



(19) **Republik
Österreich
Patentamt**

(11) Nummer: **AT 401 771 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 204/94

(51) Int.Cl.⁶ : **C01G 1/00**
C01F 1/00

(22) Anmeldetag: 3. 2.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1996

(45) Ausgabetag: 25.11.1996

(56) Entgegenhaltungen:

EP 509864A1 GB 1058395A AT 396365B EP 151736A2
EP 61739A1 EP 432495A1 EP 189899A2 US 4075126A

(73) Patentinhaber:

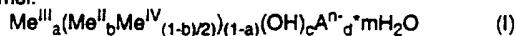
CHEMSON POLYMER-ADDITIVE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-9601 ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:

SCHILLER MICHAEL DR.
ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).
HENSEL HARTMUT DR.
KLAGENFURT-VIKTRING, KÄRNTEN (AT).
EBNER PAUL
ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).
DOLLESCHAL KLAUS
VILLACH, KÄRNTEN (AT).
JANK CORINNA
EGG, KÄRNTEN (AT).

(54) NEUE BASISCHE SUBSTANZEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, STABILISATOREN DARAUS UND MIT DIESEN STABILISIERTE HALOGENHALTIGE POLYMERE

(57) Vorgeschlagen werden basische Substanzen, insbesondere Schichtgitterverbindungen, der allgemeinen Formel:



worin bedeuten

Me^{II} ein zweiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

Me^{III} ein dreiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

Me^{IV} ein vierwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

A^{n-d} ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch derer,

$0.05 < a < 0.5$

$0 < b < 1$

$m = 0$ bis 2

$c+d=2+a$, worin $c=2$ ausgenommen ist,

ein Verfahren zu deren Herstellung, Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere sowie stabilisierte halogenhaltige Polymere.

B

401 771

AT

AT 401 771 B

Die Erfindung betrifft basische Substanzen, insbesondere Schichtgitterverbindungen, der allgemeinen Formel:



5

worin bedeuten

M^{II} ein zweiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

M^{III} ein dreiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

M^{IV} ein vierwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

10 A^{n-} ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch derer,

$0.05 < a < 0.5$

$0 < b < 1$

$m = 0$ bis 2

$c + d = 2 + a$, worin $c = 2$ ausgenommen ist,

15 in Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in einer halogenhaltigen Harzzusammensetzung mit einer verbesserten Thermostabilität, Anfangsfarbe und einem verbesserten Farbverlauf.

Ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), geht bei Durchführung einer Schmelzverformung in eine Polyenstruktur über, wobei Salzsäure eliminiert und das Polymere verfärbt wird. Um die Thermostabilität des Polymeren zu verbessern, ist es üblich, Metallcarboxylate als Stabilisatoren in das Harz einzuarbeiten. Da jedoch die Einarbeitung der Stabilisatoren allein bei einem längeren Schmelzformverfahren zu einem sogenannten Metallverbrennen führen kann, weiches eine Schwärzung des Polymeren hervorruft, ist es allgemeine Praxis, einen Costabilisator, wie z.B. Polyole (wie Pentaerythrit), organische Phosphorigsäureester (wie Triphenylphosphit), Epoxiverbindungen (wie epoxidiertes Sojaöl) o.ä. zuzusetzen.

25 Da basische Bleisalze ebenso wie andere schwermetallhaltige Stabilisatoren als toxisch eingestuft sind, versucht man Stabilisierungsalternativen zu finden. Es ist eine Vielzahl von Kombinationen aus anorganischen und organischen Verbindungen als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere bekannt. In der DE 30 19 632 und in der EP 189 899 werden Hydrotalcite als Stabilisatoren vorgeschlagen. Diese Verbindung ist Mischungen aus Ca-Zn-Metallcarboxylaten, was die Hitzestabilität und die Transparenz betrifft, überlegen.

30 Jedoch kann durch die Verwendung von Hydrotalciten das Problem der Verfärbung des Polymeren während der Verarbeitung nicht gelöst werden. Gemäß EP 63 180 wird vorgeschlagen, zur Lösung dieses Problems Kombinationen aus Hydrotalciten und 1,3-Diketoverbindungen zu verwenden.

In DE 39 41 902 und DE 41 06 411 bzw. in DE 40 02 988 und DE 41 06 404 sowie in DE 41 03 881 werden basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite bzw. basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Carboxylate sowie Hydrocalumite als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, vorgeschlagen. Diese Verbindungen sind Mischungen mit Hydrotalciten, was die Hitzestabilität und die Transparenz betrifft, unterlegen. Weiterhin können durch die Verwendung derartiger Verbindungen mit Hydratwasser Probleme bei der Verarbeitung des halogenhaltigen Harzes durch die Abspaltung des Kristallwassers auftreten; vgl. M. Meyn "Doppelhydroxide und Hydroxidoppsalze - Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten", Dissertation, Kiel 1991. In der EP-A-02 56 872 wird vorgeschlagen, diesen Nachteil durch die Zugabe von feinstteiligem Magnesiumoxid zu beheben.

In DE 41 03 916 und DE 41 06 403 werden basische Hydroxyverbindungen aus zwei- und dreiwertigen Metallionen, die als "nicht vom Hydrotalcityp" definiert werden, u.a. als PVC-Stabilisatoren beansprucht. Diese Verbindungen sind ebenso Mischungen mit Hydrotalciten, was die Hitzestabilität und die Transparenz angeht, unterlegen. Weiterhin können auch hier bei der Verwendung derartiger Verbindungen mit Hydratwasser Probleme bei der Verarbeitung des halogenhaltigen Harzes durch die Abspaltung des Kristallwassers auftreten.

50 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Substanzen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere eignen, ohne die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung basischer Substanzen, insbesondere Schichtgitterverbindungen, der allgemeinen Formel

55



worin bedeuten

M^{II} ein zweiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

AT 401 771 B

M^{III} ein dreiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

M^{IV} ein vierwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,

A^{n-} ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch derer,

$0.05 < a < 0.5$

5 $0 < b < 1$

$m = 0$ bis 2

$c + d = 2 + a$, worin $c = 2$ ausgenommen ist.

Die erfindungsgemäßen Substanzen sind neue chemische Verbindungen, die kristallisiert sind, Gitterstruktur aufweisen und somit scharfe Röntgenbeugungsspektren liefern.

10 Die EP-A 509 864 betrifft die Stabilisierung von chlorierten Polymeren mit nebeneinander mechanisch eingenischten Verbindungen a) und b), wobei a) mindestens eine Bleiverbindung oder mindestens eine Organozinnverbindung und b) mindestens ein basisches, nicht kristallines sondern amorphes Carbonat von Magnesium und Aluminium der Formel $(MgO)_y \cdot Al_2O_3 \cdot (CO_2)_x \cdot (H_2O)_z$ ist. Vergleichsversuche belegen, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der der bekannten Mischung überlegen ist.

15 Die GB-PS 1 058 395 betrifft Zirkonverbindungen und deren Komplexe, die u.a. als Stabilisatoren für PVC dienen. Darin sind Zirkonium und ein oder zwei zweiwertige Metalle D enthalten. Bei zwei zweiwertigen Metallen entsprechen sie der Formel $D^1D^2Zr(OH)_n \cdot X_m$, wobei X eine Carbonsäure oder eine Mischung von Carbonsäuren mit oder ohne Phenolverbindungen ist.

20 Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Verbindungen fehlt dabei ein dreiwertiges Metall und die bekannten Verbindungen haben auch eine schlechtere Wirkung, insbesondere rufen sie Beläge auf den Verarbeitungswalzen hervor.

25 Die AT-PS 396 365 betrifft Zusätze für harzgebundene Reibbelagmischungen, hat also mit der Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren keinen Zusammenhang. Es sind Festschmierstoffe geoffenbart, nämlich MnS, das auch in Mischung mit anderen Metallsulfiden, -oxiden, -phosphaten und Sulfaten vorliegen kann. Keine dieser Verbindungen ist neu oder hat irgendeine Ähnlichkeit mit erfindungsgemäßen Verbindungen.

30 Die EP-A 151 736 betrifft Datenträgerplatten aus PVC oder Copolymeren davon, die anorganische Stabilisatoren in Pulverform enthalten. Die Stabilisatoren sollen antacidische Wirkung haben und sind Metallverbindungen aus den Gruppen II und III des Periodensystems, nämlich Oxide, Hydroxide, Silikate oder Phosphate, Mischoxide und Komplexsalze davon. Als Beispiele sind Kalziumhydroxid, Hydrotalcit der Formel $Mg_6Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$, basisches Aluminium/Magnesiumcarbonathydrat der Formel $Mg_{4.5}Al_2(OH)_3CO_3 \cdot 3.5H_2O$ und Aluminium/Magnesiumcarbonat der Formel $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ genannt. Zum Unterschied von den erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten diese Verbindungen kein vierwertiges Metall.

35 Sie können in Kombination mit einem organischen Zinnesterabilisator eingesetzt werden und die Wirkung dieser Mischungen ist etwa mit der gemäß der EP-A 509 864 zu vergleichen.

40 Die EP-A 061 739 betrifft die Verwendung einer wässrigen Aufschlämmung, die durch Lösen oder Dispergieren von a) einem Alkalasilikat der Formel $M_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$, b) Borsäure, c) einem Alkalimetallhydroxid, d) MgO und/oder $Mg(OH)_2$, e) TiO_2 und/oder $Ti(OH)_4$, und f) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ und Al_2O_3 -Sol, erhalten wird, als Plattierungsverbinderungsmittel bei einem einseitigen Heißtauchplattierungsverfahren. Keine der eingesetzten Verbindungen ist neu - aus der Herstellungsweise und der Definition "wässrige Aufschlämmung" ergibt sich klar, daß keine einheitliche Verbindung vorliegen kann, dies wird allerdings auch nicht behauptet.

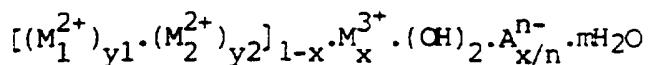
45 Die EP-A 432 495 betrifft eine stabilisierte halogenhaltige Harzzusammensetzung, in die a) ein Hydrotalcit, b) eine Zinkverbindung, c) $Mg(OH)_2$, sowie d) eine β -Diketonverbindung und/oder eine Phosphitverbindung einkomponiert sind, also nebeneinander vorliegen

Als Formel für den Hydrotalcit wird



angegeben, wobei M Mg oder eine Mischung von Mg und Zn ist. Zum Unterschied von den erfindungsgemäßen Verbindungen liegt in Hydrotalcit kein vierwertiges Metall vor.

55 Die EP-A 189 899 betrifft stabilisierte Kunstrarzzusammensetzungen, die Halogene und/oder saure Substanzen enthalten, wobei der Stabilisator ein Hydrotalcit der Formel



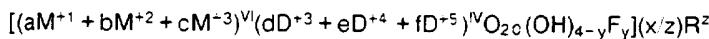
5 ist. Dabei gilt

- M₁ = mindestens eines von Mg, Ca, Sr, Ba,
- M₂ = mindestens eines von Zn, Cd, Pb, Sn,
- M₃ = z.B. Al, Bi, In, Sb, B, Ga und Ti.

10 Auch in diesen Hydrotalciten liegt zum Unterschied von den erfindungsgemäßen Verbindungen kein vierwertiges Metall vor.

Durch Vergleichsversuche wurde nachgewiesen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den Hydrotalciten gemäß den EP-A 432 495 und 189 899 überlegene Wirkung zeigen.

15 Die US-PS 4 075 126 betrifft einen Katalysator zum Alkylieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dieser Katalysator ist ein synthetisches, 2:1 trioctahedrales Schichtgitter-Tonmineral vom Smectit-Typ, das Metall-Kationen, deren Pauling-Elektronegativität > 1 ist, in einer Kationenaustausch-Position an der Oberfläche des genannten Minerals enthält. Als allgemeine Strukturformel ist dafür angegeben:



20 wobei

$$11 \leq a + 2b + 3c \leq 12.3$$

$$31 \leq 3d + 4e + 5f \leq 32$$

$$43 \leq a + 2b + 3c + 3d + 4e + 5f \leq 43.67$$

$$x = 44 - (a + 2b + 3c + 3d + 4e + 5f)$$

$$25 0 \leq y \leq 4$$

$$0 \leq a \leq 1$$

$$5 \leq b \leq 6$$

$$0 \leq c \leq 0.3$$

$$0 \leq d \leq 1$$

$$30 7 \leq e \leq 8$$

$$0 \leq f \leq 0.4$$

wenn a = 0 dann sei (1) f > 0;

oder (2) c > 0 und M⁺³ und D⁺³ seien nicht Al⁺³, wenn M⁺² 100 mol% Mg⁺² ist

und wobei die Kationen M in der octahedraalen Schicht sind und deren Ionenradius nicht größer als 0.75 Å sind, die Kationen D in den beiden äußeren octahedraalen Schichten sind und deren Ionenradius nicht größer als 0.64 Å sind, und R mindestens eines der genannten metallischen Kationen ist, das eine Pauling-Elektronegativität > 1 und eine Valenz z hat.

35 Diese Verbindungen zeigen die Kombination ein-, zwei-, drei-, vier- und fünfwertiger Metalle. Zwingend sind zwei- und vierwertige Metalle M bzw. D enthalten, da b und e > 0 sind. Im Falle, daß kein einwertiges Metall enthalten ist, ist zwingend ein fünfwertiges Metall enthalten, so daß die Kombination zwei-, vier- und fünfwertiges Metall vorliegt. Im Falle, daß kein ein- oder fünfwertiges Metall enthalten ist, könnte es sich um ein zwei-, drei- und vierwertiges Tonmineral handeln. Die Bedingung für das vierwertige Metall ist weiterhin, daß der Ionenradius nicht größer als 0.65 Å ist. Die vierwertigen Metalle Titan, Zinn und Zirkonium sind nicht davon betroffen, da ihr Ionenradius größer ist.

40 45 Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten demgegenüber kein fünfwertiges Metall und sind überdies ausschließlich hydroxidische Verbindungen, während die Verbindungen gemäß der US-PS 4 075 126 vorwiegend oxidisch sind. Weiterhin sind die Verbindungen gemäß dieser US-PS zum Kationentausch befähigt; die erfindungsgemäßen Verbindungen sind aber Anionentauscher, deren Stabilisatorwirkung in halogenhaltigen Polymeren somit wahrscheinlich u.a. die ist, daß sie bei der Verarbeitung freigesetztes Halogen gegen (OH) oder das enthaltene Anion tauschen.

50 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Substanzen halogenhaltigen, thermoplastischen Harzen und den daraus hergestellten Teilen eine höhere Hitzebeständigkeit im Vergleich zu halogenhaltigen, thermoplastischen Harzen und den daraus hergestellten Teilen, die nicht die erfindungsgemäßen Substanzen enthalten, verleihen. Die erfindungsgemäßen Substanzen verhindern Verfärbungen bei der Herstellung von z.B. Hart-PVC-Extrudaten. Sowohl der Farbverlauf als auch die Bewitterungsstabilität der mit den erfindungsgemäßen Substanzen stabilisierten Probekörper sind besser als bei solchen Probenkörpern, die nicht die erfindungsgemäßen Substanzen enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ebenso ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen, insbesondere Schichtgitterverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man im wässerigen Medium Metall^{II}-hydroxide, -oxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen, Metall^{III}-hydroxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen, die insbesondere das Metall^{III} in 5 ihrem Anion enthalten, frisch, insbesondere in situ, gefällte Metall^{IV}-hydroxide und/oder Oxide, sowie Säuren und/oder deren Salze bzw. Gemische davon bei einem pH-Wert von 8 bis 12 und bei Temperaturen von 20 bis 250 °C miteinander umsetzt und das erhaltene feste Reaktionsprodukt abtrennt.

Das aus der oben beschriebenen Umsetzung direkt anfallende feste Reaktionsprodukt kann nach bekannten Verfahren vom wässerigen Reaktionsmedium abgetrennt werden, vorzugsweise durch Filtration. 10 Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsproduktes erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstands bei Temperaturen von beispielsweise 60 bis 150 °C, vorzugsweise bei 90 bis 120 °C.

Für die Umsetzung kann z.B. im Falle des Aluminiums sowohl feinteiliges, aktives Metall-(III)-hydroxid in 15 Kombination mit Alkalihydroxid, als auch ein Alkalialuminat eingesetzt werden. Metall-(II) kann in Form von feinteiligem Metall-(II)-oxid oder -hydroxid oder Mischungen daraus verwendet werden. Die entsprechenden Säureanionen können in unterschiedlich konzentrierter Form z.B. direkt als Säure oder aber als Salz eingesetzt werden.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen etwa 20 - 250 °C, weiter im besonderen 20 zwischen etwa 60 und 180 °C. Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich. Bei den erfindungsgemäßen Substanzen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Bei ihrer Anwendung als Stabilisatoren spalten die erfindungsgemäßen, getrockneten und hydratwasserfreien Substanzen bei den für Hart-PVC üblichen Verarbeitungstemperaturen von 160 bis 200 °C kein Wasser oder ein anderes Gas ab, so daß in den Formteilen keine störende Blasenbildung auftritt.

25 Bezüglich der Substanzen der obgenannten allgemeinen Formel I gilt, daß Mg, Ca, Sn²⁺ und Zn bevorzugte Vertreter für M^{II}, Al (besonders bevorzugt), Bi³⁺, Sb³⁺ und Ti³⁺ bevorzugte Vertreter für M^{III} und Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ und Zr⁴⁺ bevorzugte Vertreter für M^{IV} sind.

Das Anion Aⁿ⁻ in der allgemeinen Formel I kann Sulfat, Sulfit, Sulfid, Thiosulfat, Peroxid, Peroxosulfat, 30 Hydrogenphosphat, Hydrogenphosphit, Carbonat, Halogenide, Nitrat, Nitrit, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Hydrogensulfit, Hydrogensulfid, Dihydrogenphosphat, Dihydrogenphosphit, Monocarbonsäureanionen wie Acetat und Benzoat, Amid, Azid, Hydroxyd, Hydroxylamid, Hydrazid, Acetylacetonat, Phenolat, Pseudo-halogenide, Halogenite, Halogenate, Perhalogenate, I₃⁻, Permanganat, Dianionen von Dicarbonsäuren wie Phthalat, Oxalat, Maleat oder Fumarat, Bisphenolate, Phosphat, Pyrophosphat, Phosphit, Pyrophosphit, Trianionen von Tricarbonsäuren die Citrat, Trisphenolate u.v.m. sowie Gemische daraus sein. Unter diesen 35 sind Hydroxid, Carbonat, Phosphit und Maleat bevorzugt.

Die Substanzen der allgemeinen Formel I können zur Verbesserung ihrer Dispergierbarkeit in den zu stabilisierenden Harzen mit einer höheren Fettsäure, z.B. Stearinsäure, einem anionischen oberflächenaktiven Agens, einem Silankuppler, einem Titanat-Kuppler, einem Glycerinfettsäureester o.ä. oberflächenbehandelt sein.

40 Die erfindungsgemäßen Substanzen der Formel I sind als Stabilisatoren für halogenhaltige Thermoplaste geeignet. Beispiele dafür sind PVC, Polyvinylidenchlorid, chloriertes oder chlorsulfonierte Polyethylen, chloriertes Polypropylen oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymer. Besonders vorteilhaft sind Harze vom PVC-Typ, d.h. Vinylchlorid-Homopolymer und Copolymer von Vinylchlorid mit anderen Monomeren.

Es können auch vorteilhaft zusätzliche bekannte Co-Stabilisatoren eingesetzt werden, z.B. Metallcarboxylate (Gruppe a).

1,3-Diketoverbindungen, organische Ester der phosphorigen Säure, Polyole und Aminosäurederivate (Gruppe b) führen zu einer deutlichen Verbesserung der Anfangsfarbe. Außerdem kann die Zugabe von zumindest eines Antioxidans und/oder einer Epoxyverbindung (Gruppe c) zu einer deutlichen Verbesserung des Farbverlaufs führen.

50 Beispiele für die Metallcarboxylate sind die Salze höherer Fettsäuren, Naphthensäure o.ä. von Metallen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Beispiele für geeignete Metalle der zweiten Gruppe sind Magnesium, Calcium-, Strontium, Barium, Zink, Blei, Cadmium o.ä., wobei bekannt ist, daß Blei- und Cadmiumverbindungen eine gewisse Toxizität aufweisen. Besonders vorteilhaft sind derartige Salze von höheren Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Rizinolsäure o.ä.. Besonders 55 wirksam für den Farbverlauf sind Zinksalze. Deshalb wird es bevorzugt, mindestens zum Teil ein Zinksalz einer höheren Fettsäure zu verwenden. Obgleich die obengenannten Metallcarboxylaten einzeln verwendet werden können, kann ein noch größerer stabilisierender Effekt bei Verwendung von zwei oder mehr derselben in Kombination erzielt werden.

AT 401 771 B

Beispiele für die 1,3-Diketoverbindungen sind u.a. Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Myristoylbenzoylmethan, Lauroylbenzoylmethan, Benzoylaceton, Acetylacetone, Tribenzoylmethan, Diacetylacetobenzol, p-Methoxystearoylacetophenon, Acetoessigsäureester und Acetylacetone.

Beispiele für die Ester der phosphorigen Säure sind u.a. Triarylphosphite, wie Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit o.ä.; Alkylarylphosphite, wie Monoalkyldiphenylphosphite, z.B. Diphenylisooctylphosphit, Diphenylisodecylphosphit o.ä.; und Dialkylmonophenylphosphite, wie Phenylidisoctylphosphit, Phenyl-diisodecylphosphit o.ä.; und Trialkylphosphite, wie Triisooctylphosphit, Tristearylphosphit o.ä.

Beispiele für die Polyole sind Trismethylolpropan, dessen Di-(trismethylolpropan), Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit o.ä..

Beispiele für die Aminosäurederivate sind u.a. Glycin, Alanin, Lysin, Tryptophan, Acetylmethionin, Pyrrolidoncarbonsäure, β -Aminocrotonsäure, α -Aminoacrylsäure, α -Amino adipinsäure o.ä. sowie die entsprechenden Ester. Die Alkoholkomponenten dieser Ester umfassen u.a. einwertige Alkohole, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, Propylalkohol, i-Propylalkohol, Butylalkohol, α -Ethylhexanol, Octylalkohol, i-Octylalkohol, Lauylalkohol, Stearylalkohol o.ä., sowie Polyole, wie Ethylen glycol, Propylene glycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diglycerin, Trismethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Erythrit, Sorbit, Mannit o.ä.

Beispiel für die Antioxidantien sind u.a. 2,5-di-tert.-Butyl-hydrochinon, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methyl-phenol, 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol). Stearyl-3-(3'-5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat o.ä.

Zu den Epoxyverbindungen gehören u.a. verschiedene tierische oder pflanzliche Öle, wie Epoxysojaöl, Epoxyrapssöl o.ä., epoxidierte Fettsäureester, wie epoxidiertes Epoxymethyleat, Epoxybutyleat o.ä., epoxidierte alicyclische Verbindungen. Glycidäther, wie Bisphenol-A-diglycidäther, Bisphenol-F-diglycidäther o.ä.; Glycidester, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere, Copolymeren o.ä.; und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes ABS o.ä.

Bevorzugte Dosiermengen (in Gewichtsteilen pro 100 Gew.-Teile Harz) für die erfindungsgemäßen Substanzen der Formel I sind 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3.

Bevorzugte Dosiermengen für die Co-Stabilisatoren sind:

Gruppe a) Metallcarboxylate: 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3,

Gruppe b) 1,3-Diketoverbindungen, Phosphorigsäureester, Polyole, Aminosäurederivate: 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3.

Gruppe c) Antioxidantien, Epoxyverbindungen: 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 4.

Insbesondere sind Kombinationen aus Substanzen der Formel I und Metallcarboxylaten bevorzugt.

Die erfindungsgemäß stabilisierten halogenhaltigen thermoplastischen Harzzusammensetzung können weiterhin die dem Fachmann bekannten Zusätze, wie Füllstoffe, Gleitmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Antistatikmittel, oberflächenaktive Agentien, Schaumbildner, Schlagzähigkeitmodifizierer, UV-Stabilisatoren o.ä., enthalten.

Gebräuchlich ist insbesondere die Zugabe eines Weichmachers. So können beispielsweise Phthalsäureester, aliphatische dibasische Säure-, Trimellithsäure-, Phosphat-, Fettsäureester, Epoxyweichmacher, Polyesterweichmacher, chloriertes Paraffin und ähnliche Weichmacher in geeigneten Mengenverhältnissen, bezogen auf das halogenhaltige thermoplastische Harz, zugegeben werden.

Als formgebende Verfahren, mit denen die erfindungsgemäß stabilisierten halogenhaltigen thermoplastischen Harzzusammensetzungen verarbeitbar sind, können das Kalandrieren, das Extrudieren, das Spritzgießen, das Blasformen oder andere Verfahren genannt werden.

Erfindungsgemäß können die Thermostabilität und die Anfangsfarbe sowie der Farbverlauf des halogenhaltigen thermoplastischen Harzes durch Zugabe der Substanzen der Formel I, insbesondere zusammen mit Metallcarboxylaten a) und vorzugsweise auch zusammen mit den Co-Stabilisatoren b) und/oder c) in den angegebenen Mengen deutlich verbessert werden.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Harzzusammensetzungen weisen kein Plate out-Phänomen während des Kalandrierens auf und erlauben das Extrudieren im Langzeitbetrieb. Darüber hinaus sind die resultierenden Produkte frei von einer Verfärbung.

Die vorliegende Erfindung ist daher ein bemerkenswerte, neuer Beitrag zur Entwicklung des Standes der Technik, insbesondere in der Verarbeitung von PVC und anderen halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

BEISPIELE

I. Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen

5 Beispiel 1 (Verbindg 1)

In einem 500mL-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Tropftrichter werden in 150 mL destilliertes Wasser 0.46 mol (34.1 g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendiert. Dazu tropft man langsam unter Rühren 0.34 mol (31.2 g) NaAlO_2 und gibt 0.27 mol (31.3 g) Maleinsäure dazu. Dann lässt man 30 min. röhren. Danach kühlt man auf ca. 0 °C und tropft vorsichtig 0.1 mol (19.0 g) Titantrachlorid dazu. Anschließend erhitzt man auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Danach wird abfiltriert, auf < 1 μm gemahlen, gewaschen und bei etwa 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $\text{Ca}_{0.46}\text{Ti}_{0.10}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_{1.8}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.27}$

Analyse :
15 Ca 19.9% (ber. 19.6)
Ti 4.5% (ber. 5.1)
Al 10.1% (ber. 9.8)

Beispiel 2 (Verbindg 2)

20 In einem 500mL-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Tropftrichter werden in 150 mL destilliertes Wasser 0.43 mol (30.1. g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendiert. Dazu tropft man langsam unter Rühren 0.37 mol (30.3 g) NaAlO_2 und gibt 0.24 mol (27.8 g) Maleinsäure dazu. Dann lässt man 30 min. röhren. Danach kühlt man auf ca. 0 °C und tropft vorsichtig 0.10 mol (26.0 g) Zinntrachlorid dazu. Anschließend erhitzt man auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $\text{Ca}_{0.43}\text{Sn}_{0.10}\text{Al}_{0.37}(\text{OH})_{1.9}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.24}$
Analyse :
30 Ca 17.1% (ber. 17.4)
Sn 13.2% (ber. 12.0)
Al 9.7% (ber. 10.1)

Beispiel 3 (Verbindg 3)

35 In einem 500mL-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Tropftrichter werden in 150 mL destilliertes Wasser 0.48 mol (35.5 g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendiert. Dazu tropft man langsam unter Rühren 0.31 mol (25.4 g) NaAlO_2 und gibt 0.07 mol (81 g) Fumarsäure dazu. Dann lässt man eine halbe Stunde röhren. Danach kühlt man auf ca. 0 °C und tropft vorsichtig 0.1 mol (23.3 g) Zirkontetrachlorid dazu. Anschließend erhitzt man auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

40 Erhaltenes Produkt: $\text{Ca}_{0.48}\text{Zr}_{0.10}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_{2.15}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_{0.07}$
Analyse :
45 Ca 24.2% (ber. 23.6)
Zr 10.7% (ber. 11.2)
Al 9.9% (ber. 10.3)

Beispiel 4 (Verbindg 4)

50 In einem 500mL-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und Tropftrichter werden in 150 mL destilliertes Wasser 0.4 mol (29.6 g) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendiert. Dazu tropft man langsam unter Rühren 0.36 mol (29.5 g) NaAlO_2 und 0.13 mol (10.7 g) phosphorige Säure. Dann lässt man eine halbe Stunde röhren und kühlt anschließend auf ca 0 °C ab. Bei dieser Temperatur tropft man dann vorsichtig 0.1 mol (19.0 g) Titantrachlorid dazu. Dann erhitzt man auf 85 °C und lässt bei dieser Temperatur fünf Stunden röhren. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

55 Erhaltenes Produkt: $\text{Ca}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{Al}_{0.36}(\text{OH})_{2.1}(\text{HPO}_3)_{0.13}$
Analyse :
Ca 19.8% (ber. 20.9)
Ti 6.4% (ber. 6.3)
Al 11.5% (ber. 12.7)

AT 401 771 B

P 5.8% (ber. 5.3)

Beispiel 5 (Verbindg 5)

5 In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst. Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (26.0 g) SnCl_4 zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von SnCl_4 bei 7,4. Nach einer Stunde Rührzeit ist der pH-Wert auf 10,1 gestiegen. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO_2 eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man 10 auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $\text{Mg}_{0.50}\text{Sn}_{0.10}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_{1.7}(\text{CO}_3)_{0.32}$

Analyse :
Mg 14.2% (ber. 14.9)
Sn 14.4% (ber. 14.8)
Al 10.2% (ber. 10.4)
 CO_2 18.1% (ber. 17.5)

Beispiel 6 (Verbindg 6)

20 In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst. Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (23.3 g) ZrCl_4 zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von ZrCl_4 bei 10. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO_2 eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert von 25 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $\text{Mg}_{0.50}\text{Zr}_{0.10}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_{1.8}(\text{CO}_3)_{0.27}$
Analyse :
Mg 16.0% (ber. 15.7)
Zr 11.8% (ber. 12.0)
Al 12.0% (ber. 11.0)
 CO_2 15.7% (ber. 15.6)

Beispiel 7 (Verbindg 7)

35 In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst. Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (19.0 g) TiCl_4 zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von TiCl_4 bei 10,7. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO_2 eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert 40 von 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man auf 85 °C und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $\text{Mg}_{0.50}\text{Ti}_{0.10}\text{Al}_{0.31}(\text{OH})_{1.8}(\text{CO}_3)_{0.27}$
Analyse :
Mg 16.5% (ber. 16.8)
Ti 6.4% (ber. 6.7)
Al 11.8% (ber. 11.7)
 CO_2 15.8% (ber. 16.0)

Beispiel 8 (Verbindg 8)

50 In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst. Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (26.0 g) SnCl_4 zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von SnCl_4 bei 7,4. Nach einer Stunde Rührzeit ist der pH-Wert auf 10,1 gestiegen. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO_2 eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man 55 auf 180 °C im Autoklaven und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 μm gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

AT 401 771 B

Erhaltenes Produkt: $Mg_{0.50}Sn_{0.10}Al_{0.31}(OH)_{1.9}(CO_3)_{0.22}$
Analyse :
Mg 16.2% (ber. 15.4)
Sn 15.4% (ber. 15.3)
Al 11.3% (ber. 10.8)
CO₂ 11.8% (ber. 12.5)

5

Beispiel 9 (Verbindg 9)

In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) NaAl(OH)₄ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst.
10 Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (23.3 g) ZrCl₄ zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von ZrCl₄ bei 10. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO₂ eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert von 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man auf 180 °C im Autoklaven und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 µm
15 gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $Mg_{0.50}Zr_{0.10}Al_{0.31}(OH)_{1.8}(CO_3)_{0.27}$
Analyse :
Mg 15.2% (ber. 15.7)
Zr 11.9% (ber. 12.0)
Al 11.3% (ber. 11.0)
CO₂ 14.8% (ber. 15.6)

20

Beispiel 10 (Verbindg 10)

In einem 1 L Rundkolben werden 0.31 mol (36.6 g) NaAl(OH)₄ in 300 mL destilliertem Wasser gelöst.
25 Dazu gibt man 0.5 mol (20.0 g) Magnesiumoxid und läßt eine halbe Stunde röhren. Anschließend gibt man im Tropftrichter 0.1 mol (19.0 g) TiCl₄ zu und läßt wiederum einige Zeit röhren. Der pH-Wert liegt nach der Zugabe von TiCl₄ bei 10.7. Nun wird auf pH-Wert von 9 CO₂ eingeleitet, das danach wieder auf pH-Wert von 10 verkocht wird. Anschließend erhitzt man auf 180 °C im Autoklaven und röhrt bei dieser Temperatur fünf Stunden lang. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf < 1 µm
30 gemahlen, mit 2% Natriumstearat gecoatet und bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Erhaltenes Produkt: $Mg_{0.50}Ti_{0.10}Al_{0.31}(OH)_{2.1}(CO_3)_{0.11}$
Analyse :
Mg 17.3% (ber. 17.8)
Ti 6.6% (ber. 7.1)
Al 12.1% (ber. 12.4)
CO₂ 8.0% (ber. 7.2)

35

II. Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen als Stabilisatoren

In den nach folgenden Beispielen wird die Hitzestabilität, die Anfangsfäbe und der Farbverlauf von PVC-40 Formkörpern, denen erfindungsgemäße Verbindungen sowie zu Vergleichzwecken keine Costabilisatoren zugesetzt wurden, bewertet.
Dazu wurden PVC-Harzmassen auf einem Laborwalzwerk fünf Minuten bei 180 °C homogenisiert und
45 plastifiziert. Aus dem so hergestellten etwa 1 mm dicken Walzfell wurde ein Probestreifen von 10 mm Breite herausgeschnitten und im MATHIS-Thermo-Ofen bei 180 °C getempert. Im Abstand von 10 min. wurde der Teststreifen 23 mm aus dem Ofen herausgefahren, bis sich eine Schwarzverfärbung zeigte.

50

55

AT 401 771 B

Tab. 1

| Harzmassen | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Rezeptur | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| PVC | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Kreide | 5 | 5 | 5 | - | - | 5 | - |
| TiO ₂ | 4 | 4 | 4 | - | - | 4 | - |
| GM ^{a)} | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | - | 0.5 | 0.3 |
| Bisphenol A | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Irg. 17 MOK | - | - | - | - | - | 1 | 1 |
| Calciumstearat | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.8 | - | 1 | - |
| Bariumstearat | - | - | - | - | 0.8 | - | - |
| Zinkstearat | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | - | - |
| Pentaerythrit | 0.4 | 0.4 | 0.4 | - | - | - | - |
| Dibenzoylmethan | 0.1 | - | - | - | - | - | - |
| Ca-Acetylacetonat | - | - | 0.1 | - | - | - | - |
| DOP | - | - | - | 40 | 40 | - | 50 |
| TNPP | - | - | - | 0.5 | - | - | - |
| Probe | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

a) Paraffinwachs als Gleitmittel

Tab. 2

| Rezeptur 1 | | | |
|-----------------------|----|----------|----------|
| Substanz von Beispiel | | MTT/min. | VDE/min. |
| Blindversuch | | 60 | 14:20 |
| | 1 | 65 | 17:00 |
| | 2 | 65 | 16:25 |
| | 3 | 75 | 17:05 |
| | 4 | 65 | 16:00 |
| | 5 | 70 | 17:00 |
| | 6 | 85 | 19:35 |
| | 7 | 65 | 16:15 |
| | 8 | 100 | 21:20 |
| | 9 | 80 | 17:10 |
| | 10 | 70 | 16:55 |

Tab. 3

| Rezeptur 2 | | |
|-----------------------|----|----------|
| Substanz von Beispiel | | MTT/min. |
| Blindversuch | | 45 |
| | 1 | 50 |
| | 2 | 55 |
| | 4 | 50 |
| | 6 | 50 |
| | 8 | 75 |
| | 9 | 70 |
| | 10 | 55 |

AT 401 771 B

Tab. 4

5

| Rezeptur 3 | | |
|-----------------------|--|----------|
| Substanz von Beispiel | | MTT/min. |
| Blindversuch | | 60 |
| 1 | | 75 |
| 2 | | 80 |
| 4 | | 75 |
| 7 | | 80 |
| 8 | | 95 |
| 9 | | 80 |
| 10 | | 80 |

15

Tab.5

20

| Rezeptur 4 | | |
|-----------------------|--|----------|
| Substanz von Beispiel | | MTT/min. |
| Blindversuch | | 35 |
| 1 | | 40 |
| 3 | | 50 |
| 4 | | 45 |
| 8 | | 85 |
| 9 | | 80 |
| 10 | | 55 |

25

30

Tab. 6

35

| Rezeptur 5 | | |
|-----------------------|--|----------|
| Substanz von Beispiel | | MTT/min. |
| Blindversuch | | 35 |
| 1 | | 55 |
| 2 | | 60 |
| 3 | | 65 |
| 7 | | 65 |
| 8 | | 80 |
| 9 | | 75 |
| 10 | | 55 |

40

45

50

55

AT 401 771 B

Tab. 7

| Rezeptur 6 | | |
|------------|-----------------------|----------|
| | Substanz von Beispiel | MTT/min. |
| 5 | Blindversuch | 95 |
| | 1 | 105 |
| | 2 | 105 |
| 10 | 3 | 120 |
| | 4 | 110 |
| | 8 | 125 |
| | 9 | 120 |
| | 10 | 120 |

15

Tab. 8

| Rezeptur 7 | | |
|------------|-----------------------|----------|
| | Substanz von Beispiel | MTT/min. |
| 20 | Blindversuch | 105 |
| | 1 | 150 |
| 25 | 2 | 155 |
| | 3 | 165 |
| | 4 | 150 |
| | 5 | 175 |
| | 6 | 175 |
| 30 | 7 | 160 |
| | 10 | 150 |

Patentansprüche

35

1. Basische Substanzen, insbesondere Schichtgitterverbindungen, der allgemeinen Formel:



40

worin bedeuten.

- M^{II} ein zweiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,
- M^{III} ein dreiwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,
- M^{IV} ein vierwertiges Metall oder Gemisch aus denselben,
- A^{n-} ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch derer,

45

$0.05 < a < 0.5$

$0 < b < 1$

$m = 0$ bis 2

$c + d = 2 + a$, worin $c = 2$ ausgenommen ist.

50

2. Substanzen gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das zweiwertige Metall aus Mg, Ca, Sn^{II} und/oder Zn ausgewählt ist.
3. Substanzen gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß das dreiwertige Metall aus Al, Bi, Sb, Ti^{III} und/oder Fe^{III} ausgewählt ist.
4. Substanzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das vierwertige Metall aus Ti , Zr und/oder Sn^{IV} ausgewählt ist.

5. Substanzen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Anion Aⁿ aus der Gruppe enthaltend Sulfat, Sulfit, Sulfid, Thiosulfat, Peroxid, Peroxosulfat, Hydrogenphosphat, Hydrogenphosphit, Carbonat, Halogenide, Nitrat, Nitrit, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Hydrogensulfit, Hydrogensulfid, Dihydrogenphosphat, Dihydrogenphosphit, Monocarbonsäureanionen wie Acetat und Benzoat, Amid, Azid, Hydroxyd, Hydroxylamid, Hydrazid, Acetylacetonat, Phenolat, Pseudothalogenide, Halogenite, Halogenate, Perhalogenate, I₃⁻, Permanganat, Dianionen von Dicarbonsäuren wie Phthalat, Oxalat, Maleat oder Fumarat, Bisphenolate, Phosphat, Pyrophosphat, Phosphit, Pyrophosphit, Triionen von Tricarbonsäuren wie Citrat, Trisphenolate, sowie Gemische daraus ausgewählt ist.
10. 6. Verfahren zur Herstellung der basischen Substanzen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man im wässrigen Medium Metall^{II}-hydroxide, -oxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen, Metall^{III}-hydroxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen, die insbesondere das Metall^{III} in ihrem Anion enthalten, frisch, insbesondere in situ, gefällte Metall^{IV}-hydroxide und/oder Oxide, sowie Säuren und/oder deren Salze bzw. Gemische davon bei einem pH-Wert von 8 bis 12 und bei Temperaturen von 20 bis 250 °C miteinander umsetzt und das erhaltene feste Reaktionsprodukt abtrennt.
15. 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei einem pH-Wert von 9 bis 11 und bei Temperaturen von 60 bis 180 °C durchführt.
20. 8. Stabilisator für halogenhaltige Polymere, insbesondere für PVC, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus mindestens einer Substanz, insbesondere Schichtgitterverbindung, nach einem der Ansprüche 1 bis 5 besteht oder diese enthält.
25. 9. Stabilisator nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Metallcarboxylate enthält.
30. 10. Stabilisator nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend 1,3-Diketoverbindungen, organische Ester der phosphorigen Säure, Polyole und Aminosäurederivate, enthält.
35. 11. Stabilisator nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß er mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Antioxidantien und Epoxyverbindungen enthält.
40. 12. Stabilisator nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallcarboxylate ausgewählt sind aus den Salzen von zweiwertigen Metallen, vorzugsweise Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb und/oder Cd und höheren Fettsäuren und/oder Naphthensäuren, vorzugsweise Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin- und/oder Rizinolsäure.
45. 13. Stabilisator nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die 1,3-Diketoverbindungen aus Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Myristoylbenzoylmethan, Lauroylbenzoylmethan, Benzoylacetone, Acetylacetone, Tribenzoylmethan, Diacetylacetobenzol, p-Methoxystearoylacetophenon, Acetoessigsäureester und Acetylacetone ausgewählt sind.
50. 14. Stabilisator nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ester der phosphorigen Säure aus Triarylphosphiten, wie Triphenylphosphit oder Tris(p-nonylphenyl)phosphit; Alkylarylphosphiten wie Monoalkyldiphenylphosphite, z.B. Diphenylisooctylphosphit oder Diphenylisodecylphosphit; Dialkylmono-phenylphosphiten wie Phenylidioctylphosphit oder Phenylidiosodecylphosphit; und Trialkylphosphiten wie Triisooctylphosphit oder Tristearylphosphit ausgewählt sind.
55. 15. Stabilisator nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyole aus Trismethylolpropan, Di-(trismethylolpropan), Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit und Mannit ausgewählt sind.
16. Stabilisator nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aminosäurederivate aus Glycin, Alanin, Lysin, Tryptophan, Acetylmethionin, Pyrrolidoncarbonsäure, β -Aminocrotonsäure, α -Aminoacrylsäure, α -Aminoadipinsäure sowie deren entsprechenden Estern ausgewählt sind, wobei die Alkoholkomponente der Ester ausgewählt ist aus einwertigen Alkoholen wie Methylalkohol, Ethylalkohol, Propylalkohol, i-Propylalkohol, Butylalkohol, α -Ethylhexanol, Octylalkohol, i-Octylalkohol, Laurylalkohol,

Stearylalkohol, sowie Polyolen wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Diglycerin, Trismethylolpropan, Pentaerythrit, Dipencaerythrit, Erythrit, Sorbit und Mannit.

17. Stabilisator nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Antioxydantien ausgewählt sind aus 5 2,5-di-tert.-Butyl-hydrochinon, 2,6-di-tert.-Butyl-4-methyl-phenol, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol) und Stearyl-3- (3'-5'-di-tert.-butyl-4'hydroxyphe-nyl)propionat.
18. Stabilisator nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Epoxyverbindungen aus tierischen 10 oder pflanzlichen Ölen wie Epoxysojaöl oder Epoxyrapsöl ; epoxidierten Fettsäureestern wie epoxidier-tes Epoxymethyleat oder Epoxybutyleat, epoxidierten alicyclischen Verbindungen, Glycidäthern wie Bisphenol-A-diglycidäther oder Bisphenol-F-diglycidäther, Glycidester wie Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, sowie deren Polymeren oder Copolymeren, und epoxidierten Polymeren wie epoxidier-tes Polybutadien oder epoxidiertes ABS ausgewählt sind.
19. Stabilisierte halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie minde-15 stens einen Stabilisator nach einem der Ansprüche 8 bis 18 sowie gegebenenfalls übliche Zusätze wie Füllstoffe, Gleitmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Antistatikmittel, oberflächenaktive Agentien, Schaumbildner, Schlagzähigkeitmodifizier oder UV-Stabilisatoren enthalten.
20. Stabilisierte halogenhaltige Polymere nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie minde-20 stens einen Stabilisator nach Anspruch 8 in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3, Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polymer enthalten.
21. Stabilisierte halogenhaltige Polymere nach Anspruch 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens einen Stabilisator nach einem der Ansprüche 9 bis 12 in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polymer enthalten.
22. Stabilisierte halogenhaltige Polymere nach einem der Ansprüche 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, 30 daß sie mindestens einen Stabilisator nach einem der Ansprüche 10 und 13 bis 16 in einer Menge von 0 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polymer enthalten.
23. Stabilisierte halogenhaltige Polymere nach einem der Ansprüche 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, 35 daß sie mindestens einen Stabilisator nach einem der Ansprüche 11 und 17, 18 in einer Menge von 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 4, Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polymer enthalten.

40

45

50

55