

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C01F 7/00, C01B 13/14, 13/36 C08K 3/24, 3/22, C01B 13/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15525 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00145 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1992 (21.02.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 06 403.8 28. Februar 1991 (28.02.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÄRLOCHER GMBH [DE/DE]; Riesstr. 16, D-8000 München 50 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RAZVAN, Coriolan [DE/DE]; Bussardstr. 1, D-8047 Karlsfeld (DE). BECK, Reinhard [DE/DE]; Altostr. 55, D-8000 München 60 (DE). KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-8047 Karlsfeld (DE). ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Zentnerstr. 20, D-8000 München 40 (DE). PÜRZER, Albert, W. [DE/DE]; Agricolastr. 69, D-8000 München 21 (DE).	(74) Anwälte: BEZOLD, Gunter usw. ; Maximilianstr. 58, D-8000 München 22 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: HYDROXIDE COMPOUNDS OF SPECIFIC COMPOSITION, METHOD FOR PREPARING THEM AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG		
$X_a^{3+} (Ca_b Y_{1-b}^{2+})_{1-a} A_c^{n-} (OH)_d \cdot m H_2O \quad (I)$		
(57) Abstract		
<p>The invention discloses compounds of general formula (I), wherein X³⁺ is a trivalent metal; Y²⁺ is a divalent metal; Aⁿ⁻ is an inorganic or organic anion of valency n; 0.1 < a < 0.5; 0 < b < 1; 0 < c < a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; and n is an integer, where c.n + d = a + 2, except for compounds in which d = 2. A method for preparing them is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for halogenated thermoplastic resins, in particular PVC.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung beschreibt Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: X³⁺ ein trivalentes Metall; Y²⁺ ein divalentes Metall; Aⁿ⁻ ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n; 0,1 < a < 0,5; 0 < b < 1; 0 < c < a + 2; 0 < d < a + 2; 0 < m < 2; und n eine ganze Zahl, wobei c.n + d = a + 2, ausgenommen Verbindungen, bei denen d = 2, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere PVC.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TC	Togo
DE	Deutschland	MC	Montaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

HYDROXIDVERBINDUNGEN EINER BESTIMMTEN ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

Beschreibung

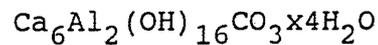
Die Erfindung betrifft Verbindungen einer näher bestimmten Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige Thermoplaste.

Ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz, wie z.B. Polyvinylchlorid, geht beim Erhitzen zur Durchführung einer Schmelzverformung unter Eliminierung von Chlorwasserstoff in eine Polyenstruktur über, wobei sich das Polymer verfärbt. Zur Erhöhung der Licht- und Hitzestabilität werden dem Polymer daher vor der Verarbeitung üblicherweise Stabilisatoren zugesetzt. Als Stabilisatoren werden vorwiegend Carboxylate und/oder Phenolate von Metallen, z.B. Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zinn, Cadmium, Zink und Blei verwendet. Neben diesen organischen Salzen werden auch anorganische Salze, besonders die des Bleis, eingesetzt, wie etwa Bleisulfat und -phosphite. Vor allem für Formteile werden Stabilisatoren auf Basis der Schwermetalle Barium, Cadmium und Blei verwendet. Seit langem wird versucht, diese toxischen Substanzen durch physiologisch unbedenkliche Stabilisatoren zu ersetzen.

Mit Stabilisatoren auf der Basis von Calcium- und Zinkcarboxylaten konnten jedoch keine befriedigenden Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Witterungsbeständigkeit erzielt werden. Es wurde versucht diese Unzulänglichkeiten durch Kombinationen von Carboxylaten mit wirksamen Costabilisatoren zu beheben. In der DE-OS 22 33 743 wird vorgeschlagen, bekannte

PVC-Stabilisatoren mit einem nicht aktivierten Zeolith zu kombinieren. In der EP-A- 0 063 180 wird eine Kombination aus β -Diketonen und Hydrotalcit als PVC-Stabilisator beschrieben. Das US-Patent 4 221 687 beschreibt die Kombination aus basischen, anorganischen Oxiden/Hydroxiden nichttoxischer Metalle mit 1,3-Diketonen.

In der DE-OS 38 43 581 wird zu Vergleichszwecken ein Hydrotalcit der chemischen Zusammensetzung:



zur Stabilisierung von PVC verwendet, wobei gezeigt wird, daß dieses Hydrotalcit nicht die erwünschte Stabilisatorwirkung erzielt.

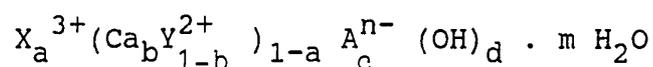
Manche der vorgeschlagenen Kombinationen aus Primär- und Costabilisatoren liefern zwar befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Farbhaltung, jedoch treten oftmals während oder nach der Formgebung Probleme auf, die dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Formteils entgegenstehen. In Polymeren, die Hydrotalcit und/oder Zeolith enthalten, tritt bei thermischer Belastung eine Bläschenbildung auf, die durch die Abspaltung von flüchtigen Bestandteilen aus Hydrotalcit und/oder Zeolith verursacht wird.

Dies führt zu Problemen bei der weiteren Verarbeitung (bspw. beim Verschweißen von Profilen) und Verwendung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze eignen, ohne die oben

erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

X^{3+} ein trivalentes Metall;

Y^{2+} ein divalentes Metall;

A^{n-} ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n ;

$$0,1 \leq a \leq 0,5;$$

$$0 \leq b \leq 1$$

$$0 < c < a+2$$

$$0 < d < a+2$$

$$0 \leq m \leq 2; \text{ und}$$

n eine ganze Zahl, wobei $c \cdot n + d = a + 2$,

ausgenommen Verbindungen, bei denen $d = 2$.

Unter diesen Verbindungen sind solche bevorzugt, bei denen das trivalente Metall X^{3+} aus Al und Fe und das divalente Metall Y^{2+} aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt sind.

Die Anionen A^{n-} gemäß der obigen Formel können geeigneterweise ausgewählt werden aus Chlorid, Iodid, Perchlorat, Hydroxid, Acetat, Carbonat, Sulfat, Thiosulfat,

Sulfit, Thiosulfit, Dithionit, Borat, Hydrogenborat, Silikat, Mono- und Di-Carboxylaten, Benzoaten, Lactat, Phosphonaten, o-Phosphat, m-Phosphat und Polyphosphaten.

Diese Anionen können allein oder in Kombinationen verwendet werden.

Röntgendiffraktometeraufnahmen der erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eindeutig, daß es sich nicht um Verbindungen vom Hydrotalcit-Typ handelt, wie sie bspw. in der DE-OS 30 19 632 beschrieben sind.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen halogenhaltigen thermoplastische Harzen und den daraus hergestellten Formteilen mindestens gleiche Hitzestabilität wie basische Bleisulfate verleihen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen bewirken bei dieser Anwendung keine Verfärbung der aus bspw. Hart-PVC hergestellten Formteile, auch die Farbhaltung und die Bewitterungsstabilität der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisierten Formteile ist den mit toxischen Schwermetallverbindungen stabilisierten Produkten mindestens gleichwertig.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls Y^{2+} , einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls X^{3+} und gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umsetzt und das

Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen 40 und 100° C, insbesondere bevorzugt zwischen 60 und 85° C.

Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich. Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Im Falle der Verwendung von Calciumsalzen wird vorzugsweise Calciumchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als Metallverbindung des divalenten Metalls wird vorzugsweise Zinkchlorid, dessen Hydroxid und/oder Oxid eingesetzt. Als trivalente Metallverbindungen werden vorzugsweise Aluminiumchlorid und/oder -hydroxid und/oder Natriumaluminat verwendet. Zur Einstellung des pH-Wertes wird vorzugsweise Natriumhydroxid eingesetzt.

Die Abtrennung des bei der obigen Umsetzung anfallenden Reaktionsproduktes folgt in an sich bekannter Weise, vorzugsweise durch Filtration. Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsprodukts erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, bspw. durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstandes bei Temperaturen von bspw. 60-150° C, vorzugsweise bei 90-130° C.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das bei der Umsetzung direkt anfallende Reaktionsprodukt vor der Abtrennung mit oberflächenaktiven Mitteln behandelt werden. Beispiele solcher oberflächenaktiven Mittel sind Fettsäuren und deren Metallsalze, Silane und Titanate. Vorzugsweise werden Stearinsäure und/oder deren Metallsalze mit Calcium und/oder Zink verwendet. Diese Mittel werden in Mengen von 0,01-10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5-5 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen Verbindungen, eingesetzt. Durch eine derartige Behandlung wird im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Stabilisatoren in halogenhaltigen Harzen deren Dispergierbarkeit verbessert.

Zur Stabilisierung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, chloriertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und chlorsulfoniertes Polyethylen. Besonders vorteilhaft können Harze vom Polyvinylchlorid-Typ, d.h. Vinylchloridhomo- und Copolymere von Vinylchlorid mit anderen Comonomeren stabilisiert werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Metallseifen, d.h. Salzen von Fettsäuren, kombiniert werden. Beispiele für die verwendeten Metalle sind: Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink und Aluminium. Neben Carboxylaten wie Ethyl-2-hexanoat, Decanat, Laurat, Stearat, Palmitat, Oleat, 12-Hydroxystearat, Fumarat, Maleat und Benzoat, können auch Phenolat-Salze der oben genannten Metalle in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt werden.

Im allgemeinen können diese Metallsalze in Mengen zwischen 0,05 % und 10 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hierbei mit Costabilisatoren, wie z.B. Polyolen, Phosphiten, β -Diketonen, Isocyanuraten, Dihydropyridinen, Epoxyverbindungen oder Thioglycolsäureestern kombiniert werden.

Als Polyole können mehrwertige Alkohole, wie z.B. Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol sowie deren Di- oder Oligomere oder auch Partialester davon verwendet werden.

Als Phosphite eignen sich Alkyl- oder Arylester der phosphorigen Säure, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenyldecylphosphit, Tridecylphosphit oder Trisnonylphenylphosphit.

Als β -Diketone können z.B. Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Benzoylessigsäure, 2,2'-Methylenbiscyclohexan-1,3-dion, Palmitoyltetralon, Bis-(3,4-Methylenedioxybenzoyl)-methan, Bis-(2-Hydroxybenzoyl)-methan oder deren Metallsalze mit z.B. Ca, Zn, Mg verwendet werden.

Als Isocyanurat kann z.B. Trishydroxyethylisocyanurat eingesetzt werden.

Ein geeignetes Dihydropyridin ist z.B. Dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxyl-3,5-pyridin.

Ein geeigneter Thioglycolsäureester ist z.B. 2-Ethylhexylthioglycolat.

Neben den erfindungsgemäßen Verbindungen können auch noch weitere Additive eingesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Absorber, wie z.B. Benzophenone, Benzotriazole oder sterisch gehinderte Amine (HALS), Pigmente, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Stabilisierung von sowohl weichmacherhaltigen als auch weichmacherfreien Polymeren. Als Weichmacher können üblicherweise eingesetzte Substanzen, wie z.B. Di-(2-Ethylhexyl)-phthalat, enthalten sein.

Diese Additive und Stabilisatoren können einzeln oder als Abmischungen mehrerer Bestandteile zum Polymer gegeben werden. Die Additiv- und/oder Stabilisatormischung kann in Pulverform, als Granulat oder als Schmelzprodukt eingesetzt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellung erfindungsgemäßer Verbindungen

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung (2,3 l), die 147 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol) und 242 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol) enthält, wird auf 70°C erwärmt, anschließend wird mit einer 50 %-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die gebildete Suspension wird 2 Stunden bei 85°C gerührt und anschließend mit einer Lösung, die 78 g Tetranatriumpyrophosphat (0,35 Mol) enthält, versetzt. Nach 12 Stunden werden 2 g Stearinsäure zugegeben und das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und bei 120°C 5 Stunden im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 2

Es wird eine wäßrige Lösung (3,0 l) hergestellt, die 147 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (1 Mol), 136 g ZnCl_2 (1 Mol) und 242 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 Mol) enthält. Diese Lösung wird zu 500 ml Wasser (65°C) getropft. Während des Zutropfens wird mit einer 50%-igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10,0 eingestellt. Die entstandene Suspension wird 2 Stunden bei 80°C gerührt, anschließend wird eine Lösung, die 126 g (1 Mol) Na_2SO_3 enthält, zugegeben. Nach 18 Stunden Reaktionszeit werden 2 g Stearinsäure zugegeben, abfiltriert und gewaschen. Das entstandene Produkt wird 5 Stunden bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

B) Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Stabilisatoren

In den nachfolgenden Beispielen wird die Wärmestabilität und die Anfangsfarbe von PVC-Formkörpern, denen erfindungsgemäße Verbindungen sowie, zu Vergleichszwecken, herkömmliche Blei-Stabilisatoren zugesetzt worden sind, bewertet.

Für die Bewertung der Wärmestabilität wird die PVC-Harzmasse auf einem Laborwalzwerk 5 Minuten bei 180°C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten, etwa 1 mm dicken Fell, werden quadratische Probelblättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probelblättchen werden im Wärmeschrank bei 180°C getempert. Im Abstand von 10 Minuten wird je ein Blättchen entnommen und der Reihe nach auf eine Testkarte aufgeheftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probelblättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 3

Gewichtsteile

	A	B	C	D	E	F
PVC (K 68)	100	100	100	100	100	100
Kreide	5	5	5	5	5	5
TiO ₂	3	3	3	3	3	3
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Bleistearat	0,5	0,5	-	-	-	-
3 PbO.PbSO ₄ .0,5H ₂ O	2,0	3,0	-	-	-	-
Zinklaurat	-	-	0,7	0,7	0,7	0,7
Calciumlaurat	-	-	0,6	0,6	0,6	0,6
Al _{0,5} Ca _{0,5} (P ₂ O ₇) _{0,05} (OH) _{2,3} .0,5H ₂ O	-	-	3,0	4,0	-	-
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO ₃) _{0,33} (OH) _{1,67} .0,7 H ₂ O	-	-	-	-	3,0	4,0

Die obigen Zusammensetzungen von A bis F wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Zusammen- setzung	Zeit (min)									
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
A	1	1	1	4	4	6	6	8	-	-
B	1	1	1	1	4	4	4		6	8
C	1	1	1	2	2	3	5	8	-	-
D	1	1	1	1	2	2	3	5	7	8
E	1	1	1	1	3	3	5	7	8	-
F	1	1	1	1	2	3	3	5	7	8

1 = weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = schwach grau;
5 = orange; 6 = grau; 7 = braun; 8 = schwarz

Beispiel 4

Gewichtsteile					
	G	H	I	J	K
PVC (K 68)	100	100	100	100	100
Kreide	5	5	5	5	5
TiO ₂	3	3	3	3	3
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinklaurat	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Calciumlaurat	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} 3,0 (SO ₃) _{0,33} (OH) _{1,67} ·0,7H ₂ O	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dipentaerythrit	-	0,3	-	-	-
Trishydroxyethyl- isocyanurat	-	-	1,0	-	-
Ethylaminocrotonat	-	-	-	0,3	-
Dibenzoylmethan	-	-	-	-	0,1

Die obigen Zusammensetzungen von G bis K wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II: Ergebnisse der thermischen Stabilität

Zusammen- setzung	Zeit (min)									
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150
G	1	1	1	1	3	3	4	5	6	-
H	1	1	1	1	1	2	3	3	5	6
I	1	1	1	1	1	2	2	3	3	5
J	1	1	1	1	1	2	6	-	-	-
K	1	1	1	1	1	2	2	2	3	5

1 = weiß; 2 = schwach gelb; 3 = gelb; 4 = orange;
5 = braun; 6 = schwarz

Beispiel 5

Gewichtsteile

	L	M	N
PVC (K 70)	100	100	100
Dioctylphthalat	50	50	50
Kreide	40	40	40
Bleistearat	0,5	-	-
3 PbO.PbSO ₄	2,0	-	-
Al _{0,5} Ca _{0,5} (P ₂ O ₇) _{0,05} (OH) _{2,3} ·0,5 H ₂ O	-	3,0	-
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO ₃) _{0,33} (OH) _{1,67} ·0,7 H ₂ O	-	-	3,0

Die obigen Zusammensetzungen von L bis N wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

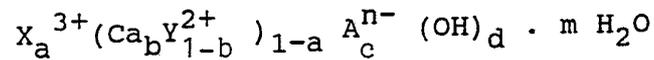
Tabelle III: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Zusammen- setzung	Zeit (min)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150	200
L	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
M	1	1	1	1	2	2	3	3	4	-	-
N	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4

1 = weiß; 2 = gelb; 3 = braun; 4 = schwarz

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

X^{3+} ein trivalentes Metall;

Y^{2+} ein divalentes Metall;

A^{n-} ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n ;

$0,1 \leq a \leq 0,5$;

$0 \leq b \leq 1$

$0 < c < a+2$

$0 < d < a+2$

$0 \leq m \leq 2$; und

n eine ganze Zahl, wobei $c \cdot n + d = a + 2$,
ausgenommen Verbindungen, bei denen $d = 2$.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin das trivalente Metall X^{3+} aus Al und Fe ausgewählt ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das divalente Metall Y^{2+} aus Sr, Ba, Zn, Sn und Fe ausgewählt ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Mischungen aus einer oder mehreren Metallverbindungen des divalenten Metalls Y^{2+} , einer oder mehreren Metallverbindungen des trivalenten Metalls X^{3+} und

gegebenenfalls Calciumsalzen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen und/oder anorganischen Säuren bzw. deren Salzen in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 8-12 in zur Bildung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen umgesetzt und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9-11 durchgeführt wird.

6. Verwendung der Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 92/00145

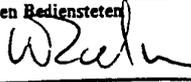
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵	C01F 7/00; C01B 13/14; C01B 13/36; C08K 3/24 C08K 3/22; C01B 13/36	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C01F; C01B; C08K; A61K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	DE, A, 3843581 (NIPPON GOHSEI) 13 July 1989 (cited in the application), see page 8, lines 4,17,18	1-3,6
Y	--	
	EP, A, 0040364 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 25 November 1981	1-3,6
	--	
A	DE, A, 3019632 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 26 November 1981 (cited in the application)	
	--	
A	EP, A, 0189899 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 6 August 1986	
	--	
P,X	EP, A, 0419759 (GIULINI CHEMIE) 3 April 1991 see page 3, line 7 - line 16; claims 1-6	1,4,5

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
4 May 1992 (04.05.92)	14 May 1992 (14.05.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9200145
SA 56798**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3843581	13-07-89	JP-A- 1178543	14-07-89
		FR-A- 2625214	30-06-89
		GB-A, B 2213154	09-08-89
		US-A- 4963608	16-10-90
EP-A-0040364	25-11-81	JP-C- 1515955	24-08-89
		JP-A- 56158716	07-12-81
		JP-B- 63065651	16-12-88
		CA-A- 1181690	29-01-85
DE-A-3019632	26-11-81	GB-A- 2075989	25-11-81
		FR-A, B 2483934	11-12-81
		US-A- 4299759	10-11-81
EP-A-0189899	06-08-86	JP-A- 61174270	05-08-86
		CA-A- 1283991	07-05-91
		US-A- 4675356	23-06-87
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377	11-04-91
		DE-A- 3943541	27-06-91

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5	C01F7/00; C08K3/22;	C01B13/14; C01B13/36; C01B13/36; C08K3/24
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01F ;	C01B ; C08K ; A61K
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	DE,A,3 843 581 (NIPPON GOHSEI) 13. Juli 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 8, Zeile 4,17,18 ---	1-3,6
Y	EP,A,0 040 364 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 25. November 1981 ---	1-3,6
A	DE,A,3 019 632 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 26. November 1981 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 189 899 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 6. August 1986 ---	
P,X	EP,A,0 419 759 (GIULINI CHEMIE) 3. April 1991 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 16; Ansprüche 1-6 ---	1,4,5
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
04. MAI 1992		14. 05. 92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		ZALM W. E. 

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

DE 9200145
 SA 56798

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3843581	13-07-89	JP-A- 1178543	14-07-89
		FR-A- 2625214	30-06-89
		GB-A, B 2213154	09-08-89
		US-A- 4963608	16-10-90
EP-A-0040364	25-11-81	JP-C- 1515955	24-08-89
		JP-A- 56158716	07-12-81
		JP-B- 63065651	16-12-88
		CA-A- 1181690	29-01-85
DE-A-3019632	26-11-81	GB-A- 2075989	25-11-81
		FR-A, B 2483934	11-12-81
		US-A- 4299759	10-11-81
EP-A-0189899	06-08-86	JP-A- 61174270	05-08-86
		CA-A- 1283991	07-05-91
		US-A- 4675356	23-06-87
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377	11-04-91
		DE-A- 3943541	27-06-91

EPO FORM P0473