oder Metall wird mit einem härtbaren flüssigen Haftvermittler, z. B. einem Epoxidharz, Polyurethanharz oder Aluminiumsilikat, überzogen. Auf diesen Haftvermittler wird der in fester, vorzugsweise pulveriger Form vorliegende Stabilisator aufgetragen.

Es ist auch möglich, den festen Stabilisator bzw. eine homogene Mischung einer Stabilisatorkombination mit dem flüssigen Haftvermittler zu verrühren und eine Dispersion herzustellen. Dabei werden die gleichen Mengenanteile an Stabilisator und Haftvermittler verwendet. So wird z.B. eine Dispersion aus 10 g Stabilisator und 10 g flüssigen Haftvermittler hergestellt. In diese Dispersion wird das chemisch indifferente Trägermaterial, ein Hohlzylinder aus Porzellan mit einer äußeren Mantelfläche von ca. 115 mm^2 getaucht. Es ist vorteilhaft, wenn das Trägermaterial eine große Oberfläche aufweist. Auf die mit der Dispersion benetzte Oberfläche des Trägermaterials wird nochmals pulveriger Stabilisator aufgetragen, so daß die Schichtdicke des Stabilisators mindestens 0,2 mm beträgt.

Die gesamte äußere Mantelfläche des Trägermaterials ist nun mit einer ausreichend dicken Stabilisatorschicht bedeckt.

Das mit dem Stabilisator überzogene Trägermaterial wird bei einer Temperatur von 50 °C im Trockenschrank bis zur vollständigen Aushärtung des Haftvermittlers getrocknet, so daß der Haftvermittler den Stabilisator bindet.

Der noch lose an der Oberfläche des Trägermaterials anhaftende Stabilisator wird mit einer alkoholischen Lösung, z.B. Methanol, abgewaschen und das Trägermaterial wird bei Raumtemperatur getrocknet.

Von diesem mit dem Stabilisator überzogenen Trägermaterial werden mehrere Proben hergestellt und verschiedenen Polymerlösungen (A, B und C) zur Stabilisierung zugegeben. Die Zusammensetzung der Polymerlösungen ist folgende:

Polymerlösung A:

Das lösungschlorierte Polyäthylen wird durch Chlorieren einer Polyäthylenmischung aus 40 % Hochdruckpolyäthylen mit einem mittleren Molekulargewicht von 23 000 und 60 % Hochdruckpolyäthylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht von 4 500 in Tetrachlorkohlenstoff auf einen Chlorgehalt von 63,5 % hergestellt. Anschließend erfolgt noch eine Umdestillation zu einer xylolischen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 32 %.

Polymerlösung B:

Das lösungschlorierte Polyäthylen wird durch Chlorieren eines Niederdruckpolyäthylens mit einem mittleren Molekulargewicht von 180 000 in Tetrachlorkohlenstoff auf einen Chlorgehalt von 37 % hergestellt. Anschließend erfolgt noch eine Umdestillation zu einer xylolischen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 32 %.

Polymerlösung C:

Das lösungschlorierte Polypropylen wird durch Chlorieren eines isotaktischen Polypropylenwachses mit einem mittleren Molekulargewicht von 25 000 in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Chlorwert von 62 % hergestellt. Anschließend erfolgt eine Umdestillation zu einer xylolischen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 32 %.

Die Proben des mit dem Stabilisator überzogenen Trägermaterials werden den Polymerlösungen A, B und C zugegeben, wobei in jeweils 25 g der Polymerlösung zwei Proben des mit dem Stabilisator überzogenen Trägermaterials gegeben werden. Außerdem werden bei den einzelnen Versuchen verschiedene Stabilisatoren und verschiedene Haftvermittler eingesetzt. Zur Überprüfung der erreichten stabilisierenden Wirkung erfolgt anschließend eine thermische Belastung dieser Lösungen in einem Thermostat bei einer Ölbadtemperatur von 130 °C.

Der erreichte Grad der Stabilisierung wird nach folgenden Methoden gemessen:

1. Bestimmung des Grades der Verfärbung

Der Grad der Verfärbung der Polymerlösung wird visuell beurteilt und nach folgender Tabelle bewertet:

- 1 = schwach gelb (Anfangsfarbe)
- 2 = gelblich
- 3 = gelb
- 4 = intensiv gelb
- 5 = gelbbraun
- 6 = hellbraun
- 7 = braun
- 8 = dunkelbraun
- 9 = schwarz

2. Bestimmung der Chlorwasserstoff-Abspaltung

Die Chlorwasserstoff-Abspaltung wird in Abänderung der TGL 28 475/02 im Ölbad bei einer Öltemperatur von 100 °C gemessen. Dazu werden 5 g der zu prüfenden thermisch beanspruchten Polymerlösung in einem 100 ml-Erlenmeyerkolben eingewogen und das Lösungsmittel im Trockenschrank bei einer Temperatur von 60 °C abgedampft. Danach wird der Erlenmeyerkolben mit dem Rückstand in das auf 100 °C geheizte Ölbad eingebracht und die Zeit bis zur Trübung der Silbernitratlösung gemessen.

Beispiel 1

Stabilisatorkombination: 50 Gew.-Teile basisches
Bleisulfat

50 Gew.-Teile basisches
Bleiphosphit

Haftvermittler: Polyurethanharz

Polymerlösung: A

Zeitdauer der therm.

Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
-------------------	---	---	---	----	----	----	----

Verfärbung:	1	1	1	2	2	2	3
-------------	---	---	---	---	---	---	---

Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	40
--------------------------	----	--	--	--	----	----	----

Beispiel 2

Stabilisatorkombination: 80 Gew.-Teile Melamin

20 Gew.-Teile Magnesiumoxid

Polymerlösung: A

Haftvermittler: Polyurethanharz

Zeitdauer der therm.

Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
-------------------	---	---	---	----	----	----	----

Verfärbung:	1	1	1	1	2	2	3
-------------	---	---	---	---	---	---	---

Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	42
--------------------------	----	--	--	--	----	----	----

Beispiel 3

Stabilisator:	Aminocrotonsäureester						
Haftvermittler:	Polyurethanharz						
Polymerlösung:	A						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	1	4	6	9			
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	49

Beispiel 4

Stabilisatorkombination:	50 Gew.-Teile basisches Bleisulfat 50 Gew.-Teile basisches Bleiphosphat						
Haftvermittler:	Natrium-Aluminiumsilikat (Wasserglas)						
Polymerlösung:	A						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	1	1	1	2	2	2	3
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	39

Beispiel 5

Stabilisatorkombination:	50 Gew.-Teile basisches Blei- sulfat 50 Gew.-Teile basisches Blei- phosphit						
Haftvermittler:	Korobonharz						
Polymerlösung:	A						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	1	1	1	2	2	2	3
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	42

Beispiel 6

Stabilisatorkombination: 50 Gew.-Teile basisches Blei-
sulfat
50 Gew.-Teile basisches Blei-
phosphit
Haftvermittler: Epoxidharz
Polymerlösung: A
Zeitdauer der therm.
Beanspruchung (h) 0 3 6 12 24 48 72
Verfärbung: 1 1 1 2 2 2 3
Meixner-Stabilität (min) 60 60 60 39

Beispiel 7

Stabilisatorkombination: 50 Gew.-Teile basisches Blei-
sulfat
50 Gew.-Teile basisches Blei-
phosphit
Haftvermittler: Polyurethanharz
Polymerlösung: B
Zeitdauer der therm.
Beanspruchung (h) 0 3 6 12 24 48 72
Verfärbung: 1 2 3 3 3 3 3
Meixner-Stabilität (min) 60 60 60 60

Beispiel 8

Stabilisatorkombination: 50 Gew.-Teile basisches Blei-
sulfat
50 Gew.-Teile basisches Blei-
phosphit
Haftvermittler: Polyurethanharz
Polymerlösung: C
Zeitdauer der therm.
Beanspruchung (h) 0 3 6 12 24 48 72
Verfärbung: 2 4 7 9
Meixner-Stabilität (min) 60 60 60 60

Beispiel 9

Vergleichsbeispiel

Polymerlösung	A ohne Stabilisator						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung	1	3	4	8	9		
Meixner-Stabilität (min)	40				21	7	5

Beispiel 10

Vergleichsbeispiel

Polymerlösung:	B ohne Stabilisator						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	1	2	3	3	3	5	6
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	60

Beispiel 11

Vergleichsbeispiel

Polymerlösung:	C ohne Stabilisator						
Zeitdauer der therm.							
Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	2	5	9				
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	60

Beispiel 12

Vergleichsbeispiel

2,0 Gew.-Teile einer pulverförmigen Stabilisatorkombination, die aus gleichen Teilen eines dreibasischen Bleisulfats und eines zweibasischen Bleiphosphits bestand, wird der Polymerlösung A direkt zugemischt, wobei sich die Stabilisatormenge auf den Feststoffgehalt der Polymerlösung bezog. Nach Zugabe der Stabilisatorkombination entsteht eine Trübung der Polymerlösung und die Stabilisatoren setzen sich nach kurzer Zeit ab, so daß eine homogene Verteilung nicht erreicht wird. Es werden folgende Werte bestimmt:

Zeitdauer der therm.

Beanspruchung (h)	0	3	6	12	24	48	72
Verfärbung:	1	1	3	3	3	4	5
Meixner-Stabilität (min)	60				60	60	36

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß stabilisierten chlorierten Polyolefine gegenüber den chlorierten Polyolefinen, die nach bekannter Weise durch direkte Stabilisatorzugabe stabilisiert wurden, eine verbesserte Thermostabilität hinsichtlich Chlorwasserstoff-Abspaltung und Farbbeständigkeit aufweisen, obwohl der Stabilisatorverbrauch wesentlich verringert ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Stabilisierung eines chlorierten Polyolefines, bei dem das chlorierte Polyolefin als Lösung vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator auf ein mit einem härtbaren, vorzugsweise flüssigen Haftvermittler versehenes Trägermaterial oder der Stabilisator mit dem Haftvermittler gemeinsam auf das Trägermaterial in einer Schichtdicke von mindestens 0,2 mm aufgetragen, der Haftvermittler bei Raum- oder erhöhter Temperatur ausgehärtet und dabei der Stabilisator gebunden und das mit dem Stabilisator überzogene Trägermaterial dem in Lösung befindlichen chlorierten Polyolefin zugegeben wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator mit dem flüssigen Haftvermittler verrührt und eine Dispersion hergestellt wird, in die das Trägermaterial eingetaucht wird.

3. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf die mit der Dispersion aus Haftvermittler und Stabilisator benetzte Oberfläche des Trägermaterials pulverförmiger Stabilisator aufgetragen wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nach dem Aushärten des Haftvermittlers noch auf der Oberfläche des Trägermaterials anhaftende Stabilisator mit einer alkoholischen Lösung, vorzugsweise einer methanolischen Lösung, abgewaschen wird.
5. Verfahren nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß das abgewaschene Trägermaterial bei Raumtemperatur getrocknet wird.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisatoren feste, vorzugsweise pulverförmige, metallfreie oder metallhaltige Stabilisatoren einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß als metallfreie Stabilisatoren stickstoffhaltige organische Verbindungen, wie z. B. Melamin, 2-Phenylinolol, Aminocrotonsäureester, Diphenylharnstoff oder Epoxiverbindungen, organische Phosphite, mehrwertige Alkohole, Antioxidantien und UV-Absorber eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß als metallhaltige Stabilisatoren Bleiverbindungen, Metallseifen von Calcium, Zink, Barium und Cadmium, Organozinnverbindungen und Metalloxide eingesetzt werden.

9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial gegenüber den chlorierten Polyolefin, dem Stabilisator und dem Haftvermittler chemisch indifferent ist und vorzugsweise aus Porzellan, Keramik, Glas oder Metall besteht.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Haftvermittler Epoxidharz, Polyurethanharz oder Aluminiumsilikat eingesetzt wird.
11. Verfahren nach den Punkten 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als chlorierte Polyolefine chlorierte Polypropylene, chlorierte Polyäthylene, chlorierte Äthylen-Propylen-Copolymerisate und chlorierte Äthylen-Propylen-Dien-Copolymerisate eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Punkt 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Chlorwert der chlorierten Polyolefine in einem Bereich von 1 bis 70 Gew.-Teilen liegt.