



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 193 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2

5(51) C 08 K 5/56

Patentgesetz der DDR

vom 27. 10. 1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 08 K / 333 721 7

(22) 19. 10. 89

(45) 22. 10. 92

(72) Henne, Peter, Dipl.-Chem.; Freund, Gerd; Grimm, Eberhard, Dipl.-Chem.; Schimmel, Peter, Dipl.-Ing.;
Wetzel, Horst, DE

(73) Chemiewerk Greiz-Dölau GmbH, Büro für Schutzrechte, Liebigstraße 7, O - 6600 Greiz-Dölau, DE

(54) **Metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombination für Polymere des Vinylchlorids**

(55) PVC-Stabilisatorkombination; PVC-Hartverarbeitung; Metallcarboxylate; basische Bleiverbindung; Bleicarboxylat; Calciumcarboxylat; Gleitmittel; Polyethercarbonsäureester; Costabilisatoren; modifizierte basische Bleiverbindung; dreibasisches Bleisulfat; Triethylenglykolkarbonsäurediester; Stearinsäure; Thermostabilität; Rheologie; Druckfestigkeit

(57) Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination auf Basis von Metallcarboxylaten und basischen Bleiverbindungen, die vorzugsweise bei der PVC-Hartverarbeitung eingesetzt wird. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß die Stabilisatorkombination neben Blei- und Calciumcarboxylaten, Gleitmitteln, Polyethercarbonsäureestern und Costabilisatoren modifizierte basische Bleiverbindungen enthält. Erfindungswesentlich ist dabei, daß diese modifizierten Bleiverbindungen aus der Umsetzung von dreibasischem Bleisulfat mit Triethylenglykolkarbonsäurediestern hervorgegangen sind und der Stearat-Anteil am Carboxylatrest der modifizierten Bleiverbindungen mindestens 55% beträgt. Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination verleiht den PVC-Formmassen erhöhte Thermostabilität, hervorragende rheologische Eigenschaften und den Fertigerzeugnissen deutlich verbesserte Druckfestigkeit.

Patentansprüche:

1. Metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombination für Polymere des Vinylchlorids, bestehend aus Blei- und Calciumcarboxylaten, basischen Bleiverbindungen, Gleitmitteln, Triethylenglykolphosphorsäureestern und Costabilisatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß als basische Bleiverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel



wobei

$\text{R}_1 = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$,

$\text{R}_2 = \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}$ und

$x = 0,5-2,0$ bedeute

vorliegt.

2. Metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil von R_1 am Carboxylatrest $\text{R}_1 + \text{R}_2$ mindestens 55% beträgt.
3. Metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die basische Bleiverbindung aus der Umsetzung von dreibasischem Bleisulfat mit Triethylenglykolphosphorsäurediestern hervorgegangen ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für Polymere des Vinylchlorids, die neben Blei- und Calciumcarboxylaten, Gleitmitteln, Polyethercarbonsäureestern und Costabilisatoren basische Bleiverbindungen enthält. Derartige Stabilisatorkombinationen finden insbesondere bei der PVC-Hartverarbeitung Verwendung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Seit längerer Zeit ist es bekannt, Stabilisatorkombinationen auf Basis von Blei- und Calciumsalzen in Verbindung mit Gleitmitteln und weiteren Zusätzen für die PVC-Stabilisierung einzusetzen.

Als diesbezügliche Zusätze sind vor allem Costabilisatoren bekannt, aber auch die Verwendung von Polyethercarbonsäureestern wurde bereits beschrieben (DD-PS 227 709).

In jüngerer Zeit sind in der einschlägigen Literatur als Bestandteil von PVC-Stabilisatorkombinationen auch basische Bleiverbindungen anzutreffen, wobei dem basischen Bleiphosphit eine dominierende Rolle zukommt (DD-PS 154 708). Bei solchen Stabilisatorkombinationen steht jedoch vor allem die Verarbeitung von schlagzähmodifizierten Formteilen für den Außeneinsatz im Vordergrund, so daß auf die Gegenwart von hochtoxischen Cadmiumcarboxylaten prinzipiell nicht verzichtet werden kann.

Soweit Stabilisatorkombinationen mit basischen Bleiverbindungen nicht für den Außeneinsatz vorgesehen sind und damit auf die toxischen, aber hochwirksamen Barium-Cadmium-Carboxylate verzichtet werden kann, muß zwangsläufig der Rückgang der stabilisierenden Wirkung durch geeignete Zusätze bzw. spezielle Herstellungsverfahren egalisiert werden (DE-PS 1 794 429, DD-PS 263 284). Mit derartigen Zusätzen und Verfahrensweisen gehen jedoch Nachteile einher, die sich einerseits als verfahrenstechnische Mängel, andererseits als Beeinträchtigung der Gebrauchseigenschaften in Form von ungenügender thermostabilisierender Wirkung, nicht ausgewogenem rheologischen Einfluß bei der Verarbeitung und mangelhaftem mechanischen Niveau der Fertigerzeugnisse deutlich werden.

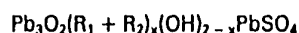
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel weitestgehend abzustellen und metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombinationen mit erhöhter thermostabilisierender Wirkung, ausgewogenem rheologischen Verhalten und deutlich verbesserter mechanischer Festigkeit der PVC-Erzeugnisse zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

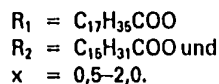
Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Stabilisatorkombinationen auf Basis von Metallcarboxylaten und basischen anorganischen Bleiverbindungen durch geeignete Modifizierung so zu verändern, daß sie vorgenannten Zielstellungen entsprechen. Erfindungsgemäß erhält man metallcarboxylathaltige Stabilisatorkombinationen mit verbesserter thermostabilisierender Wirkung, vorteilhaftem rheologischen Einfluß bei der Verarbeitung sowie mit einem deutlich

gesteigerten mechanischen Niveau der Fertigerzeugnisse durch Kombination von Blei- und Calciumcarboxylaten, Gleitmitteln, Polyethercarbonsäureestern und Costabilisatoren mit basischen Bleiverbindungen, wenn als basische Bleiverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel



eingbracht wird.

Innerhalb obiger Formel bedeuten



Erfindungswesentlich ist ferner, daß der Anteil Stearinsäure (R_1) am Carboxylatrest überwiegt, daß heißt, mindestens 55% beträgt. Schließlich hat sich als vorteilhaft herausgestellt, daß die basische Bleiverbindung obiger Formel aus der Umsetzung von dreibasischem Bleisulfat mit Triethylenglykolarbonsäurediester hervorgegangen ist.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination zeichnet sich bei gesteigerter thermostabilisierender Wirkung und verbesserten rheologischen Eigenschaften durch positiven Einfluß auf die mechanischen Werte, insbesondere auf die Druckfestigkeit der PVC-Fertigerzeugnisse aus.

Dies ist insofern überraschend, als eine Verminderung der Basizität der Bleiverbindung und ein zusätzlicher Carboxylatanteil eine Abnahme der Thermostabilität und eine Übersmierung der Verarbeitungsrezeptur mit daraus resultierendem Festigkeitsverlust befürchten lassen mußten.

Vorstehende Nachteile traten nicht ein, vielmehr wird durch Einsatz der modifizierten basischen Bleiverbindung eine nicht zu erwartende Erhöhung spezifischer Gebrauchseigenschaften erreicht.

Ausführungsbeispiele

1. Zu 100 Teilen PVC-S (K-Wert 70) werden 2,2 Teile einer Stabilisatorkombination, bestehend aus

40,0% Bleistearat
10,0% Calciumstearat
17,0% Polyethylenwachs
4,5% Triethylenglykolstearinsäuremonoester
3,0% Triethylenglykolpalmitinsäuremonoester
1,5% Bisphenol A
24,0% modifizierte basische Bleiverbindung,
hinzugegeben.

Vorgenannte modifizierte basische Bleiverbindung setzt sich zusammen aus 69% dreibasischem Bleisulfat, 31% Bleicarboxylat mit einem Anteil von 60% Bleistearat und wurde hergestellt aus der Umsetzung von 600 kg dreibasischem Bleisulfat mit 90 kg Triethylenglykol, 198 kg Stearinsäure und 132 kg Palmitinsäure.

Die PVC-Formmasse wurde auf einem Doppelschneckenextruder bei 30 U/min und einem L/D-Verhältnis von 2:1 zu Rohren mit 63 mm Außendurchmesser und 4,7 mm Wanddicke verarbeitet.

Die Prüfergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

2. Zu 100 Teilen PVC-S (K-Wert 70) werden 2,2 Teile einer Stabilisatorkombination, bestehend aus

33,0% Bleistearat
7,5% Calciumstearat
10,0% Paraffinwachs
9,0% Triethylenglykolstearinsäuremonoester
2,5% Triethylenglykolpalmitinsäuremonoester
3,0% Sorbit
35,0% modifizierte basische Bleiverbindung,
hinzugegeben.

Vorgenannte modifizierte basische Bleiverbindung setzt sich zusammen aus 51% dreibasischem Bleisulfat, 49% Bleicarboxylat mit einem Anteil von 80% Bleistearat und wurde hergestellt aus der Umsetzung von 600 kg dreibasischem Bleisulfat mit 180 kg Triethylenglykol, 528 kg Stearinsäure und 132 kg Palmitinsäure.

Die Verarbeitung der erhaltenen PVC-Formmasse und die Prüfung wurden analog Beispiel 1 vorgenommen (siehe Tabelle 1).

3. Zu 100 Teilen PVC-S (K-Wert 70) werden 2,2 Teile einer Stabilisatorkombination, bestehend aus

46,0% Bleistearat
10,0% Calciumstearat
20,5% Montanwachs
2,5% Triethylenglykolstearinsäuremonoester
2,0% Triethylenglykolpalmitinsäuremonoester
2,0% Bisphenol A
17,0% modifizierte basische Bleiverbindung,
zugegeben.

Vorgenannte modifizierte basische Bleiverbindung setzt sich aus 70% dreibasischem Bleisulfat, 30% Bleicarboxylat mit einem Anteil von 55% Bleistearat zusammen und wurde hergestellt aus der Umsetzung von 600 kg dreibasischem Bleisulfat mit 45 kg Triethylenglykol, 91 kg Stearinsäure und 74 kg Palmitinsäure. Die Verarbeitung und Prüfung erfolgten ebenso wie in Beispiel 1 (siehe Tabelle 1).

Als Vergleich werden zu 100 Teilen PVC-S (K-Wert 70) 2,2 Teile einer Stabilisatorkombination, bestehend aus 38% eines Mischsalzes, welches aus 74% Bleistearat und 26% Calciumstearat zusammengesetzt ist 4% Polyethylenwachs 2% Bisphenol A 56% eines Reaktionsproduktes, welches durch Umsetzung von 62,5% freibasischem Bleisulfat mit 37,5% Triethylenglykolstearinsäurediester in Gegenwart katalytischer Mengen Methylsilikonöl erhalten wurde, hinzugegeben und die erhaltene Formmasse wie in Ausführungsbeispiel 1 verarbeitet und ausgeprüft (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Eigenschaften/Parameter	Ausführungsbeispiele			Vergleichsbeispiel
	1	2	3	
Reststabilität vom Dryblend [min]	51	45	48	37
Extruder-Leistungsaufnahme [KW]	1,20	1,25	1,10	0,95
Extruder-Ausstoß [kg/min]	2,2	2,05	1,9	1,5
Kontrollprüfung I* nach TGL 11 689 am Extrudat [% ohne Bruch]	98	93	95	62

* Druckprüfung am Rohr bei 420 kpcm^{-2} , 20°C, 1 Stunde.