



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 169

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F 8/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F/ 2331 124

(22) 08.09.81

(45) 30.05.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD; DD;
(72) SCHAEFER, HARALD; REINHOLZ, SIEGFRIED; RULEWICZ, GERHARD, DIPL.-CHEM.; STUETZER, ALFRED; DD;
ZWARG, WOLFGANG; BENDLER, GERHARD, DIPL.-ING.; LANGE, ECKEHARD, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) LACKSTAMMLOESUNG AUF DER BASIS VON CHLORIERTEN POLYOLEFINEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Lackstammlösung auf der Basis von chlorierten Polyolefinen. Ziel der Erfindung ist es, die Qualität der Lackstammlösung zu verbessern, insbesondere die Wärme- und Lichtstabilität zu erhöhen. Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, daß der Lackstammlösung unter Verwendung von ungereinigten, bereits zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittel und in Gegenwart von in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren bzw. deren Anhydriden, eine hervorragende Stabilität verleiht, die es gestattet, einen Lösungsmittelaustausch durch Umdestillation durchzuführen. Als Lösung wird vorgeschlagen, dem zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittel und ggf. der entsäuerten Chlorierlösung eine im Lösungsmittel lösliche alkalische Substanz zuzugeben. Die Zugabe muß in den Mengen erfolgen, daß eine schwache Basizität erreicht wird und die Zugabe der bekannten Stabilisatoren nach der Zugabe der alkalischen Substanz erfolgt. Durch das neue Verfahren werden Lackstammlösungen mit hohen Gebrauchswerteigenschaften hergestellt und die Verfahrensstufe der Feststoffherstellung eingespart. Das für die Chlorierung zum Lösen des Polyolefins verwendete Lösungsmittel wird zurückgewonnen und ohne aufwendigen Reinigungsprozeß in dem Verfahren wieder eingesetzt.

233112 4

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 4. 9. 1981

2171

Lackstammlösung auf der Basis von
chlorierten Polyolefinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lackstammlösung auf Basis von chloriertem Polyolefin, die zu Anstrichstoffen mit verbesserten Gebrauchswerteigenschaften für verschiedene Oberflächen verarbeitet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Lackbindemittel auf der Basis von chlorierten Polyolefinen durch Chlorierung von Polyolefinen in Gegenwart von gegenüber Chlor und Chlorwasserstoff inerten Lösungsmitteln herzustellen. Die Umsetzung der Polyolefine kann

in einem weiten Temperaturbereich und bei unterschiedlichen Drücken erfolgen. Die verwendete Polyolefinsorte und der Chlorierungsgrad bestimmen die Eigenschaft des herzustellenden Lackbindemittels. Die bei der Chlorierung entstandene Polymerlösung wird technisch entsäuert und in einem weiteren Arbeitsgang zum Feststoff, zum Beispiel durch Fällung mit einer nichtlösenden Flüssigkeit oder durch Abtreiben des Lösungsmittels mittels Wasserdampf und anschließendem Trocknen aufgearbeitet.

Ein ökonomischeres Verfahren ist die Einsparung der Verfahrensstufe zur Feststoffgewinnung durch Austausch des bei der Chlorierung verwendeten Lösungsmittels durch Zugabe eines für die Lackherstellung geeigneteren, höher siedenden Lösungsmittels und Abtreiben des niedrig siedenden Lösungsmittels durch Destillation (Umdestillation).

Die chlorierten Polyolefine unterliegen aber bei Einwirkung von Wärme, Licht und Sauerstoff einem thermischen Abbau, bei dem eine Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgt. In Verbindung mit den oxydativen Vorgängen tritt eine Verfärbung der Polymeren und eine Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften ein. Der thermische Abbau der chlorierten Polyolefine erfolgt in Lösung erheblich schneller als in der festen Form.

Zur Verhinderung dieser Abbaureaktionen werden dem bereits aufgearbeiteten, in pulvriger Form vorliegenden chlorierten Polyolefin verschiedene metallhaltige oder metallfreie Stabilisatoren zugesetzt. Bei dieser Verfahrensweise wird die gewünschte stabilisierende Wirkung nicht bzw. nur teilweise erreicht, weil eine homogene Mischung

zwischen dem Stabilisator und dem Polymeren nicht erreicht wird und die unstabilisierten chlorierten Polyolefine bereits während ihrer Herstellung und Aufarbeitung zum Feststoff thermisch geschädigt werden.

Eine Stabilisierung des noch in Lösung befindlichen chlorierten Polyolefines konnte sich dagegen in der Praxis noch nicht durchsetzen, da die in der Lösung vorhandenen Chlorwasserstoff-Restmengen die Wirkung des Stabilisators beträchtlich herabsetzen. Bisher ist lediglich ein Verfahren bekannt (DE-OS 1 694 076), bei dem in Lösung befindliche chlorierte Polyolefine stabilisiert werden.

Nach diesem Verfahren werden den Lösungen, die bis maximal 1,0 Gew.-% Chlorwasserstoff enthalten können, Alkyl- oder Aryl-zinn-IV-Salze zugesetzt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß weder diese Stabilisatoren noch andere bekannte Stabilisatoren oder Stabilisatorkombinationen die bei der Herstellung von Lackstammlösung auftretenden spezifischen Anforderungen befriedigend zu lösen vermögen.

So ist bekannt, daß insbesondere beim Abdestillieren des niedrig siedenden Lösungsmittels aus chlorierten Polyolefinlösungen oder beim Lösungsmittelaustausch durch höher siedende Lösungsmittel thermische Überbeanspruchungen auftreten, die die Wärme- und Lichtstabilität des chlorierten Polyolefins wesentlich verringern (DD-PS 23 821).

Aus der DE-OS 2 005 482 ist außerdem bekannt, daß das zur Chlorierung verwendete Lösungsmittel eine hohe Reinheit besitzen muß und farblos sein sollte.

Eigene Versuche haben bestätigt, daß der Reinheitsgrad des Lösungsmittels für die Herstellung von Lackstammlösung wesentlich die Wärme- und Lichtstabilität der chlorierten Polyolefine beeinflusst.

Verunreinigte bzw. bereits zur Chlorierung verwendete, durch Destillation zurückgewonnene und im Kreislauf wieder eingesetzte Lösungsmittel verursachen einen deutlichen Stabilitätsabfall der chlorierten Polyolefine.

Eine weitere Ursache eines Abfalls der Wärme- und Lichtstabilität von chlorierten Olefinpolymeren ist durch die Zugabe von in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren oder deren Anhydride gegeben, die dem Ausgangspolyolefin gewöhnlich vor oder während des Chlorierprozesses zur Verbesserung der Haftfestigkeit zugesetzt werden.

Alle diese genannten Einflußfaktoren bewirken einen Abfall der Thermostabilität, rufen eine nach Beanspruchung unterschiedliche Verfärbung hervor und verschlechtern die Gebrauchswerteigenschaften der Lackstammlösung.

Teilweise sind die Schädigungen des Polymeren so stark, daß insbesondere während der Umdestillation eine starke Chlorwasserstoff-Abspaltung festzustellen ist. Als Folge dieser thermischen Instabilität treten in der Destillationsapparatur Ver-crackungen und Verstopfungen auf, die eine Anwendung dieses modernen eleganten Aufarbeitungs-fahrens unter Praxisbedingungen unmöglich machen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Qualität der Lackstammlösung auf der Basis von chloriertem Polyolefin zu verbessern, sowie ein kostengünstiges, vereinfachtes Herstellungsverfahren zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Lackstammlösung auf der Basis von chloriertem Polyolefin zu schaffen, das der Lackstammlösung auch unter Verwendung von ungereinigtem, bereits zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittels und in Gegenwart von in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren bzw. deren Anhydriden eine hervorragende Stabilität verleiht, die es gestattet, einen Lösungsmittelaustausch durch Umdestillation durchzuführen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittel und ggf. der entsäuerten Chlorierlösung eine im Lösungsmittel lösliche alkalische Substanz zugegeben wird. Als alkalische Substanzen werden solche Substanzen verwendet, die sowohl im zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittel als auch in der Chlorierlösung löslich sind und mit diesen Medien homogene, klare Lösungen bilden. Es eignen sich insbesondere alkoholische Alkalilaugen, wie z. B. methanolische Natronlauge, methanolische Kalilauge, äthanolische Natronlauge, äthanolische Kalilauge.

In Frage kommen dabei solche Alkohole, deren Siedepunkt niedriger als der Siedepunkt des zur Chlorierung des Polyolefins verwendeten Lösungsmittels ist.

Die Zugabe der alkalischen Substanz zum Lösungsmittel erfolgt bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels derart, daß eine homogene Verteilung erreicht wird. Es wird eine solche Menge zugegeben, daß eine schwache Basizität im pH-Wert-Bereich von 7,1 bis 10 entsteht. Treten

während des Chlorierprozesses besonders hohe thermische Belastungen auf, ist es vorteilhaft, auch der entsäuerten Chlorierlösung die lösliche alkalische Substanz zuzusetzen. Der pH-Wert der entsäuerten Chlorierlösung soll ebenfalls 7,1 bis 10 betragen. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lackstammlösung eine verbesserte Stabilität aufweist und zu Anstrichstoffen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften verarbeitet werden kann. Dieser Effekt ist sofern überraschend, als gemäß dem Stand der Technik bekannt ist, daß die zur Stabilisierung von chlorierten Polyolefinen verwendeten Stabilisatoren lediglich im neutralen Bereich mehr oder weniger wirksam sind und im alkalischen Bereich keine stabilisierenden Effekte vermitteln.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung der löslichen alkalischen Substanz wird in Gegenwart der bekannten handelsüblichen Stabilisatoren eine ausgezeichnete Wärme- und Lichtstabilität der Lackstammlösung erreicht. Als Stabilisatoren können metallfreie und/oder metallhaltige Stabilisatoren, wie z. B. Bleiverbindungen, Metallseifen von Kalzium, Zink, Barium, Kadmium, Organozinnverbindungen, Metalloxide, Epoxiverbindungen, organische Phosphite, mehrwertige Alkohole, Aminokrotonsäureester, Antioxidantien, UV-Absorber eingesetzt werden.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wirksamkeit dieser bekannten Stabilisatoren generell deutlich erhöht, so daß im Hinblick auf erwünschte differenzierte Gebrauchseigenschaften eine große Variationsbreite in der Wahl des optimalen Stabilisators besteht.

Der Zusatz der bekannten Stabilisatoren erfolgt nach der Zugabe der löslichen alkalischen Substanz. Bei umgekehrter Reihenfolge der Zugabe verschlechtern sich die Werte deutlich.

Zur Durchführung der Chlorierung werden Lösungsmittel eingesetzt, die gegenüber Chlor inert sind und deren Siedepunkt unterhalb von 100 °C liegt. Vorzugsweise verwendete Lösungsmittel sind Chlorkohlenwasserstoffe, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthan und Dichloräthan oder Gemische derartiger Lösungsmittel. Durch die geringeren Anforderungen an den Reinheitsgrad des Lösungsmittels gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, das bereits zur Chlorierung verwendete Lösungsmittel ohne den sonst erforderlichen Reinigungsprozeß erneut beim Chlorierprozeß einzusetzen.

Die Qualität der Lackstammlösung wird dadurch nicht gemindert. Als Ausgangsstoffe für die Herstellung des chlorierten Polyolefins können Homopolymerisate des Polyäthylens oder Mischpolymerisate von Olefinen, wie z. B. Äthylen/Propylen- oder Äthylen/Butylen-Mischpolymerisate verwendet werden. Die Homo- und Mischpolymerisate können in einem Molmassebereich von 1 000 bis 180 000 eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch die Wahl der Ausgangsstoffe, die Temperaturführung und unterschiedliche Druckeinstellung variiert werden. So läßt sich der Chlorierungsprozeß drucklos oder unter verschiedenen Drücken in einem Temperaturbereich von 50 bis 120 °C durchführen. Die hergestellten Chlorierlösungen enthalten ein chloriertes Polyolefin mit einem Chlorwert von 50 bis 70 %. Sie werden entsäuert und anschließend zur Lackstammlösung aufgearbeitet. Die Aufarbeitung zur Lackstammlösung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Dabei können auch Verfahren mit erhöhter

thermischer Beanspruchung angewandt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet beispielsweise einen destillativen Austausch des für den Chlorierungsprozeß verwendeten Lösungsmittels gegen ein zur Verbesserung der lacktechnischen Eigenschaften geeignetes höher siedendes Lösungsmittel (Xylol, Toluol).

Thermische Schädigungen der Lackstammlösung treten auch bei Verwendung von die Haftfestigkeit verbessernden in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren bzw. -anhydriden nicht auf. Eine gemäß Stand der Technik übliche zusätzliche Verfahrensstufe zur Feststoffisolierung entfällt damit.

Bei der Destillation entstehen keine Verstopfungen oder andere Störungen durch Abscheidung von durch thermische Instabilität verursachte Crackprodukte, so daß ein einwandfreier technologischer Verfahrensablauf gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäß hergestellte Lackstammlösung ist farblos bis schwach gelblich gefärbt und kann zur direkten Verarbeitung für Anstrichstoffe für verschiedene Oberflächen verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

8 Eine Mischung aus 16 g eines nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Polyäthylens mit einer mittleren Molmasse von 23 000 und 24 g eines nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Polyäthylenwachs mit einer mittleren Molmasse von 4 500 wird bei einer Temperatur von 80 °C und einem Überdruck von 0,25 M Pa unter Rühren in 1 000 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Der Tetrachlorkohlenstoff wird zuvor mit einer methanolischen Alkalilauge behandelt. Die methanolische Alkalilauge wird durch Lösen von 30 g Natriumhydroxid in 70 g Methanol hergestellt und dem Tetrachlorkohlenstoff in der Menge zugesetzt, daß ein wäßriger Auszug von 10 % bezogen auf die Tetrachlorkohlenstoffmenge einen pH-Wert von 9 aufweist. Die Chlorierung des Polyäthylens erfolgt durch Einleiten von Chlor bei Anwesenheit von Radikalbildner als Reaktionskatalysatoren bis zu einem Chlorgehalt von 63 %.

8 Die Reaktionstemperatur liegt zu Beginn der Chlorierung bei 80 °C und erreicht eine Endtemperatur von 90 °C. Anschließend wird die Chlorierlösung durch Abtreiben des nichtumgesetzten Chlors und des gelösten Chlorwasserstoffs entsäuert und mit verschiedenen Stabilisatoren entsprechend Tabelle 1 versetzt.

Diese Polymerlösung wird durch Zusatz von 230 g Xylol und anschließenden Abdestillieren des niedrig siedenden Tetrachlorkohlenstoffs in eine direkt für die Herstellung von Anstrichstoffen geeigneten Lackstammlösungen überführt. Von der so hergestellten Lackstammlösung wird die Thermostabilität als Maß für die Qualität gemessen. Beurteilt wird der Grad der Verfärbung der Lösung bei einer thermischen Alterung

bei 130 °C nach folgender Skala:

- 0 = farblos
- 1 = schwach gelb
- 2 = gelblich
- 3 = gelb
- 4 = intensiv gelb
- 5 = gelbbraun
- 6 = hellbraun
- 7 = braun
- 8 = dunkelbraun
- 9 = schwarz

Beispiel 2

Es wird eine Lackstammlösung analog Beispiel 1 durch Chlorieren, Entsäuern und anschließenden Umdestillieren hergestellt und durch thermische Alterung bei 130 °C auf Thermostabilität geprüft. Anstelle der methanolischen Natronlauge wurde jedoch eine äthanolische Kalilauge dem Tetrachlorkohlenstoff in der Menge bis zu einem pH-Wert von 9 zugesetzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 3

Es wird entsprechend Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß ein Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird, welcher bereits zweimal für den Chlorierungsprozeß verwendet und bei der Umdestillation durch Kondensation zurückerhalten wurde, eine Lackstammlösung hergestellt. Der Tetrachlorkohlenstoff enthält methanolische Natronlauge in der Menge nach Beispiel 1. Die erreichten Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 4

Die Herstellung der Lackstammlösung erfolgte analog dem Beispiel 1. Bei der Chlorierung wird jedoch der Polyäthylenmischung noch 3 g Maleinsäureanhydrid zugesetzt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird vor dem Lösen des Polyäthylens mit methanolischer Natronlauge nach Beispiel 1 versetzt. Die Prüfung der Lackstammlösung erfolgt analog. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Beispiel 5

40 g eines Niederdruck-Polyäthylens mit einer mittleren Molmasse von 120 000 sowie 1 g Maleinsäureanhydrid werden in 1 000 g Trichloräthan gelöst. Das Trichloräthan enthält eine äthanolische Natronlauge in der Menge, daß bei einem Zusatz von 10 Gew.-Teilen destillierten Wasser ein pH-Wert von 10 erreicht wird.

Die Lösung wird in Gegenwart eines Radikalbildners bei einer Temperatur von 95 °C durch Einleiten von Chlor anchloriert und die Chlorierung bei einer Temperatur von 100 °C beendet. Die Chlorierung des Polyäthylens erfolgt bis zu einem Chlorwert von 60 %. Die enthaltene Chlorierlösung wird durch Einleiten von Stickstoff entsäuert, mit Stabilisator versetzt und durch Umdestillation unter vorheriger Zugabe von 230 g Xylol zur Lackstammlösung aufgearbeitet. Die hergestellte Lackstammlösung wird analog Beispiel 1 geprüft. Die gemessenen Thermostabilitäten sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Es wird eine Lackstammlösung wie im Beispiel 1 hergestellt. Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff wird bereits mehrmals für den Chlorierprozeß eingesetzt und bei der Umdestillation durch Kondensation zurückgewonnen.

Der Tetrachlorkohlenstoff enthält nicht den erfindungsgemäßen Zusatz von alkoholischer Alkalilauge. Die Tabelle 6 zeigt die gemessenen Stabilitäten.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Es wird eine Lackstammlösung entsprechend Beispiel 4 hergestellt, jedoch ohne den erfindungsgemäßen Zusatz von alkoholischer Alkalilauge. Die gemessenen Stabilitäten sind in Tabelle 6 dargestellt.

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Lackstammlösungen hervorragende Stabilitäten aufweisen, die wesentlich besser sind als die nach den bekannten Verfahren erzielten Stabilitäten. Die Umdestillation für den Lösungsmittelaustausch wird ohne thermische Schädigung des chlorierten Polyolefins durchgeführt.

Tabelle 1

Stabilisator	Stab. menge bezogen auf cP	Stunden thermische Alterung bei 130 °C														
		0	5	12	24	48	72	100	125	150	200	250	300	350	400	
1. epoxidiertes Sojaöl	2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	5	5	6	7	8	9	
2. epoxidiertes Sojaöl und Dibutylzinn- laurat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	
3. epoxidiertes Sojaöl und dreibasisches Bleisulfat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	
4. epoxidiertes Sojaöl und Ba/Cd-Komplexstab.	2 % 1,0 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	
5. epoxidiertes Sojaöl und Bleioctoat	2,0 % 0,2 %	1	2	3	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	
6. epoxidiertes Sojaöl und hochdisperse Kieselsäure	2 % 1 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	6	

cP = chloriertes Polyolefin

Tabelle 2

Stabilisator	Stab. menge bezogen auf cP	Stunden thermischer Alterung bei 130 °C	1	5	12	24	48	72	100	125	150	200	250	300	350	400
1. epoxidisiertes Sojaöl	2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	5	5	5	6	7	8	9
2. epoxidisiertes Sojaöl und Dibutylzinn- laurat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
3. epoxidisiertes Sojaöl und dreibasisches Bleisulfat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
4. epoxidisiertes Sojaöl und Ba/Cd-Komplexstab.	2 % 1,0 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	6
5. epoxidisiertes Sojaöl und Bleioctoat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7
6. epoxidisiertes Sojaöl und hochdisperse Kieselsäure	2 % 1,0 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	5	6	7	8	9

cP = chloriertes Polyolefin

14

- 15 -

Tabelle 3

Stabilisator	Stab. menge bezogen auf cP	Stunden thermische Alterung bei 130 °C													
		0	5	12	24	48	72	100	125	150	200	250	300	350	400
1. epoxidiertes Sojaöl	2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	5	5	6	7	8	9
2. epoxidiertes Sojaöl und Dibutylzinn- laurat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
3. epoxidiertes Sojaöl und dreibasisches Bleisulfat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
4. epoxidiertes Sojaöl und Ba/Cd-Komplexstab.	2 % 1,0 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
5. epoxidiertes Sojaöl und Blei-octoat	2 % 0,2 %	1	2	3	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	7
6. epoxidiertes Sojaöl und hochdisperse Kieselsäure	2 % 1 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	6

cP = chloriertes Polyolefin

- 46 -

Tabelle 4

Stabilisator	Stab. menge bezogen auf cP	Stunden thermische Alterung bei 130 °C											
		0	5	12	24	48	72	100	125	150	200	250	300 350 400
1. epoxidiertes Sojaöl	2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	5	5	6 7 8 9
2. epoxidiertes Sojaöl und Dibutylzinn- laurat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	5 5 5
3. epoxidiertes Sojaöl und dreibasisches Bleisulfat	2 % 0,2 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	5 5 5
4. epoxidiertes Sojaöl und Ba/Cd-Komplexstab.	2 % 1,0 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	5 5 5
5. epoxidiertes Sojaöl und Blei-octoat	2 % 0,2 %	1	2	3	5	6	6	6	6	6	6	6	6 7
6. epoxidiertes Sojaöl und hochdisperse Kieselsäure	2 % 1 %	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	5	5 5 6

cP = chloriertes Polyolefin

-17-

Tabelle 5

Stabilisator	Zusatzmenge bezogen auf cP	Stunden thermische Alterung bei 130 °C													
		0	5	12	24	48	72	100	125	150	200	250	300	350	400
1. epoxidisiertes Sojaöl	2 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	5	5	6	6
2. epoxidisiertes Sojaöl und Dibutylzinn- laurat	2 % 0,2 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
3. epoxidisiertes Sojaöl und dreibasisches Bleisulfat	2 % 0,2 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
4. epoxidisiertes Sojaöl und Ba/Cd-Komplexstab.	2 % 1,0 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5. epoxidisiertes Sojaöl und Bleiocteat	2 % 0,2 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	5	5	6	6
6. epoxidisiertes Sojaöl und hochdisperse Kieselsäure	2 % 1 %	1	2	2	3	3	4	4	4	4	4	4	4	5	5

cP = chloriertes Polyolefin

Tabelle 6

[illegible]

233112 4

- 19 -

2171

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Lackstammlösung auf der Basis von chloriertem Polyolefin durch Chlorieren von Polyolefinen in einem niedrig siedenden Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart von in α , β -Stellung ungesättigten Karbonsäuren bzw. -anhydriden, Entsäuern der Chlorierlösung, Zusatz von Stabilisatoren und Lösungsmittelaustausch durch Abtreiben des niedrig siedenden Lösungsmittels unter vorheriger oder gleichzeitiger Zugabe eines höher siedenden Lösungsmittels, gekennzeichnet dadurch, daß dem zur Chlorierung verwendeten Lösungsmittel und ggf. der entsäuerten Chlorierlösung eine im Lösungsmittel lösliche alkalische Substanz zugegeben wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die alkalische Substanz eine alkoholische Alkalilauge ist.

- 20 -

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die alkoholische Alkalilauge eine methanolische Natronlauge, methanolische Kalilauge, äthanolische Natronlauge und äthanolische Kalilauge ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe der alkalischen Substanz bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe der alkalischen Substanz vor der Stabilisatorzugabe erfolgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die zur Chlorierung verwandten Ausgangspolyolefine Homopolymerisate des Äthylens und des Propylens oder Mischpolymerisate von Olefinen, wie Äthylen-Propylen oder Äthylen-Butadien-Propylen Mischpolymerisate sind.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als niedrig siedende Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthan oder Dichloräthan verwendet werden.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Chlorierungsprozeß drucklos oder unter Druck in einem Temperaturbereich von 50 bis 120 °C erfolgt.

9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Chlorierung der Polyolefine bis zu einem Chlorgehalt von 50 bis 70 % erfolgt.
10. Verfahren nach Punkten 1 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß die niedrig siedenden Lösungsmittel einzeln oder als Gemisch derartiger Lösungsmittel verwendet werden.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das niedrig siedende Lösungsmittel nach dem Lösungsmittelaustausch wieder zurückgewonnen wird und bei dem Chlorierprozeß unge-
reinigt zugeführt wird.