



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 L 27/06
C 08 L 27/24
C 08 K 3/18
C 08 K 5/10



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

631 728

⑫① Gesuchsnummer: 14009/77

⑫② Anmeldungsdatum: 16.11.1977

⑫③ Priorität(en): 17.11.1976 DE 2652328

⑫④ Patent erteilt: 31.08.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1982

⑫⑦ Inhaber:
Neynaber Chemie GmbH, Loxstedt/Bremerhaven
(DE)

⑫⑧ Erfinder:
Dr. Kurt Worschech, Loxstedt (DE)
Peter Wedl, Loxstedt-Bexhövede (DE)

⑫⑨ Vertreter:
Kirker & Cie, Genève

⑫④ **Bleiverbindungen enthaltende Stabilisator-Gleitmittel-Kombination für Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid.**

⑫⑤ Die Kombination besteht aus einer Zusammensetzung, die enthält auf

- a) 100 Gewichtsteile mindestens eines Partialesters des Pentaerythrits und/oder Trimethylolpropan mit mindestens einer Fettsäure von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- b) 15 bis 1500 Gewichtsteile einer mehrbasischen Bleiverbindung.

Solche Stabilisator-Gleitmittel-Kombinationen für Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid zeichnen sich durch eine günstige Wirkung auf die Anfangsfarben des Stabilisierungssystems aus und bewirken ausserdem bei thermischer Belastung eine gute Langzeitstabilität.

PATENTANSPRÜCHE

1. Bleiverbindungen enthaltende Stabilisator-Gleitmittel-Kombinationen für Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid, nachchloriertem Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids mit einem überwiegenden Gehalt an Vinylchlorid, bestehend aus einer Zusammensetzung, die enthält auf

a) 100 Gewichtsteile mindestens eines Partialesters des Pentaerythrits und/oder des Trimethylolpropan mit mindestens einer Fettsäure von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

b) 15 bis 1500 Gewichtsteile einer zwei-, drei- oder vierbasischen Pb-Verbindung bzw. einer Kombination dieser Pb-Verbindungen.

2. Stabilisator-Gleitmittel-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialester des Pentaerythrits und/oder des Trimethylolpropan eine OH-Zahl zwischen 120 und 600, insbesondere zwischen 150 und 500 hat und die Säurezahl unter 15, insbesondere unter 8 liegt.

Es ist bekannt, Polyvinylchlorid, hergestellt nach dem Suspensions- oder Blockpolymerisationsverfahren, mit basischen Bleiverbindungen wie dreibasischem Bleisulfat oder zweibasischem Bleiphosphit oder zweibasischem Bleiphosphitsulfid gegen den zersetzenden Einfluss von Wärme und Licht zu stabilisieren. Die Wirkung dieser Verbindungen kann durch den Zusatz von Metallseifen, vorzugsweise neutralem oder basischem Bleistearat und/oder Calciumstearat verbessert werden. Üblicherweise werden je nach Verwendungszweck Zusätze von Weichmachern, Gleitmitteln, Pigmenten, Füllstoffen und dergleichen zugegeben. Sie bewähren sich bei der Herstellung von Rohren, Schläuchen, Profilen und Kabeln (Extrusionsverfahren) sowie bei der Herstellung von Fittings und Formstücken (Spritzgiessverfahren).

Zwar weisen die erwähnten bekannten Stabilisierungssysteme eine gute thermische Langzeitwirkung auf, jedoch ist es als äusserst nachteilig anzusehen, dass sie keine hellen und stabilen Anfangsfarben bei den mit ihrer Hilfe hergestellten Formkörpern erzielen lassen. Ausserdem sind die vornehmlich eingesetzten Bleiseifen stark staubend und aus diesem Grunde gewerbehygienisch bedenklich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, solche Stabilisator-Gleitmittel-Kombinationen zu finden, die eine entscheidende Verbesserung der Anfangsfarben gegenüber den bekannten Kombinationen bringen und ausserdem bei thermischer Belastung eine gute Langzeitstabilität bewirken. Insbesondere sollte durch Zusätze die Wirksamkeit der Bleistabilisatoren verbessert werden, wobei eine synergistische Wirkung angestrebt werden sollte. Durch Kombination der Zusätze sollte unter anderem der Einsatz der toxischen Bleiseifen vermieden werden.

Die erfindungsgemässe Stabilisator-Gleitmittel-Kombination für Formmassen auf Basis von Polyvinylchlorid, nachchloriertem Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids mit einem überwiegenden Gehalt an Vinylchlorid, besteht aus einer Zusammensetzung, die enthält auf

a) 100 Gewichtsteile mindestens eines Partialesters des Pentaerythrits und/oder Trimethylolpropan mit mindestens einer Fettsäure von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,

b) 15 bis 1500 Gewichtsteile einer mehrbasischen Bleiverbindung.

Die Partialester werden in an sich bekannter Weise durch Veresterung des Pentaerythrits bzw. Trimethylolpropan mit Fettsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen hergestellt. Dabei können übliche Katalysatoren mitverwendet werden. Vorzugsweise führt man die Reaktion so bzw. setzt die Reaktionsteilnehmer zur Veresterung in solchen Mengen ein, dass die Partialester eine OH-Zahl zwischen 120 und 600, insbesondere 150 und 500 haben. Das Reaktionsprodukt stellt im

Allgemeinen ein Gemisch verschiedener Ester dar und soll am Besten eine Säurezahl unter 15, insbesondere unter 8 aufweisen. Geeignete Fettsäuren zur Herstellung der Partialester sind beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- oder Behensäuren. Es können auch synthetische Fettsäuren der genannten Kettenlänge oder auch ungesättigte Säuren, wie Ölsäure, Linolensäure oder auch substituierte, wie Ricinolsäure oder Mono- bzw. Dihydroxystearinsäure eingesetzt werden. Aus praktischen Gründen werden Gemische von Fettsäuren verwendet, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden.

Als Bleistabilisatoren kommen zwei-, drei- und vierbasische Bleisulfate, zweibasisches Bleiphosphit bzw. -Phosphitsulfid, evtl. auch basische Bleicarbonate und Phthalate in Betracht.

Daneben können selbstverständlich auch neutrale fettsäure- vorzugsweise stearinsäure- Salze des Bleis und/oder Calciums sowie basische Bleiseifen eingesetzt werden.

Nach einer günstigen Ausführungsform können als weitere Verarbeitungshilfsmittel noch freie Fettsäuren mit etwa 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, Paraffine mit einem Erweichungsbereich von etwa 50 bis 110 °C, und/oder niedermolekulare Polyäthylensorten mit einem Erweichungspunkt unterhalb 140 °C sowie natürliche oder synthetische Wachse erwähnt werden. Selbstverständlich können den Polymerisatmischungen auch übliche Weichmacher, wie Dioctylphthalat, Dioctyladipat u.a., so wie auch Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe (Kreide, Kieselsäure, Kieselgur und dergl.) zugefügt werden.

Die erfindungsgemässen Mischungen entfalten eine gute stabilisierende Wirkung gegenüber Polyvinylchlorid, nachchloriertem Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids mit einem überwiegenden Gehalt an Vinylchlorid. Als Mischpolymerisationskomponenten kommen neben Vinylestern, wie Vinylacetat insbesondere Acrylsäureester oder Vinylidenchlorid infrage. Die Polymerisate bzw. Mischpolymerisate können nach bekanntem Verfahren, wie der Suspensions- oder Blockpolymerisation hergestellt sein. Ihr K-Wert kann zwischen etwa 35 und 80 liegen.

Es ist im allgemeinen hinreichend, zur Entfaltung einer guten Wirkung 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 4 Gewichtsprozent des erfindungsgemässen Stabilisator-Gleitmittel-Gemisches, bezogen auf Polyvinylchlorid bzw. die genannten Mischpolymerisate zuzusetzen.

Die erfindungsgemässen Kombinationen können als Stabilisator-Gleitmittel-Kombination bei der Herstellung von Rohren, Profilen, Platten, Kabeln und sonstigen Halbzeugen im Extrusionsverfahren eingesetzt werden. Sie eignen sich auch bei der Herstellung von Fittings und Formstücken durch Spritzgiessen.

Es muss als überraschend angesehen werden, dass Fettsäurepartialester des Pentaerythrits und des Trimethylolpropan zu einer erheblichen Verbesserung der Thermostabilität führen. Der Effekt übertrifft die Wirkung von Partialestern des Glycerins bei weitem, ohne dass es zu den bekannten nachteiligen Erscheinungen wie der Vergraugung durch Lichteinfluss kommt. Der erfindungsgemässe Zusatz kann genutzt werden, um bei sonst unveränderter Rezeptur wesentlich bessere Anfangsfarben und ein erheblich günstigeres Langzeitverhalten des Stabilisierungssystems zu erhalten oder, um den Gehalt an Primärstabilisatoren bis zu 30% zu reduzieren, und zwar bei unveränderter Langzeitstabilität, aber dennoch verbesserter Anfangsfarbe.

Schliesslich ist die Möglichkeit gegeben, auf den Einsatz der staubenden und toxischen Bleistearate zu verzichten, wenn man die zur Stearatbildung nötige Menge Fettsäure zwecks Umsetzung mit dem basischen Primärstabilisator der Rezeptur zuschlägt, d.h. die Reaktion der Fettsäure mit Blei-II-oxid im Mischaggregat bzw. in der Verarbeitungsmaschine vornimmt.

Beispiele

Die Wirkung der Stabilisatorkombinationen wurde anhand

von Walzfellen geprüft, wobei die sogenannte statische Thermostabilität ermittelt wurde. Dazu wurde auf einem Laborwalzwerk 450×220 mm (Fa. Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf das Prüffell hergestellt. Dann wurde in einem Trockenschrank (Heraeus FT 420R) mit 6 rotierenden Aluminiumhornden und einer Temperatur von 180 °C die Farbveränderung beobachtet. Alle 15 Minuten wurden Proben entnommen und begutachtet.

In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 7 ist in Abhängigkeit vom eingesetzten Partialester zunächst die Anfangsfarbe angegeben und dann die Zeit, nach der eine deutliche Änderung der Anfangsfarbe beobachtet wurde. Schliesslich ist der Zeitpunkt angegeben, bei dem der Test wegen starker Verfärbung abgebrochen wurde.

Es wurden die folgenden Partialester eingesetzt:

I	Pentaerythritstearinsäureester	OH-Zahl 302
II	Pentaerythritölsäureester	OH-Zahl 156
III	Pentaerythritölsäureester	OH-Zahl 198
IV	Pentaerythritcaprylcaprinsäureester	OH-Zahl 238
V	Pentaerythrithydroxystearinsäureester	OH-Zahl 394
VI	Trimethylolpropanmonohydroxystearinsäureester	OH-Zahl 470
VII	Pentaerythritstearinsäureester	OH-Zahl 425

Beispiel 1

Es wurde folgende Mischung untersucht:

- 100 Gew.-Teile Suspensions-PVC (K-Wert 60)
 3 Gew.-Teile 3-basisches Bleisulfat
 0,3 Gew.-Teile Calciumstearat
 2 Gew.-Teile Partialester

Tabelle 1

Partial- ester	Anfangs- farbe	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabilitäts- abbruch
ohne Zusatz	leicht gelblich	60'	180'
I	g. leicht gelbl.	120'	270'
II	do.	120'	240'
III	do.	120'	270'
IV	do.	120'	240–270'
V	do.	120'	270'
VII	do.	90'	270'

Beispiel 2

Es wurde eine Mischung hergestellt aus jeweils 100 Gewichtsteilen Suspensions-PVC (K-Wert 60) und 3 Gewichtsteilen dreibasischem Bleisulfat und wechselnden Mengen an Partialester I.

Zum Vergleich wurde ein Gleitmittel ähnlicher rheologischer Wirksamkeit (techn. Wachsester, durchschnittl. Kettenlänge C-31) herangezogen.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Gew.-Teile Partialester	Anfangsfarbe	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabi- litäts- abbruch	
5	ohne Zusatz	leicht gelblich	30'	165'
2 Gew.-Teile	g. leicht gelbl.	135'	235'	
10 1,5 Gew.-Teile	fast weiss	120'	210'	
1,0 Gew.-Teile	fast weiss	60'	195'	
2 Gew.-Teile	fast weiss	45'	180'	
techn. Wachsester				

Beispiel 3

Es wurde eine Mischung hergestellt aus

- 100 Gew.-Teilen Suspensions-PVC (K-Wert 60)
 2 Gew.-Teilen 3-basischem Bleisulfat
 20 0,3 Gew.-Teilen Calciumstearat und
 verschiedenen Gewichtsteilen Partialester I.
 Zum Vergleich wurde ein Gleitmittel ähnlicher rheologischer Wirksamkeit (techn. Wachsester, durchschnittl. Kettenlänge C-31) herangezogen.
 25 In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die gefundenen Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 3

30	Partialester	Anfangsfarbe	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabilitäts- abbruch
35	ohne Zusatz	leicht gelblich	60'	135'
	1,0 Gew.-Teile	g. leicht gelbl.	90'	165'
	2,0 Gew.-Teile	fast weiss	135'	180'
	2,0 Gew.-Teile	g. leicht gelbl.	75'	165'
40	techn. Wachsester			

Beispiel 4

- 45 Es wurde eine Mischung hergestellt aus
 100 Gew.-Teilen Suspensions-PVC (K-Wert 60)
 1 Gew.-Teil 3-basischem Bleisulfat
 Diesem Gemisch wurden wechselnde Gewichtsteile Partialester I zugesetzt.
 50 Zum Vergleich wurde ein Gleitmittel ähnlicher rheologischer Wirksamkeit (techn. Wachsester, durchschnittl. Kettenlänge C-31) herangezogen.
 Die gefundenen Ergebnisse sind nachfolgender Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

Gew. Partialester	Anfangsfarbe	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabi- litäts- abbruch
60			
ohne Zusatz	g. leicht gelbl.	15'	75'
2 Gew.-Teile	g. leicht gelbl.	30'	120'
65 1,5 Gew.-Teile	do.	30'	105'
2 Gew.-Teile	do.	15'	75'
techn. Wachsester			

Beispiel 5

Es wurden verschiedene Mischungen hergestellt aus jeweils
 100 Gew.-Teilen Suspensions-PVC (K-Wert 60)
 1 Gew.-Teil 3-basischem Bleisulfat
 0,5 Gew.-Teilen 2-basischem Bleistearat
 2,0 Gew.-Teilen Partialester

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind in Abhängigkeit von den verschiedenen Partialestern die gefundenen Resultate wiedergegeben. Alle geprüften Felle hatten eine leicht gelbliche Anfangsfarbe.

Tabelle 5

Gew.-Teile Partialester	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabilitäts- abbruch
ohne Zusatz	60'	120'
2 Gew.-Teile I	105'	135'
2 Gew.-Teile II	90'	135'
2 Gew.-Teile III	90'	135'
2 Gew.-Teile IV	90'	135'
2 Gew.-Teile V	90'	150'
2 Gew.-Teile VII	90'	135'

Beispiel 6

Es wurden Mischungen hergestellt aus
 100 Gew.-Teilen Suspensions-PVC (K-Wert 70)
 30 Gew.-Teilen Dioctyl-phthalat
 1,5 Gew.-Teilen 3-basischem Bleisulfat
 0,5 Gew.-Teilen 2-basischem Bleistearat

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind in Abhängigkeit von dem eingesetzten Partialester die gefundenen Ergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 6

Partialester jeweils 1,5 Gew.-Teile	Anfangsfarbe	deutl. Veränderung der Anfangsfarbe	Stabi- litäts- abbruch
ohne Zusatz	leicht gelblich	90'	300'
I	g. leicht gelbl.	180'	360'
IV	fast weiss	150'	360–390'
VI	g. leicht gelbl. fast weiss	180'	360'

Tabelle 8

Nr. Misch.	Drehmoment mkp	Leistungs- aufn./Amp.	Ausstoss g/min.	Massetemp. (Düse) °C	Massedruck kp/cm ² Zone:	1	2	3
1	7,2	5,7	37	207	275	422	270	
2	9,8	5,8	44	203	261	400	260	
3	8,5	5,7	42	203	265	445	282	

Beispiel 7

Es wurden Mischungen hergestellt aus
 100 Gew.-Teilen Suspensions-PVC (K-Wert 65)
 0,3 Gew.-Teilen Calciumstearat
 0,15 Gew.-Teilen Paraffin (Erstarrungspunkt 105 °C)
 0,15 Gew.-Teilen Stearinsäure

In der nachfolgenden Tabelle wird veranschaulicht, dass durch Zusatz des Partialesters I der Ersatz von dibasischem Bleistearat möglich ist, ohne dass die Thermostabilität des Ansatzes vermindert wird. Es gelingt sogar, die Anfangsfarbe zu verbessern.

Tabelle 7

Nr.	Zusätzliche Mischungs- bestandteile	Anfangs- farbe	deutl. Ver- änderung d. Anfangs- farbe	Stabi- litäts- abbruch
15				
20				
1	1,0 3-bas. Bleisulfat 1,0 2-bas. Bleistearat 0,8 techn. Wachsester (durchschnittl. Kettenlänge C-32)	gelblich	15'	135'
25				
2	1,5 3-bas. Bleisulfat 0,8 techn. Wachsester (durchschnittl. Kettenlänge C-32)	fast weiss	15'	120'
30				
	0,5 Stearinsäure			
3	1,5 3-bas. Bleisulfat 0,8 Partialester I 0,5 Stearinsäure	ganz leicht gelblich	60'	135'
35				
40				

Mit den Mischungen 1 bis 3 wurden zusätzlich rheologische Untersuchungen vorgenommen:

Auf einem Einschnecken-Laborextruder (Troester) (Schnecke: D=30 mm Ø, 1=25 D, Kompression: 1:2) wurde ein Flachband 20×1 mm extrudiert. Die rheologischen Daten sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Zylindertemperatur: 150/160/170/175/165 in °C
 Werkzeugtemperatur: 160/160/160 in °C
 Drehzahl: 40 Upm

Tabelle 9

Die Extrudate der 3 Mischungen haben ein vergleichbares Oberflächenfinish, jedoch sind die der Mischungen 2 und 3 erheblich heller. An diesen Flachbandprofilen wurde zusätzlich die Thermostabilität geprüft, deren Durchführung eingangs beschrieben wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgender Tabelle 9 zu entnehmen.

Profil nach 5 Misch.	Anfangs- farbe	leichte Farbver- tiefung n.	deutl. Farbver- tiefung nach	Stabi- litäts- abbruch
1	gelb, leicht bräunl.	60'	90'	210'
10 2	hellgelb	60'	90'	180'
3	gelb	60'	150'	210'