

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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01F 7/00, C01B 13/14, 13/36 C08K 3/24, 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13800 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1992 (20.08.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00095 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Februar 1992 (07.02.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 03 916.5 8. Februar 1991 (08.02.91) 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 A CERTAIN COMPOSITION, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE (54) Bezeichnung: HYDROXIDVERBINDUNGEN MIT BESTIMMTER ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG $X_a^{3+} (Ca_b - Y_{1-b}^{2+})_{1-a} A_{a/n}^{n-} (OH)_2 m H_2O \quad (I)$ (57) Abstract The invention describes compounds of general formula (I) in which: X^{3+} is a trivalent metal; Y^{2+} is a divalent metal; A^{n-} is an inorganic or organic anion with the valency n; $0.1 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq m \leq 2$; and n is a whole number, and a process for making them. The compounds of the invention are particularly suitable as stabilisers for halogen-containing thermoplastic resins, especially PVC. (57) Zusammenfassung Die Erfindung beschreibt Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: X^{3+} ein trivalentes Metall; Y^{2+} ein divalent Metal; A^{n-} ein anorganisches oder organisches Anion mit der Wertigkeit n; $0,1 \leq a \leq 0,5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq m \leq 2$; und n eine ganze Zahl, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere PVC.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Hydroxidverbindungen mit bestimmter Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

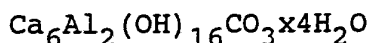
Die Erfindung betrifft Verbindungen einer näher bestimmten Zusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige Thermoplaste.

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.

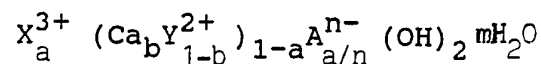
Manche der vorgeschlagenen Kombinationen aus Primär- und Costabilisatoren liefern zwar befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Thermostabilität und der Farbhaltung, jedoch treten oftmals während oder nach der Formgebung Probleme auf, die dem bestimmungsgemäßen Einsatz des Formteils entgegenstehen. 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 ;

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

$0 \leq b \leq 1$

$0 \leq m \leq 2$; und

n eine ganze Zahl.

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 ~~A~~-Diketone können z.B. Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Benzoylessigsäure, 2,2'-Methylen-biscyclohexan-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 (2,5 l), die 294 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (2 Mol) und 241,5 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 111 g Tetranatriumpyrophosphat (0,5 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 (2,5 l) hergestellt, die 195,5 g $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (1,33 Mol), 90 g ZnCl_2 (0,66 Mol) und 241 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 Mol) enthält. Diese Lösung wird zum 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 63 g (0,5 Mol) Na₂SO₃ 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 Probeblättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probeblättchen 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 Probeblättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 3

	Gewichtsteile					
	A	B	C	D	E	F
PVC (K 68)	100	100	100	100	100	100
Polymethylmethacrylat	1	1	1	1	1	1
Kreide	2	2	2	2	2	2
TiO ₂	3	3	3	3	3	3
Distearylphthalat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Phenyldidecylphosphit	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Bleistearat	0,8	0,8	-	-	-	-
3 PbO.PbSO ₄ .0,5H ₂ O	2,0	3,0	-	-	-	-
Zinkstearat	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat	-	-	0,8	0,8	0,8	0,8
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO ₃) _{0,16} (OH) _{2.0,5} H ₂ O	-	-	3,0	4,0	-	-
Al _{0,33} Ca _{0,67} (P ₂ O ₇) _{0,08} (OH) _{2.0,4} 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	200
A	1	1	1	2	4	6	7	7	8	-	-
B	1	1	1	1	1	2	4	4	7	7	8
C	1	1	1	2	3	5	7	8	-	-	-
D	1	1	1	1	1	2	3	5	7	8	-
E	1	1	1	3	3	5	7	8	-	-	-
F	1	1	1	2	2	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
Polymethylmethacrylat	1	1	1	1	1
Kreide	2	2	2	2	2
TiO ₂	3	3	3	3	3
Distearylphthalat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Phenyldidecyl- phosphit	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO ₃) _{0,16} (OH) ₂ ·0,5H ₂ O	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dipentaerythrit	-	0,5	-	-	-
Trishydroxyethyl- isocyanurat	-	-	0,5	-	-
Ethylaminocrotonat	-	-	-	0,3	-
Stearoylbenzoylmethan	-	-	-	-	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	2	3	5	7	8	-	-
H	1	1	1	1	1	3	3	5	6	-
I	1	1	1	1	2	3	5	5	6	-
J	1	1	1	1	1	6	-	-	-	-
K	1	1	1	1	2	2	3	4	5	6

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
Diisodecylphthalat	60	60	60
Kreide	30	30	30
Bleistearat	0,6	-	-
3 PbO.PbSO ₄	2,0	-	-
Al _{0,33} (Ca _{0,5} Zn _{0,5}) _{0,67} (SO ₃) _{0,16} (OH) ₂ .0,5H ₂ O	-	3,0	-
Al _{0,33} (Ca _{0,67} (P ₂ O ₇) _{0,08} (OH) ₂ .0,4H 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.

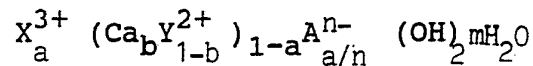
Tabelle III: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

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

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

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

$0 \leq b \leq 1$

$0 \leq m \leq 2$; und

n eine ganze Zahl.

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 92/00095

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Kl. ⁵ C01F7/00; C01B13/14; C01B13/36; C08K3/24; C08K3/22																				
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Kl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C01F ; C01B ; C08K</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	Int.Kl. ⁵	C01F ; C01B ; C08K														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Kl. ⁵	C01F ; C01B ; C08K																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ⁹</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">DE,A,3 843 581 (NIPPON GOHSEI) 13 July 1989 cited in the application see page 8, lines 4,17,18 ----</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-3,6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE,A,3 019 632 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 26 November 1981 cited in the application ----</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP,A,0 189 899 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 6 August 1986 ----</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">EP,A,0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 24 February 1988 ----</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P,X</td> <td style="padding: 5px;">EP,A,0 419 759 (GIULINI CHEMIE) 3 April 1991 see page 3, line 7 - line 16; claims 1-6 ----</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1,4,5</td> </tr> </tbody> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	DE,A,3 843 581 (NIPPON GOHSEI) 13 July 1989 cited in the application see page 8, lines 4,17,18 ----	1-3,6	A	DE,A,3 019 632 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 26 November 1981 cited in the application ----		A	EP,A,0 189 899 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 6 August 1986 ----		A	EP,A,0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 24 February 1988 ----		P,X	EP,A,0 419 759 (GIULINI CHEMIE) 3 April 1991 see page 3, line 7 - line 16; claims 1-6 ----	1,4,5
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
X	DE,A,3 843 581 (NIPPON GOHSEI) 13 July 1989 cited in the application see page 8, lines 4,17,18 ----	1-3,6																		
A	DE,A,3 019 632 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 26 November 1981 cited in the application ----																			
A	EP,A,0 189 899 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 6 August 1986 ----																			
A	EP,A,0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 24 February 1988 ----																			
P,X	EP,A,0 419 759 (GIULINI CHEMIE) 3 April 1991 see page 3, line 7 - line 16; claims 1-6 ----	1,4,5																		
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "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. "Δ" document member of the same patent family																				
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">04 May 1992 (04-05-92)</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">14 May 1992 (14-05-92)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">EUROPEAN PATENT OFFICE</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	04 May 1992 (04-05-92)	14 May 1992 (14-05-92)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	EUROPEAN PATENT OFFICE											
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
04 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 9200095
SA 56237

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
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-0256872	24-02-88	JP-A- 63046248	27-02-88
		DE-A- 3774209	05-12-91
		US-A- 4751261	14-06-88
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377	11-04-91
		DE-A- 3943541	27-06-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 92/00095

I. KLASSEIFIKATION 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; C01B13/14; C01B13/36; C08K3/24 C08K3/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C01F ; C01B ; C08K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,3 843 581 (NIPPON GOHSEI) 13. Juli 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 8, Zeile 4,17,18 ---	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 ---	
A	EP,A,0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRIES) 24. Februar 1988 ---	
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
⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "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 naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
2 04. MAI 1992	14. 05. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	ZALM W.E. <i>WZalm</i>	

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

DE 9200095
SA 56237

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
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-0256872	24-02-88	JP-A- 63046248	27-02-88
		DE-A- 3774209	05-12-91
		US-A- 4751261	14-06-88
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377	11-04-91
		DE-A- 3943541	27-06-91

EPO FORM P0473