



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

391 474 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3088/88

(51) Int.Cl.⁵ : C08K 13/02
C08K 3/34, 5/3477,
C08L 27/04, 27/06

(22) Anmeldetag: 19.12.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1990

(45) Ausgabetag: 10.10.1990

(73) Patentinhaber:

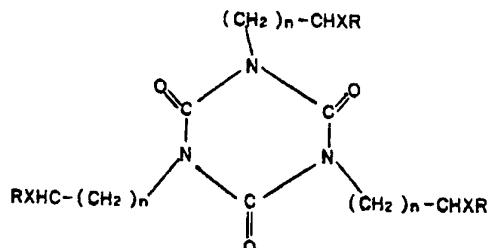
BBU-CHEMIE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-9601 ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:

STERN PETER
ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).
MESZAROS PETER DR.
VILLACH, KÄRNTEN (AT).

(54) VERARBEITUNGZUSATZ FÜR HALOGENHALTIGE POLYMERE

(57) Verarbeitungszusatz für halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, mit einem Gehalt an einem synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden feinteiligen Alkalialumosilikat, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung 0,7 bis 1,1 Me₂O·Al₂O₃·1,3 bis 2,4 SiO₂ hat, wobei Me für ein Alkalimetall steht, bei dem das Alkalialumosilikat in Kombination mit mindestens einem Isocyanursäurederivat I, in der die n jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3 stehen, die X jeweils für H oder für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 oder 2 C-Atomen stehen und die R jeweils für -OH oder -COOH stehen, und in der die n, X und/oder R vorzugsweise die gleiche Bedeutung aufweisen, vorliegt, sowie unter Verwendung dieser Kombination stabilisierte halogenhaltige Polymere.



B

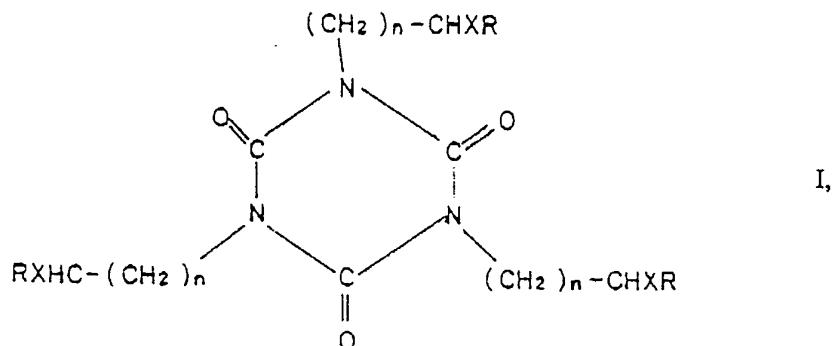
474
391

AT

Die Erfindung betrifft einen Verarbeitungszusatz für halogenhaltige Polymere, insbesonder PVC, mit einem Gehalt an einem synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden feinteiligen Alkalialumosilikat, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung 0,7 bis 1,1 $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3$ bis 2,4 SiO_2 hat, wobei Me für ein Alkalimetall steht.

5 Mit anderen Worten betrifft die Erfindung die Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren, wobei dieser
 Begriff Homopolymerivate oder Copolymerivate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polymerivate
 mit anderen Polymermassen erfaßt. Wenn es nicht erwünscht ist für die Stabilisierung Blei-, Zinn- oder Barium-
 /Cadmium-Verbindungen einzusetzen, so verwendet man an ihrer Stelle Seifen von Alkali- und/oder
 Erdalkalimetallen bzw. Zink in Kombination mit verschiedenen Costabilisatoren. Als Costabilisator wurde unter
 10 anderem auch synthetisches, kristallines, 13 - 25 Gew. % gebundenes Wasser enthaltendes feinteiliges
 Alkalialumosilikat (Zeolith), das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung 0,7 bis 1,1
 $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3$ bis 2,4 SiO_2 hat, wobei Me für ein Alkalimetall steht, vorgeschlagen. In weiterer Folge
 wird diese Substanz einfacheitshalber nur Alkalialumosilikat genannt. Dieses Alkalialumosilikat wird besonders
 15 vorteilhaft in Kombination mit bestimmten weiteren Costabilisatoren eingesetzt, wie die DE-OS 2941596,
 3113442, 3247737 und 3332003 lehren.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die Kombination von Alkalialumosilikaten mit bestimmten Isocyanursäurederivaten die Farbe und die Thermostabilität von halogenhaltigen Polymeren in nicht vorhersehbarer Weise verbessert. Dementsprechend ist ein erfindungsgemäßer Verarbeitungszusatz vor allem dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat in Kombination mit mindestens einem Isocyanursäurederivat der Formel



35 in der die n jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3 stehen, die X jeweils für H oder für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 oder 2 C-Atomen stehen und die R jeweils für OH oder COOH stehen, und in der die n, X und/oder R vorzugsweise die gleiche Bedeutung aufweisen, vorliegt. Bevorzugt sind dabei Isocyanursäurederivate der Formel I, in denen die X für H stehen. Besonders bevorzugte Isocyanursäurederivate sind das Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC) und das Tris-(2-carboxyethyl)-isocyanurat (TCEIC). THEIC ist zwar in Zusammenhang mit der Stabilisierung von PVC bereits vorgeschlagen worden, siehe z. B. die GB-PS 2037777 und 2037778 sowie die JP-PS 7805057; die 40 besonders vorteilhafte Kombination mit Alkalialumosilikaten wurde jedoch nirgends erwähnt und lag auch nicht nahe. Die erfindungsgemäß in Kombination mit einem Alkalialumosilikat eingesetzten Isocyanursäurederivate sind bekannte Verbindungen bzw. lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

45 Es ist weiterhin erfundungsgemäß bevorzugt, daß das Alkalialumosilikat und das Isocyanursäurederivat zusammen mit Seifen von Alkali und/oder Erdalkali- und Zinkseifen als Primärstabilisatoren eingesetzt sind. Die erfundungsgemäße Kombination Alkalialumosilikat/Isocyanursäurederivat kann weiterhin zusammen mit üblichen Gleitmitteln, Stabilisatoren mit Gleitwirkung, weiteren Costabilisatoren und sonst üblichen Zusätzen wie Antioxidantien, Zusatzstoffen zur Verbesserung der Schlagfestigkeit, Epoxiden, Weichmachern, Pigmenten und/oder Füllstoffen eingesetzt sein. Als Gleitmittel kommen in Frage Metallseifen (wie Calciumstearat oder andere Salze langkettiger aliphatischer Carbonsäuren), Wachse, langkettige Alkohole, Paraffine, Fettsäuren, Fettsäureester (z. B.: Ester oder Partialester von Polyolen wie Glykole, Glycerin, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole mit Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen) oder Fettsäureamide. Die erfundungsgemäße Kombination kann weiterhin vorteilhaft zusammen mit epoxidierten Estern von ungesättigten Fettsäuren, wie epoxidiertem Sojaöl, eingesetzt werden. Von den Antioxidantien haben sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 50 55 2,6-Di-tertiärbutyl-4-methylphenol (BHT) eine besonders vorteilhafte Wirkung.

Der erfundungsgemäße Verarbeitungszusatz kann in üblicher Weise formuliert werden, u. a. als Pulver; bevorzugt ist die Form eines Granulats, insbesondere eines Kompaktgranulats, Aufbaugranulats oder über eine plastische oder flüssige Phase erhaltenen Granulats.

60 Die Erfindung betrifft weiterhin mit der erfindungsgemäßen Kombination stabilisierte halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC-Massen wie PVC-Homo- oder Mischpolymerisate, die in beliebiger Weise hergestellt worden sind.

Vorzugsweise enthalten die Polymere das Alkalialumosilikat in Anteilen von 0,2 bis 5 Gew.-% und das Isocyanursäurederivat in Anteilen von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

5 Beispiel 1:

100 Gewichtsteile Suspensions-PVC (K-Wert 68) werden mit folgenden Komponenten vermischt:

0,7 Gewichtsteile (GT) Calciumlaurat

0,6 Gewichtsteile (GT) Zinklaurat

0,5 Gewichtsteile (GT) Syntheseparaffin

(Fischer-Tropsch-Paraffin)

10 Dazu kommen weitere Komponenten entsprechend Tabelle 1.

Tabelle 1

	Ansatz Nr.	GT	Substanz	Zuordnung
15	1	1,0	Alkalialumosilikat	Vergleichsbeispiel
20	2	1,0 0,2	Alkalialumosilikat Stearoylbenzoylmethan	- " -
25	3	0,9 0,2 0,1	Alkalialumosilikat Stearoylbenzoylmethan BHT	- " -
30	4	1,0 0,4	Alkalialumosilikat THEIC	Erfindungsgemäß
35	5	1,0 0,4 0,1	Alkalialumosilikat THEIC BHT	- " -
40	6	0,9 0,7	Alkalialumosilikat THEIC	- " -
45	7	0,9 0,7 0,1	Alkalialumosilikat THEIC BHT	- " -
50	8	0,9 0,7 0,1 3,0	Alkalialumosilikat THEIC BHT expoxidiertes Sojaöl	- " -
55	9	0,9 0,2 0,1	Alkalialumosilikat TCEIC BHT	- " -
60	10	2,0 0,4	Alkalialumosilikat THEIC	- " -

5 Die Wirkung der Stabilisatorkombinationen wird an Hand der statischen Thermostabilität von Walzellen geprüft. Zu diesem werden die Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchloridformmassen auf einem Laborwalzwerk der Firma Collin, Walzendurchmesser 200 mm, bei einer Walzentemperatur von 180° C und einer Walzendrehzahl von 21 bzw. 24 min⁻¹ im Verlauf von 5 Minuten zu Prüffellen verarbeitet. Die ca. 0,3 mm dicken Felle werden zu Streifen von ca. 15 mm Breite geschnitten und in einem Mathis-Laborthermotester, Type LTF-ST, geprüft. Beurteilt wurde die Zeit in Minuten bis zur Schwarzfärbung (Stabilitätsabbruch) und der Yellowness-Index nach 0, 5, 10 und alle weiteren 10 Minuten.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10 Beispiel 2:

10 Gewichtsteile Suspensions-PVC (K-Werte 68) werden mit folgenden Komponenten vermischt:

1,0 Gewichtsteile (GT) Calciumstearat

0,8 Gewichtsteile (GT) Zinkstearat

0,5 Gewichtsteile (GT) Syntheseparaffin

(Fischer-Tropsch-Paraffin)

15 Dazu kommen weitere Komponenten entsprechend Tabelle 3.

Tabelle 3

	Ansatz Nr.	GT	Substanz	Zuordnung
20	11	2,0	Alkalialumosilikat	Vergleichsbeispiel
25	12	2,0 0,2	Alkalialumosilikat Stearoylbenzoylmethan	- " -
30	13	2,0 1,0	Alkalialumosilikat THEIC	Erfindungsgemäß
35	14	1,0 1,0	Alkalialumosilikat THEIC	- " -
40	15	1,0 1,0 0,1	Alkalialumosilikat THEIC BHT	- " -
45				

50 Die Wirkung der Stabilisatorkombinationen wird wie in Beispiel 1 an Hand der statischen Thermostabilität von Walzellen geprüft.
 Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Ansatz Nr.	Stabilitäts- abbruch nach Minuten	Yellowness-Index nach Minuten									
		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
1	24	41,2	44,8	61,9	70,1	47,7					
2	32	17,7	19,1	22,5	26,5	43,0					
3	35	17,4	18,4	23,5	32,1	52,7	64,9	86,8	111,3	84,7	99,9
4	67	22,5	24,7	27,7	38,5	54,2	70,9	79,6	106,5	106,5	109,4
5	125	18,0	17,5	19,1	23,5	36,3	47,9	62,9	79,2	-	-
6	83	18,3	18,8	20,1	25,2	35,1	48,2	61,0	67,6	72,7	104,2
7	120	18,6	19,3	20,7	24,3	33,7	48,2	53,0	60,7	63,5	73,7
8	132	14,7	19,7	20,4	23,9	33,6	41,2	55,1	68,0	80,8	98,8
9	118	19,1	20,0	23,5	30,5	41,2	50,3	60,3	72,3	96,5	114,9
10	100	21,2	23,1	26,4	36,3						

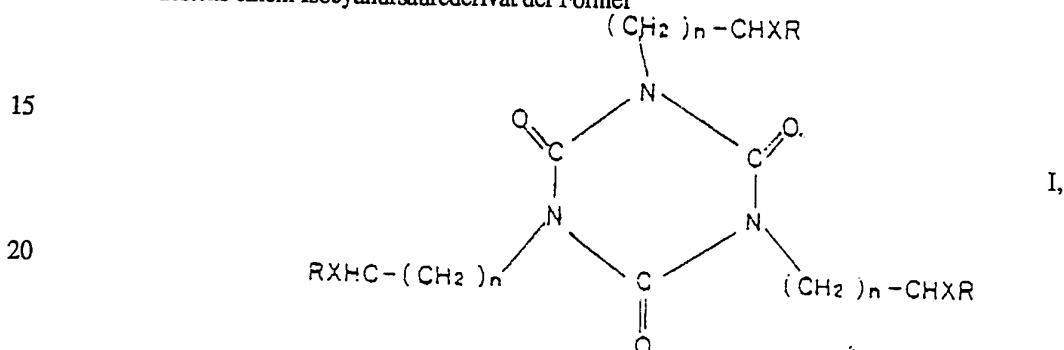
Tabelle 4

Ansatz Nr.	Stabilitäts- abbruch nach Minuten	Yellowness-Index nach Minuten									
		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
11	40	45,9	45,9	61,5	85,0	84,3					
12	38	22,7	22,8	28,5	36,8	45,2					
13	110	18,6	18,0	19,4	23,2	32,4	46,3	60,0	82,2	101,5	117,2
14	87	19,5	18,6	18,9	24,0	37,2	49,0	66,4	86,9	109,1	123,0
15	98	21,7	21,9	26,1	33,3	49,1	59,5	69,6	73,3	80,1	99,4

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verarbeitungszusatz für halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, mit einem Gehalt an einem synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gew.-% gebundenes Wasser enthaltenden feinteiligen Alkalialumosilikat, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung 0,7 bis 1,1 $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3$ bis 2,4 SiO_2 hat, wobei Me für ein Alkalimetall steht, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat in Kombination mit mindestens einem Isocyanursäurederivat der Formel



25 in der die n jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3 stehen, die X jeweils für H oder für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 oder 2 C-Atomen stehen und die R jeweils für -OH oder -COOH stehen, und in der die n, X und/oder R vorzugsweise die gleiche Bedeutung aufweisen, vorliegt.

- 30 2. Verarbeitungszusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat in Kombination mit einem Isocyanursäurederivat der Formel I vorliegt, in der die X für H stehen.
- 35 3. Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanursäurederivat das Tris-(2-hydroxymethyl)-isocyanurat oder das Tris-(2-carboxyethyl)-isocyanurat eingesetzt ist.
- 40 4. Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat und das Isocyanursäurederivat zusammen mit mindestens einem üblichen Primärstabilisator auf Basis einer Metallseife, insbesondere Verbindungen von Ba, Ca, Mg und/oder Zn, eingesetzt sind, wobei das Barium auch als Alkylphenolat vorliegen kann.
- 45 5. Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat und das Isocyanursäurederivat zusammen mit üblichen Gleitmitteln eingesetzt sind.
- 50 6. Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat und das Isocyanursäurederivat zusammen mit epoxidiertem Sojaöl eingesetzt sind.
7. Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalialumosilikat und das Isocyanursäurederivat zusammen mit einem sterisch gehinderten Phenol eingesetzt sind.
- 55 8. Stabilisierte halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Verarbeitungszusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthalten.
9. Polymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Alkalialumosilikat in Anteilen von 0,2 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Polymer, enthalten.
10. Polymere nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Isocyanursäurederivat in Anteilen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Polymer, enthalten.