

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 897 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 K 5/09  
C 08 L 27/06

## DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21) DD C 08 K / 306 040 6 (22) 14.08.87 (45) 30.01.92

---

(71) siehe (73)

(72) Henne, Peter, Dipl.-Chem.; Freund, Gerd; Grimm, Eberhard, Dipl.-Chem.; Heibel, Freimuth, Dipl.-Ing.; Schimmel, Peter, Dipl.-Ing.; Wetzell, Horst, DE

(73) Chemiewerk Greiz-Dölau GmbH, Liebigstraße 7, O - 6600 Greiz-Dölau, DE

---

(54) **Stabilisatorkombination für Polymere des Vinylchlorids**

---

(55) Stabilisatorkombination; Metallsalze; Ester; Gleitmittel; Costabilisatoren; PVC-Stabilisierung; Formteile, schlagzähmodifizierte; Bleiverbindungen, basische anorganische; Bleiphosphit, basisches; Komplexsalz, metallcarboxylathaltiges

(57) Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination aus Metallsalzen, Estern, Gleitmitteln und Costabilisatoren. Derartige Stabilisatorkombinationen werden zur Stabilisierung von PVC verwendet, insbesondere für schlagzähmodifizierte Formteile für den Außeneinsatz. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die Stabilisatorkombination basische anorganische Bleiverbindungen in Form von basischem Bleiphosphit als koordinativ gebundenen Bestandteil eines metallcarboxylathaltigen Komplexsalzes enthält. Auf diese Weise wird trotz relativ niedrigem Cadmiumgehalt eine ausgezeichnete stabilisierende Wirksamkeit erreicht.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

### Patentansprüche:

1. Stabilisatorkombination für Polymere des Vinylchlorids, bestehend aus Salzen von Metallen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente sowie basischen anorganischen Bleiverbindungen, Polyethercarbonsäureestern, Gleitmitteln und Costabilisatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die basischen anorganischen Bleiverbindungen als basisches Bleiphosphit koordinativ gebundener Bestandteil eines metallcarboxylathaltigen Komplexsalzes sind.
2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil des basischen Bleiphosphits am metallcarboxylathaltigen Komplexsalz 10–40%, vorzugsweise 15–30%, beträgt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination aus Metallsalzen, Estern, Gleitmitteln und Costabilisatoren. Hauptanwendungsgebiet derartiger Stabilisatorkombinationen ist die Verarbeitung von Polyvinylchlorid, insbesondere von schlagzähmodifizierten Formteilen für den Außeneinsatz.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Stabilisatorkombinationen auf Basis von Metallcarboxylaten der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente sowie Bleiverbindungen sind seit längerer Zeit bekannt bzw. werden vielfach beschrieben. Derartige Stabilisatorencompounds gehen überwiegend aus dem Zusammenmischen der einzelnen Metallsalze hervor, da bekanntermaßen Stabilisatoren unterschiedlicher Metalle bzw. Carbonsäuren eine verbesserte Wirksamkeit versprechen. Zur Erhöhung der stabilisierenden Wirkung sind den Metallsalzkombinationen neben Costabilisatoren und Gleitmitteln weitere Zusätze beigemischt, wobei sich insbesondere Polyethercarbonsäureester als geeignete Komponenten herausgestellt haben (DD-PS 229 709).

Der Nachteil solcher Mischungen besteht darin, daß für viele Anwendungsbereiche – vor allem beim Außeneinsatz – eine zufriedenstellende Wirksamkeit prinzipiell mit der Höhe des Cadmiumgehaltes korreliert. Da Cadmium und seine Verbindungen jedoch kanzerogene Eigenschaften besitzen und darüber hinaus Metallsalzmischungen auf Basis Barium/Cadmium Verarbeitungsprobleme hinsichtlich Rheologie und Verträglichkeit offenbaren, wurde u. a. versucht, durch Abmischung mit Bleiverbindungen diesen Mängeln bei gleichzeitiger Senkung des Cadmiumanteils zu begegnen. Die DD-PS 154 708 beschreibt eine solche Stabilisatormischung aus einer Barium/Cadmium-Verbindung und einem basischen Bleiphosphit-Bleisteatrat-Gemisch; die jedoch hinsichtlich ihrer Verarbeitung auf konische Kurzdoppelschneckenanlagen und bezüglich der Verwendung auf dünnwandige Rohre und Halbrundprofile beschränkt ist. Darüber hinaus führen die staubenden Bleikomponenten zu Arbeitsschutz-Problemen, abgesehen davon, daß der Cadmium-Anteil im Formstoff durch relativ hohe Einsatzmengen der Stabilisatormischung nur geringfügig abgesenkt wird.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Stabilisatorkombination zu entwickeln, die bei deutlich vermindertem Cadmiumgehalt für alle Zwecke des technischen Außeneinsatzes hervorragende Stabilisierungs- und Verarbeitungseigenschaften aufweist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Stabilisatorkombinationen auf Basis von Metallsalzen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente sowie von Blei durch geeignete Zusätze so zu verändern, daß sie vorgenannter Zielstellung entsprechen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Stabilisatorkombination gelöst, die aus Salzen von Metallen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente sowie basischen anorganischen Bleiverbindungen, Polyethercarbonsäureestern, Gleitmitteln und Costabilisatoren besteht, in welcher die basischen anorganischen Bleiverbindungen als basisches Bleiphosphit koordinativ gebundener Bestandteil eines metallcarboxylathaltigen Komplexsalzes sind.

Hinsichtlich des Anteils des basischen Bleiphosphits am metallcarboxylathaltigen Komplexsalz, welches aus der Reaktion von Barium-, Cadmium-, Blei- und gegebenenfalls Zink-Verbindungen mit Stearin- und Laurinsäure sowie Benzoesäure und phosphoriger Säure hervorgegangen ist, hat sich ein Vorzugsbereich herausgestellt, der sich zwischen 15 und 30% bewegt. Wie diesbezügliche Versuche ergaben, werden jedoch auch bei Anteilen um 10% bzw. bis 40% noch zufriedenstellende Ergebnisse erzielt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination weist bei ausgesprochen niedrigem Cadmiumgehalt ausgezeichnete stabilisierende Eigenschaften auf, die sich vorrangig beim technischen Außeneinsatz niederschlagen.

Diese hohe Stabilisatorwirksamkeit ist insofern überraschend, als beim Einsatz von basischen Bleiverbindungen ein Abfall der Licht- und Witterungsbeständigkeit, der sich in Verfärbungen bzw. Abkreidungen dokumentiert, zu befürchten war. Darüber hinaus war eine Verschlechterung der mechanischen Werte des Polyvinylchlorids nach Freibewitterung zu erwarten, wodurch sich die Standzeiten der Fertigerzeugnisse wesentlich verkürzt hätten.

Vorstehende Nachteile traten durch die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination unerwartet nicht ein; vielmehr werden – offenbar aufgrund synergetischer Mechanismen im Komplexsalz – vorteilhafte Gebrauchswerteigenschaften deutlicher ausgeprägt.

### Ausführungsbeispiele

1. Zu 100T PVC-S (K-Wert 65) und 10T Schlagzähmodifikator werden 2,4T einer Stabilisatorkombination, bestehend aus 78,9% eines Mischsalzes mit einem Gehalt von 7,6% Cadmium, 8,1% Barium und 14,6% Blei sowie 25,3% Laurinsäure, 35,9% Stearinsäure, 4,5% Benzoesäure und 4,0% phosphorige Säure, 12,5% Triethylenglykolbenzoesäuremonoester, 5,1% Sorbit und 3,5% Kohlenwasserstoffwachs, zugegeben.

Als separater Rezepturbestandteil werden 1,6T Gleitmittel zugefügt.

Die erhaltene Formmasse wird auf einem Doppelschneckenextruder zu Rohren mit 20mm Außendurchmesser und 2mm Wanddicke verarbeitet. Die Extrusionsparameter und Prüfergebnisse am Fertigerzeugnis sind Tabelle 1 zu entnehmen.

2. Zu 100T PVC-S (K-Wert 65) und 10T Schlagzähmodifikator werden 2,4T einer Stabilisatorkombination, bestehend aus 76,2% eines Mischsalzes mit einem Gehalt von 5,1% Cadmium, 1,2% Zink, 4,0% Barium und 31,0% Blei sowie 14,4% Laurinsäure, 31,3% Stearinsäure, 6,0% Benzoesäure und 7,0% phosphorige Säure, 15,0% Triethylenglykolstearinsäuremonoester, 2,5% Bisphenol A und 6,3% Kohlenwasserstoffwachs, zugegeben. Als separater Rezepturbestandteil werden noch 1,4T Gleitmittel zugegeben.

Die Verarbeitung und Ausprüfung erfolgt gemäß Beispiel I. Die erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiele verdeutlichen, daß gegenüber der bekannten Verfahrensweise eine erhebliche Cadmiumreduzierung erreicht wird.

Zum Vergleich mit der bekannten Verfahrensweise werden

- I. 100T PVC-S (K-Wert 65) und 10T Schlagzähmodifikator mit 3,8T einer Stabilisatorkombination, bestehend aus 1,9T Ba/Cd-Komplexstabilisator (12,0% Cd) und 1,9T 2-basischem Bleiphosphit sowie 3,2T Gleitmittel, gemischt und die erhaltene Formmasse wie in den Ausführungsbeispielen zu den entsprechenden Fertigerzeugnissen verarbeitet;
- II. 100T PVC-S (K-Wert 65) und 10T Schlagzähmodifikator mit 2,4T einer Stabilisatorkombination, bestehend aus 60,0% Cadmiumlaurat (22,0% Cd), 18,0% Bariumbenzoat, 8,0% neutralem Bleistearat, 10,5% Triethylenglykolbenzoesäurediester und 3,5% Pentaerythrit, gemischt und die erhaltene Formmasse ebenso zu den Fertigerzeugnissen verarbeitet.

Die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele I und II sind ebenfalls der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle 1

Prüfkriterien/Eigenschaften	Ausführungsbeispiele		Vergleichsbeispiele		
	1	2	I	II	
<b>Extrusionsparameter:</b>					
Massetemperatur	°C	174	172	171	172
Leistungsaufnahme	KW	0,95	0,90	0,55	0,40
Drehmoment	Nm	172	167	87	65
Schüttgewicht vom Dryblend	g/l	729	718	700	688
Ausstoß	g/min	150	140	80	75
Extrudereinstellung: Schneckendrehzahl 30U/min, L/D 32/16					
<b>Extrudateigenschaften:</b>					
Oberflächengüte		glatt, glänzend	glatt, glänzend	wellig, matt	wellig, glänzend
Schlagbiegefestigkeit ohne Bruch	%	100	100	60	35
Kerbschlagzähigkeit nach 6000 h Xenotest gemäß TGL 14 068/1, TGL 16-650 273/02/3	KJ/m <sup>2</sup>	8	8	2	1,5
Stillstandszeiten durch Werkzeugreinigung	%	3,5	2,5	25,0	12,0