



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **310662**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 L 27/06, C 08 K 5/57, 3/20

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19962009	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.05.15	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1996.05.15	(30) Prioritet	1995.05.17, CH, 1458/95
(41) Alm. tilgj.	1996.11.18		
(45) Meddelt dato	2001.08.06		
(71) Patenthaver	Crompton Vinyl Additives GmbH, Chemiestrasse 22, D-68623 Lampertheim, DE		
(72) Oppfinner	Johannes Kaufhold, Lindenfels, DE		
	Hans-Jürgen Sander, Lorsch, DE		
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Stabiliserte CPVC (klorert PVC) sammensetninger, fremgangsmåte for stabilisering og anvendelse derav**

(56) **Anførte publikasjoner** US 5030676, NO A 944829

(57) **Sammendrag** **Det er beskrevet klorert PVC (CPVC) som ved tilsats av en kombinasjon av organotinnforbindelser og alkali- og jordalkalimetalloksyder hhv. -hydroksyder stabiliseres mot belastninger forårsaket av varme og friksjon.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører sammensetninger inneholdende klorert PVC og en stabilisatorkombinasjon, samt anvendelse av stabilisatorkombinasjonen og en fremgangsmåte for stabilisering av klorert PVC.

5

Organotinnforbindelser har lenge vært kjent som stabilisatorer for PVC (se f.eks. US 4,743,640, spaltene 4 til 6 og US 4,839,409, spaltene 4 til 9) og anvendes f.eks. også ved sprøyttestøpebearbeidelse av klorert polyvinylklorid (CPVC) (G.T. Dalal, J. Vinyl. Techn. 7, 36 (1985); US 4,347,205; WO 90 03 999; US 4,331,775; US 4,345,040). Ved denne fremgangsmåten kan materialet belastes på to måter: for det ene ved skjærkrefter (fikativt) og for det andre ved høye temperaturer. I begge tilfeller øker belastningen ved lengre oppholdstider i bearbeidelsesinnretningen. For slike betingelser søker man stadig etter virksomme stabilisatorkombinasjoner, som gir en størst mulig beskyttelse mot nedbrytning ved termiske og frikative belastninger.

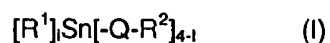
20 Fra US 5,030,676 er det kjent å anvende titandioksid og magnesiumoksid til UV-stabilisering av PVC.

Overraskende bevirker en kombinasjon av organotinnstabilisatorer med oksyder eller hydroksyder av alkali- eller jordalkalimetaller en tydelig forbedring av den termiske og mekaniske belastbarheten ved bearbeidelsen av CPVC.

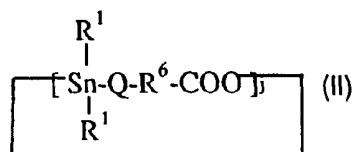
Oppfinnelsen vedrører følgelig en sammensetning inneholdende klorert PVC (CPVC) og som stabilisatorkombinasjon

30

A) minst en organotinnforbindelse av en av formelene I til VII

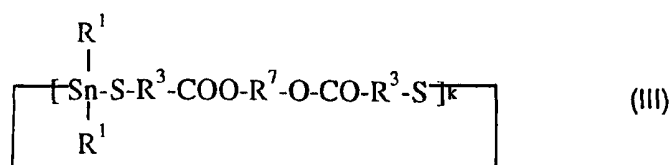


35

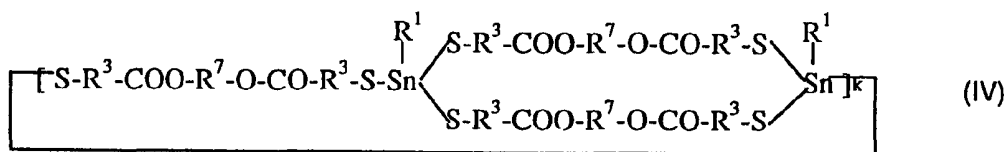


5

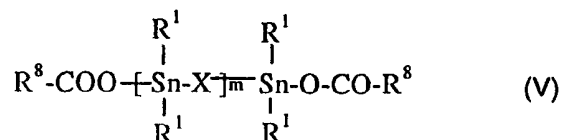
10



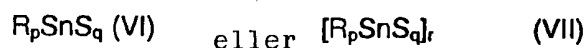
15



20



25



hvor i

30 R og R¹ uafhængig af hverandre betyr C₁-C₁₂-alkyl eller C₃-C₁₁-alkoksykarbonyletyl,

Q har betydningen -S- eller -O-CO- og

R² er, når Q står for -S-, C₈-C₁₈-alkyl eller en rest -R³-COO-R⁴ eller -R³-O-CO-R⁴,

35 R² er, når Q står for -O-CO-, C₁-C₁₈-alkyl, C₂-C₁₈-alkenyl, fenyl, med C₁-C₄-alkylsubstituert fenyl, eller en rest-CH=CH-COO-R⁵,

R³ betyr metylen, etylen eller o-fenylen,

R^4 betyr C_5-C_{18} -alkyl,

R^5 betyr C_1-C_{18} -alkyl, C_5-C_7 -cykloalkyl eller benzyl,

R^6 betyr, når Q står for -S-, metylen, etylen eller o-fenylen,

5 R_6 betyr, når Q står for -O-CO-, C_1-C_8 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe -CH=CH-,

R^7 betyr C_2-C_4 -alkylen eller med -O- avbrutt C_4-C_8 -alkylen,

R_8 er C_1-C_{18} -alkyl, C_2-C_{18} -alkenyl, fenyl, med C_1-C_4 -alkylsubstituert fenyl, eller en rest -CH=CH-COO- R^5 ,

10 X har uavhengig av hverandre betydningen -O- eller -O-CO- R^9 -COO-,

R^9 betyr C_1-C_8 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe -CH=CH-,

p er 1 eller 2, q er $(4-p)/2$ og $r > 1$,

i er tallet 1 eller 2, j er et tall fra området 1 til 6, k er

15 et tall fra området 1 til 3 og m er et tall fra området 1 til 4, og

B) minst en forbindelse valgt blant NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ og CaO.

20 R, R^1 , R^2 , R^4 , R^5 og R^8 som alkyl er innenfor rammen av de angitte definisjonene f.eks. metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, heksyl, heptyl, oktyl, isooktyl, 2-etylheksyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, heksadecyl, heptadecyl
25 eller oktadecyl.

Isooktyl betyr alkylrestene av den fra oksoprosessen stammende blandingen av primære forgrenede alkoholer $R'CH_2OH$, hvorved R' er en forgrenet heptylgruppe (Merck Index 10.
30 utgave, 5041).

R som alkyl betyr fortrinnsvis n- og iso-alkylrester, spesielt foretrukket metyl, etyl og n-butyl.

35 R^1 har som alkyl fortrinnsvis betydningen av metyl, butyl eller oktyl.

R og R¹ som C₃-C₁₁-alkoksykarbonyletyl betyr C₁-C₈-alkyl-O-CO-CH₂-CH₂-.

R² og R⁸ som C₂-C₁₈-alkenyl betyr f.eks. etenyl (vinyl),
 5 propenyl, isopropenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-penta-2,4-dienyl, 3-metyl-but-2-enyl, n-okt-2-enyl, n-dodec-2-enyl, iso-dodecenyl, n-heptadec-8-enyl, n-oktadec-2-enyl, n-oktadec-4-enyl.

10 Betydningen av R² og R⁸ som med C₁-C₄-alkylsubstituert fenyl omfatter eksempelvis metylfenyl, dimetylfenyl, trimetylfenyl, etylfenyl, dietylfenyl, isopropylfenyl eller tert-butyلفenyl.

15 R², R⁶, R⁸ og R⁹ som -CH=CH-COO-R⁵ hhv. -CH=CH- avledes fra maleinsyre eller fumarsyre, fortrinnsvis fra maleinsyre.

R⁵ som C₅-C₇-cykloalkyl er cyklopentyl, cykloheksyl eller cykloheptyl, fortrinnsvis cyklopentyl eller cykloheksyl, fremforalt cykloheksyl.

20 R⁶ og R⁷ som alkylen betyr en toverdlig alkylrest; innenfor rammen av de angitte kjedelengdene er R⁶ og R⁷ f.eks. metylen, etylen, -CH(CH₃)-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -CH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₄-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, foretrukket er rettkjedede rester.

R⁷ betyr som med -O- avbrutt C₄-C₈-alkylen eksempelvis (CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₄- eller
 30 -(CH₂)₄-O-(CH₂)₄-, spesielt -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-. Enheten (O-CH₂-CH₂) kan også være tilstede flere ganger. Eksempler på slike rester er (CH₂)₂-(O-CH₂CH₂-)₂- og -(CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₃.

Indeksen er åpen oppad, fordi det ved sulfidene kan dreie seg amorfe, koordinativt tverrbundne gitterstrukturer. Man kan
 35 også som i formel VI gi avkall på angivelsen av dette saksforholdet. Formelene VI og VII er følgelig idet vesent-

lige utvekselbare. Eksempelvis strukturer på sulfidene finnes nedenfor under "typiske sulfider".

5 Klorert PVC (post-klorert polyvinylklorid), CPVC, oppnår man ved etterfølgende klorering av PVC. Klorinnholdet ligger etter kloreringen over det for PVC vanlige på ca. 57%; det kan utgjøre inntil 74% og ligger vanligvis ved 63 til 69% [Se i denne forbindelse G.T. Dalal, J. Vinyl. Techn. 7, 36 (1985)].

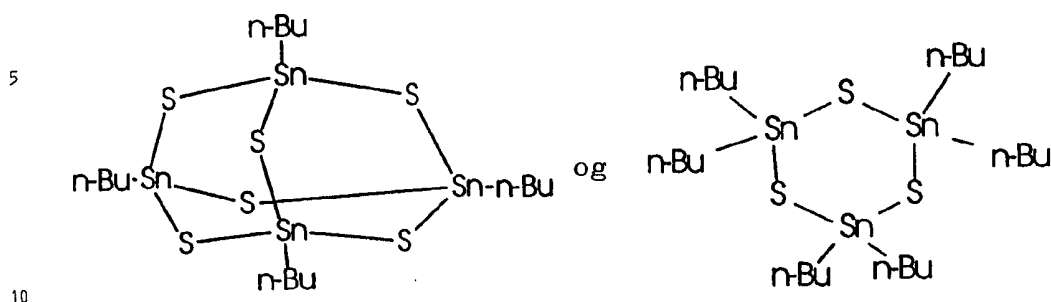
10 PVC kan etterkloreres på forskjellige måter, eksempelvis i suspensjon under UV lys (US 4,345,040; US 2,996,489; US 3,100,762). Man anvender derved fortrinnsvis PVC i grov granulert form, og det kan dreie seg om høy- eller lavere-
15 molekylært PVC, hvorved høymolekylært PVC fortrinnsvis anvendes.

CPVC anvendes eksempelvis for rør, ledninger, beholdere, materialer, armaturer, elektriske komponenter, bildeler og
20 andre stive artikler. Spesielt egnet er det for anvendelser hvorved det samtidig hersker høye trykk og temperaturer. Anvendelsesområder er f.eks. anleggsbygging, varmtvannssystemer, filteranlegg og takrenner.

25 Organotinnforbindelsene med formelene I til VII er kjente (se de innledningsvis nevnte referansene samt US 5,021,491 og de der omtalte: US 2,731,482, US 2,731,484, US 2,713,585, -US 2,648,650, US 3,507,827). Spesielt kan det dreie seg om karboksylater, merkaptider og sulfider.

30 Typiske merkaptider er: metyltinntris(alkyltioglykolat) eller -tris(alkyltiopropionat), n-butyttinn-tris(alkyltioglykolat), n-butoksykarbonyletyltinn-tris(alkyltioglykolat), dimetyl-tinn-bis(alkyltioglykolat) eller -bis(alkyltiopropionat); di-
35 n-butyttinn-bis(alkyltioglykolat) eller -(alkyltiopropionat); bis-(n-butoksykarbonyletyl)tinn-tris(alkyltioglykolat, samt n-oktyltinn-tris(isooktyltioglykolat).

Typiske sulfider er slike av formelene VI og VII, f.eks.



Typiske karboksylater er di-n-butyltinn-bis(metylmaleat), di-n-butyltinn-bis(butylmaleat) og polymert di-n-butyltinn-maleat.

15

Fortrinnsvis betyr i forbindelsene med formelene I til IV:

- R^1 C_1 - C_{12} -alkyl,
 R^2 betyr, når Q står for -S-, C_8 - C_{18} -alkyl eller en rest $-R^3$ -
 20 $COO-R^4$,
 R^2 betyr, når Q står for -O-CO-, C_7 - C_{18} -alkyl, C_8 - C_{18} -alkenyl, fenyl eller en rest $-CH=CH-COO-R^5$,
 R^3 betyr metylen, etylen eller o-fenylen;
 R^4 betyr C_5 - C_{18} -alkyl,
 25 R^5 betyr C_1 - C_{18} -alkyl eller C_5 - C_7 -cykloalkyl,
 R^6 betyr, når Q står for -S-, metylen, etylen eller o-fenylen,
 R^6 betyr, når Q står for -O-CO-, C_1 - C_4 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe $-CH=CH-$,
 30 R^7 betyr C_2 - C_4 -alkylen eller med -O- avbrutt C_4 - C_8 -alkylen,
 i betyr tallet 1 eller 2, j betyr et tall fra området 1 til 6 og k et tall fra området 1 til 3.

35

Spesielt foretrukket betyr i forbindelsene med formelene I til IV:

R^1 C_3 - C_9 -alkyl,

R^2 betyr, når Q står for -S-, en rest $-R^3-COO-R^4$,

R^2 betyr, når Q står for -O-CO-, C_7-C_{11} -alkyl eller en rest-
 $CH=CH-COO-R^5$,

R^3 betyr metylen eller etylen,

5 R^4 betyr C_8-C_{12} -alkyl,

R^5 betyr C_1-C_{18} -alkyl eller cykloheksyl,

R^6 betyr, når Q står for -S-, metylen eller etylen,

R^6 betyr, når Q står for -O-CO-, en gruppe -CH=CH-,

10 R^7 betyr $-C_2H_4-$, og i betyr tallet 1 eller 2, j er et tall
 fra området 1 til 6 og k er et tall fra området 1 til 3.

Substituentene på de nevnte grupperingene -CH=CH- er spesielt
 foretrukket cis-stående (Z-konfigurerte) og avledes i
 forbindelsene fra maleinsyre.

15

Helt spesielt foretrukket er sammensetninger som inneholder
 som forbindelse(r) av komponent A) slike med formel I
 og/eller III, hvor R^1 betyr butyl eller oktyl, R^3 betyr $-CH_2-$
 , R^7 betyr $-C_2H_4-$ og i tilfelle Q = S, står R^2 for $-CH_2-COO-$
 20 R^4 , R^4 er C_8-C_{12} -alkyl, samt i tilfelle Q = O-CO står R^2 for
 $-CH=CH-COO-R^5$ og R^5 står for C_1-C_{18} -alkyl.

Komponentene A) er i CPVC fortrinnsvis tilstede i et omfang
 på 0,5 til 5, spesielt 1,5 til 2,5 vekt-%, komponent B)
 25 fortrinnsvis i et omfang på 0,1 til 4, spesielt 0,5 til 1,5
 vekt-%.

Sammensetningene ifølge oppfinnelsen inneholder som komponent
 A) fortrinnsvis en blanding av forbindelser. Sammensetninger,
 30 som kun inneholder som komponent A) en forbindelse er
 imidlertid også gjenstand for oppfinnelsen og oppviser de
 samme fordelaktige egenskapene.

Fra kjemien for organotinnstabilisatorer vet man at disse i
 35 stabilisert substrat ikke lenger foreligger i den samme
 formen som de ble tilsatt i. Det oppstår vanligvis reaksjons-
 (komproporsjonerings-)produkter. Oppfinnelsen omfatter

naturligvis også sammensetninger som inneholder slike fra forbindelser av komponent A) dannede produkter.

5 Sammen med forbindelsene av komponent A) av formelene I til VI kan de i sammensetningene ifølge oppfinnelsen også være tilstede ytterligere tinnstabilisatorer, såfremt de ikke ved de nevnte forbindelsene påvirker oppnådde forbedrede egenskapene i negativ retning. Foretrukket er imidlertid de sammensetningene ifølge oppfinnelsen som ved siden av de 10 ovenfor omtalte organotinnforbindelsene av komponent A) og deres komproporsjoneringsprodukter ikke inneholder ytterligere tinnstabilisatorer.

15 En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er anvendelsen av organotinnforbindelsene av komponent A) i kombinasjon med de ovenfor som komponent B) definerte oksydene hhv. hydroksydene for stabilisering av CPVC. Derved tilsettes eksempelvis til 100 vektdeler CPVC 0,5-5 vektdeler av minst en av de ovenfor som komponent A) definerte organotinnforbindelsene i 20 kombinasjon med 0,1-4,0 vektdeler (til 100 vektdeler CPVC) av minst en av de ovenfor som komponent B) definerte oksydene hhv. hydroksydene av jordalkali- eller alkalimetaller. I denne forbindelse vedrører oppfinnelsen også en fremgangsmåte for stabilisering av CPVC ved tilsats av de innledningsvis 25 definerte komponentene A) og B).

Det ifølge oppfinnelsen stabiliserte CPVC egner seg meget godt for sprøyttestøpebearbeidelse. Fordelene gjør seg spesielt gjeldende ved denne typen bearbeidelse. Spesielt 30 oppnår man en overraskende god stabilisering ved høy belastning forårsaket av skjærkrefter. Dette muliggjør en uproblematisk bearbeidelse i sprøyttestøpefremgangsmåten.

I tillegg til stabilisatorkombinasjonen ifølge oppfinnelsen 35 kan CPVC også inneholdende ytterligere vanlige stabilisatorer.

Eksempelvis kan følgende nevnes: antioksydanter, perklorater, fyllstoffer og forsterkningsmidler, metallsåper, beta-diketoner (1,3-diketoforbindelser), zeolitter, hydrotalciter, organiske fosfiter, UV-absorbsjonsmidler og lysbeskyttelsesmidler, glidemidler, dihydropyridiner, sterisk hindrede aminer (HALS), glidemidler, fettsyreestere, paraffiner, drivmidler, optiske lysnere, pigmenter, flammebeskyttelsesmidler, antistatika, b-aminokrotonater (som f.eks. nevnt i EP 0 465 405, s. 6, linje 9-14), pyrroler (se likeledes ovennevnte), naftoler, hydroksydifenylaminer, fenylindoler, fosfater, tiofosfater, geleringshjelpemidler, modifikatorer (f.eks. slagseighets-forbedringsmidler, såkalte impact modifier), ytterligere metallstabilisatorer og kompleksdannere for Lewis-syrer.

Det er kjent for fagmannen hvilke stoffer som hører til de nevnte gruppene. Som eksempler skal noen av disse nevnes:

Perklorater (hhv. perklorosyre) tilsvarende formelen $M(ClO_4)_n$, hvorved M^+ står for H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} eller Al^{3+} . Indeksen n tilsvarende valensen av M 1, 2 eller 3.

Perklorosyren eller det aktuelle perkloratet kan derved anvendes i forskjellige vanlige former, f.eks. som salt eller vandig oppløsning påført på et bæremateriale som PVC, Casilikat, zeolitt eller hydrotalcit, eller bundet inn ved kjemisk reaksjon i en hydrotalcit. De kan anvendes i en mengde på eksempelvis 0,001 til 5, hensiktsmessig 0,01 til 3, spesielt foretrukket 0,01 til 2,0 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

Som fyllstoffer anvendes f.eks. kritt, kaolin, kaolin ("china-clay"), talkum, silikater, glassfibrer, glasskuler, tremel, glimmer, sot, grafitt, steinmel eller tungspat. Foretrukket er talkum og kritt.

Fyllstoffene kan anvendes i en mengde på fortrinnsvis minst 1 del, eksempelvis 5 til 200, hensiktsmessig 10 til 150, og spesielt 15 til 100 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

5

Metallsåper er i hovedsak metallkarboksylater av fortrinnsvis lengre kjedede karboksylsyrer. Vanlige eksempler er stearater og laurater, også oleater og salter av kortede kjedede alkylkarboksylsyrer. Ofte anvender man såkalte synergistiske blandinger av barium/zink-, magnesium/zink-, kalsium/zink- eller kalsium/magnesium/zink-stabilisatorer. Metallsåpene kan anvendes enkeltvis eller i blandinger. En oversikt over vanlige metallsåper finnes i Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. utgave, bind A16 (1985), s. 361 ff.

15

Som ytterligere metallstabilisatorer skal nevnes antimonstabilisatorer, f.eks. av formelen $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COO-i-oktyl})$ (kfr. US 4,743,640).

20

Anvendbare β -diketoner hhv. 1,3-dikarbonylforbindelser kan være lineære eller cycliske dikarbonylforbindelser. Vanlige eksempler er nevnt i "Plastics Additives", utgiver R. Gächter og H. Müller, Hanser Verlag, 3. opplag, 1990, s. 306 ff. Eksempler på 1,3-dikarbonylforbindelser er acetylaceton, butanoylaceton, heptanoylaceton, stearoylaceton, palmitoylaceton, lauroylbenzoylmetan, palmitoyl-benzoylmetan, stearoyl-benzoylmetan, isooktylbenzoylmetan, 5-hydroksykapronyl-benzoylmetan, tribenzoylmetan, bis(4-metylbenzoyl)metan, benzoyl-p-klorbenzoylmetan, bis(2-hydroksybenzoyl)metan, 4-metoksybenzoyl-benzoylmetan, bis(4-metoksybenzoyl)metan, 1-benzoyl-1-acetylnonan, benzoyl-acetyl-fenylmetan, stearoyl-4-metoksybenzoylmetan, bis(4-tert-butylbenzoyl)metan, benzoyl-formylmetan, benzoyl-fenylacetylmetan, bis(cykloheksanoyl)metan, di(pivaloyl)metan, aceteddiksyremetylester, -etylester, -heksylester, -oktylester, -dodecylester eller -oktadecylester, benzoyleddiksyre-etylester, -butylester, -2-etylheksylester, -dodecylester eller okta-

35

decylester, stearoyleddiksyre-etyl-, -propyl-, -butyl-, -heksyl- eller -oktylester og dehydracetsyre samt deres sink-, kalsium- eller magnesiumsalter.

5 1,3-diketoforbindelsene kan anvendes i en mengde på eksempelvis 0,01 til 10, hensiktsmessig 0,01 til 3 og spesielt 0,01 til 2 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

Som antioksydanter kommer i første rekke slike i betraktning
10 som inneholder en sterisk hindret fenolgruppe. Det mest kjente eksemplet er 2,6-di-tert-butyl-4-metylphenol (BHT). Nevnes skal også esteren av b-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre med en- eller flerverdige alkoholer, som f.eks. med metanol, tanol, oktanol, oktadekanol, 1,6-
15 heksandiol, 1,9-nonandiol, etylenglykol, 1,2-propandiol, neopentylglykol, tiodietylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, pentaerytrit, dipentaerytrit, tris-(hydroksyetyl)-isocyanurat, N,N'-bis-(hydroksyetyl)-oksalsyrediamid, 3-tiaundekanol, 3-tiapentadekanol, trimetylheksandiol,
20 trimetylolpropan, di-trimetylolpropan, 4-hydroksymetyl-1-fosfa-2,6,7-trioksabicyklo-[2,2,2]-oktan.

Antioksydantene kan anvendes i en mengde på eksempelvis 0,01 til 10, hensiktsmessig 0,1 til 10 og spesielt 0,1 til 5
25 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

Som UV-absorbsjonsmiddel og lysbeskyttelsesmiddel kommer i første rekke benzofenon- og benzotriazolderivater i betraktning: kjente produkter finnes i "Plastics Additives", utgiver
30 R. Gächter og H. Müller, Hanser Verlag, 3. opplag, 1990, s. 205 ff.

I betraktning som glidemidler kommer eksempelvis: montanvoks, fettsyreester, kompleksester, PE-vokser, amidvokser, klorparaffiner, glyserolestere og jordalkalisåper. Anvendbare
35 glidemidler er også beskrevet i "Plastics Additives", utgiver R. Gächter og H. Müller, Hanser Verlag, 3. opplag, 1990,

kapittel 6, s. 423-480 samt i "Kunststoff Handbuch PVC" 2/1, 20. opplag, 1986, s. 570-595.

Organiske fosfiter med generell formel $P(OR^1)_3$ kommer i betraktning, hvorved restene R^1 betyr like eller forskjellige alkyl-, alkenyl-, aryl- eller aralkylrester. Spesielt egnede fosfiter er trioktyl-, tridecyl-, tridodecyl-, tritetradecyl, tristearyl-, trioleyl-, trifenyl-, trikresyl-, tris-p-nonylfenyl- eller tricykloheksylfosfit og spesielt foretrukket er aryl-dialkyl- samt alkyl-diaryl-fosfiter, som f.eks. fenyl-didecyl-, (2,4-di-tert-butylfenyl)-di-dodecylfosfit, (2,6-di-tert-butylfenyl)-di-dodecylfosfit og dialkyl- og diaryl-pentaerytrit-difosfit, som distearyl-pentaerytrit-difosfit, samt ikke-støkiometriske triarylfosfiter, f.eks. av sammensetningen $(H_{19}C_9-C_6-H_4)_{01,5}P(OC_{12/13}H_{25/27})_{1,5}$. Foretrukne organiske fosfiter er distearyl-pentaerytrit-difosfit, trisnonylfenylfosfit og fenyl-didecyl-fosfit.

De organiske fosfitene kan anvendes i en mengde på eksempelvis 0,01 til 10, hensiktsmessig 0,05 til 5 og spesielt 0,1 til 3 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

Som forbindelser fra rekken av hydrotalcitter eller zeolitter kommer såvel de naturlig forekommende mineralene som også syntetisk fremstilte forbindelser i betraktning. Den ytterligere anvendelsen av hydrotalcitter og/eller zeolitter i sammensetningene ifølge oppfinnelsen er foretrukket, idet disse forbindelsene synergistisk kan forsterke stabiliseringen.

Den kjemiske sammensetningen av hydrotalcitter og zeolitter er kjent for fagmannen.

Eksempler på hydrotalcitter er

$Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$,
 $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$,
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$,

$4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O},$
 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 8-9\text{H}_2\text{O}$ eller
 $\text{ZnO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}.$

- 5 Eksempler på zeolitter er natriumaluminiumsilikater med formelene

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [zeolitt A]

$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaX} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, X = OH, halogen, ClO_4 [sodalitt]

10 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O},$

$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O},$

$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O},$

$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O},$

$\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$, [zeolitt Y],

15 $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ [zeolitt X)

eller de ved delvis hhv. fullstendig utbytting av Na-atomene med Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- eller Zn-atomer fremstillbare zeolittene som

20

$(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20\text{H}_2\text{O},$

$\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ eller

$\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}.$

- 25 Hydrotalcittene og/eller zeolittene kan anvendes i mengder på eksempelvis 0,1 til 20, hensiktsmessig 0,1 til 10 og spesielt 0,1 til 5 vektdeler, relativt til 100 vektdeler CPVC.

- 30 Fremstillingen av sammensetningene ifølge oppfinnelsen foregår ved kjente fremgangsmåter. Stabilisatorene tilblandes CPVC før bearbeidelsen på kjent måte. En homogen blanding kan f.eks. oppnås før bearbeidelse ved hjelp av en varme-kjøleblender ved vanligvis inntil 120°C i varmefasen.

- 35 De følgende eksemplene belyser oppfinnelsen nærmere, uten å begrense dens omfang. Deler og prosenter vedrører, som også

forøvrig i beskrivelsen, vekt med mindre ikke annet er angitt.

Eksempel:

5 57 g av CPVC-kompunden (sammensetning ifølge tabell I) belastes termisk og frikativt, dvs. med skjærkrefter i knakammeret, til en "Brabender Plasticorder" ved 35 opm og 190°C. I avstander på i et hvert tilfelle 5 minutter tas det prøver fra den plastifiserte CPVC massen, disse presses
10 deretter ved 180°C i løpet av 1,5 minutter til prøvelegemer. På disse prøvene bestemmes ved fargemetrisk bestemmelse gulhetsindeksen Yellowness Index (YI; DIN 5033, ASTM 1925-70). Lav gulhetsindeks betyr god virkning av stabilisatoren. Videre foregår karakteriseringen av langtidstermostabiliteten
15 på grunnlag av tidsvarigheten inntil økning av dreiemomentet ved tverrbinding av polymermaterialet (Brabender-dekomponeringstid). Lange dekomponeringstider betyr følgelig god stabilisering. Resultatene er sammenstilt i den følgende tabell I. Det viser seg at stabiliseringen med organotinnfor-
20 bindelsen og CaO er overlegen den som oppnås med organotinnforbindelsen alene.

25

30

35

Tabell I: Brabender-varmetest ved 190°C

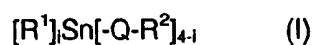
	Blanding	1	2
	CPVC	100	100
5	Akrylat-impact-Modifier	3	3
	PMMA-flythjelpemiddel	1,5	1,5
	Delvis oksydert PE-voks	0,6	0,6
	Fettsyreester	0,6	0,6
	TiO ₂	0,5	0,5
10	Ca-stearat	0,5	0,5
	Organo-Sn-merkaptid ¹⁾	0,8	0,8
	Kalsiumoksyd	-	1,0
	Brabenderdekomponeringstid		
15	(minutter)	42	56
	YI etter 15 minutter	20,7	20,7
	YI etter 20 minutter	26,1	23,6
	YI etter 25 minutter	31,0	28,2
20	YI etter 30 minutter	38,5	35,1
	YI etter 35 minutter	53,4	42,4
25	¹⁾ Blanding av 70 vektdeler (C ₄ H ₉) ₂ Sn[SCH ₂ COO-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₂ og 30 vektdeler C ₄ H ₉ Sn[SCH ₂ COO-CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₃ .		

P a t e n t k r a v

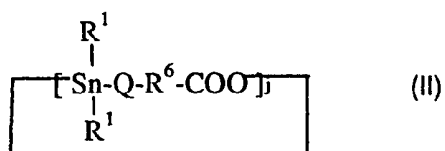
1.

Sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n
 5 inneholder klorert PVC (CPVC) og som stabilisatorkombinasjon

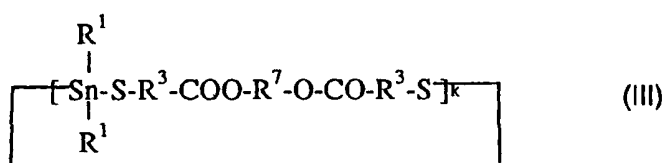
A) minst en organotinforbindelse av en av formelene I til
 VII



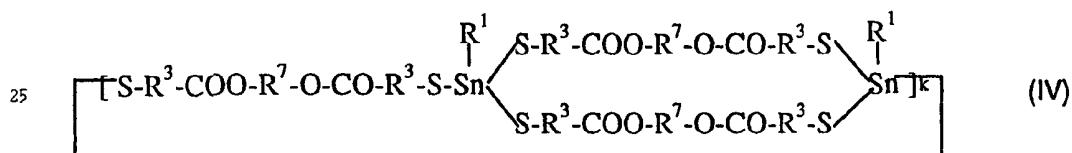
10



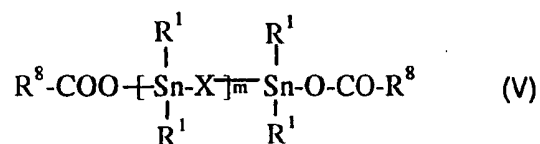
15



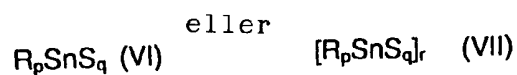
20



25



30



35

hvor

R og R^1 uavhengig av hverandre betyr C_1 - C_{12} -alkyl eller C_3 - C_{11} -alkoksykarbonyletyl,

Q har betydningen -S- eller -O-CO- og

5 R^2 er, når Q står for -S-, C_8 - C_{18} -alkyl eller en rest $-R^3$ -COO- R^4 eller $-R^3$ -O-CO- R^4 ,

R^2 er, når Q står for -O-CO-, C_1 - C_{18} -alkyl, C_2 - C_{18} -alkenyl, fenyl, med C_1 - C_4 -alkyl substituert fenyl, eller en rest-CH=CH-COO- R^5 ,

10 R^3 betyr metylen, etylen eller o-fenylen,

R^4 betyr C_5 - C_{18} -alkyl,

R^5 betyr C_1 - C_{18} -alkyl, C_5 - C_7 -cykloalkyl eller benzyl,

R^6 betyr, når Q står for -S-, metylen, etylen eller o-fenylen,

15 R_6 betyr, når Q står for -O-CO-, C_1 - C_8 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe -CH=CH-,

R^7 betyr C_2 - C_4 -alkylen eller med -O- avbrutt C_4 - C_8 -alkylen,

R_8 er C_1 - C_{18} -alkyl, C_2 - C_{18} -alkenyl, fenyl, med C_1 - C_4 -alkyl substituert fenyl, eller en rest -CH=CH-COO- R^5 ,

20 X har uavhengig av hverandre betydningen -O- eller -O-CO- R^9 -COO-,

R^9 betyr C_1 - C_8 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe -CH=CH-,

p er 1 eller 2, q er $(4-p)/2$ og $r > 1$,

i er tallet 1 eller 2, j er et tall fra området 1 til 6, k er
25 et tall fra området 1 til 3 og m er et tall fra området 1 til 4, og

B) minst en forbindelse valgt blant NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ og CaO.

30 2.

Sammensetning ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t i forbindelsene med formelene I til IV betyr

R^1 C_1 - C_{12} -alkyl,

35 R^2 betyr, når Q står for -S-, C_8 - C_{18} -alkyl eller en rest $-R^3$ -COO- R^4 ,

R^2 betyr, når Q står for $-O-CO-$, C_7-C_{18} -alkyl, C_8-C_{18} -alkenyl, fenyl eller en rest $-CH=CH-COO-R^5$,

R^3 betyr metylen, etylen eller o-fenylen;

R^4 betyr C_5-C_{18} -alkyl,

5 R^5 betyr C_1-C_{18} -alkyl eller C_5-C_7 -cykloalkyl,

R^6 betyr, når Q står for $-S-$, metylen, etylen eller o-fenylen,

R^6 betyr, når Q står for $-O-CO-$, C_1-C_4 -alkylen, o-fenylen eller en gruppe $-CH=CH-$,

10 R^7 betyr C_2-C_4 -alkylen eller med $-O-$ avbrutt C_4-C_8 -alkylen, i betyr tallet 1 eller 2, j betyr et tall fra området 1 til 6 og k er et tall fra området 1 til 3.

3.

15 Sammensetning ifølge krav 1

k a r a k t e r i s e r t v e d at i forbindelsene med formelen I til IV betyr

R^1 C_3-C_9 -alkyl,

R^2 betyr, når Q står for $-S-$, en rest $-R^3-COO-R^4$,

20 R^2 betyr, når Q står for $-O-CO-$, C_7-C_{11} -alkyl eller en rest- $CH=CH-COO-R^5$,

R^3 betyr metylen eller etylen,

R^4 betyr C_8-C_{12} -alkyl,

R^5 betyr C_1-C_{18} -alkyl eller cykloheksyl,

25 R^6 betyr, når Q står for $-S-$, metylen eller etylen,

R^6 betyr, når Q står for $-O-CO-$, en gruppe $-CH=CH-$,

R^7 betyr $-C_2H_4-$,

og i er 1 eller 2, j er et tall fra området 1 til 6 og k et tall fra området 1 til 3.

30

4.

Sammensetning ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den som forbindelse(r) av komponent A) inneholder slike av formel I og/eller III

35 hvori R^1 er butyl eller oktyl, R^3 betyr $-CH_2-$, R^7 betyr $-C_2H_4-$ og i tilfelle $Q = S$, står R^2 for $-CH_2-COO-R^4$, R^4 er C_8-

C₁₂-alkyl, samt i tilfelle Q = O-CO, står R² for -CH=CH-COO-R⁵ og R⁵ står for C₁-C₁₈-alkyl.

5.

5 Sammensetning ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den som komponent B)
inneholder minst et av stoffene CaO og Ca(OH)₂.

6.

10 Sammensetning ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent A) er tilstede
i CPVC i et omfang på 0,5 til 5 vekt-% på basis av CPVC, og
komponent B) er tilstede i CPVC i et omfang på 0,1 til 4
vekt-% på basis av CPVC.

15

7.

Sammensetning ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at komponent A) er tilstede
i CPVC i et omfang på 1,5 til 2,5 vekt-% på basis av CPVC,
20 og komponent B) er tilstede i CPVC i et omfang på 0,5 til 1,5
vekt-% på basis av CPVC.

20

8.

Anvendelse av stabilisatorkombinasjon A og B ifølge krav 1
25 for stabilisering av CPVC.

9.

Fremgangsmåte for stabilisering av CPVC,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter tilsetning
30 av en stabilisatorkombinasjon A) og B) ifølge krav 1.