



(11) EP 1 618 146 B9

(12)

## KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:

**Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)**  
**Korrekturen, siehe**  
**Ansprüche DE 1**

(48) Corrigendum ausgegeben am:

21.03.2012 Patentblatt 2012/12

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

17.08.2011 Patentblatt 2011/33

(21) Anmeldenummer: 04725314.1

(22) Anmeldetag: 02.04.2004

(51) Int Cl.:

**C08K 5/41 (2006.01)** **C08K 5/42 (2006.01)**  
**C08K 5/17 (2006.01)** **C08K 5/00 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP2004/003486**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 2004/096904 (11.11.2004 Gazette 2004/46)**(54) **STABILISATORSYSTEM ZUR STABILISIERUNG HALOGENHALTIGER POLYMERE**

STABILISER SYSTEM FOR THE STABILISATION OF HALOGENATED POLYMERS

SYSTEME DE STABILISATEURS SERVANT A STABILISER DES POLYMERES HALOGENES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: 26.04.2003 DE 10318910

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.01.2006 Patentblatt 2006/04**(73) Patentinhaber: **Galata Chemicals GmbH**  
**68623 Lampertheim (DE)**

(72) Erfinder:

- **WEHNER, Wolfgang**  
**64673 Zwingenberg (DE)**
- **FRIEDRICH, Hans-Helmut**  
**64686 Lautertal-Gadernheim (DE)**

- **KUHN, Karl-Josef**  
**64686 Lautertal-Gadernheim (DE)**
- **HOPFMANN, Thomas**  
**68623 Lampertheim (DE)**

(74) Vertreter: **Wibbelmann, Jobst et al**

**Wuesthoff & Wuesthoff**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Schweigerstrasse 2**  
**81541 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A1- 0 607 972</b>	<b>WO-A-02/48249</b>
<b>WO-A-03/048233</b>	<b>DD-A3- 145 018</b>
<b>DE-U- 29 924 285</b>	<b>US-A- 3 120 505</b>
<b>US-A- 3 796 675</b>	

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Stabilisatormischungen bestehend aus einem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz und einem Alkanolamin, die sich zur Stabilisierung halogenhaltiger Polymere eignen.

5 [0002] Zum Beispiel kann PVC als halogenhaltiges Polymer durch eine Reihe von Zusatzstoffen stabilisiert werden. Verbindungen der Schwermetalle Blei, Barium und Cadmium sind dafür besonders gut geeignet, sind jedoch heute aus ökologischen Gründen oder wegen ihres Schwermetallgehalts umstritten (vgl. "Plastics Additives Handbook" H. Zweifel, Carl Hanser Verlag, 5. Aufl., 2001, Seiten 427 - 483, und "Kunststoff Handbuch PVC", Band 2/1, W. Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2. Aufl., 1985, Seiten 531 - 538; sowie Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., 1994, Vol. 12, Heat Stabilizers, S. 1071 - 1091).

10 [0003] Man sucht daher weiter nach wirksamen Stabilisatoren und Stabilisatormischungen, welche frei von Blei, Barium und Cadmium sind.

15 [0004] Es wurde nun gefunden, daß sich Mischungen aus mindestens einem Alkanolamin der allgemeinen Formel (II) und mindestens einem Sulfatestersalz und/oder Sulfonatsalz der Formel (I), insbesondere einem (Erd)/Alkali-Salz, besonders gut zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

[0005] Die PCT-Anmeldung WO 02/48249 A2 offenbart ein Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren gegen thermisch induzierten Abbau, insbesondere PVC bestehend aus einem Perchlorat Salz und einem Alkanolamin. Die Verwendung von Sulfatestersalzen und/oder Sulfonatsalzen wird nicht offenbart.

20 [0006] Patentschrift US 3,120,505 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von PVC Emulsionen, wobei die Emulsionen PVC-Partikel, ein Alkalimetallalkylsulfat, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, und Alkanolamine enthalten und Alkanolamine als Ammoniumkationen als Gegenion des Alkylsulfats eingesetzt werden.

[0007] Aus der Patentschrift US 3,796,675 ist eine Mischung zur Herstellung von geschäumten Produkten, insbesondere auf der Basis von Vinylchlorid bekannt, enthaltend Sulfate und Sulfonate wie z.B. Natriumlaurylsulfat und Alkanolaminalkylsulfate, wobei die verwendeten Substanzen als oberflächenaktive Stoffe eingesetzt werden.

25 [0008] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Stabilisatormischungen zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, bestehend aus

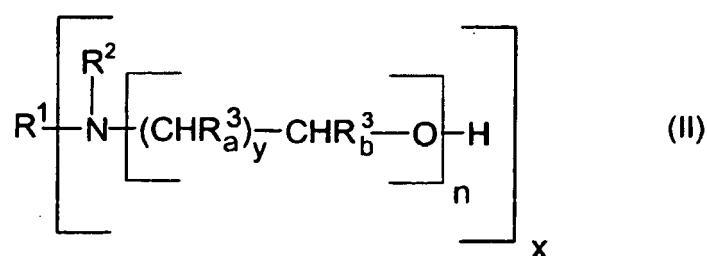
a) einem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz der Formel (I)

30 [R(O)<sub>s</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>t</sub>M (I)

; und

b) einem Alkanolamin der Formel (II)

35



worin bedeuten: M = Alkali-, Erdalkali-, Lanthanoid-(Cer-) oder Aluminumkation, t = Valenz des Metallkations nämlich 1, 2 oder 3; s = 0 oder 1 und R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylphenyl und

x=1, 2 oder 3;

50 y = 1, 2, 3, 4; 5 oder 6;

n=1 - 10;

R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup> = unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, -[(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O]<sub>n</sub>-H, -[(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O]<sub>n</sub>-CO-R<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, welches in β-Stellung OH-substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl, oder wenn x = 1, können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn x = 2, kann R<sup>1</sup> zusätzlich für C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen stehen, das an beiden β-Kohlenstoff-Atomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR<sup>2</sup>-Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, di-

hydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)yen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanyle, Dicyclohexylmethanyle oder 3,3'-Dimethylidicyclohexyl-methanyle stehen, und wenn  $x = 3$ , kann  $R^1$  zusätzlich für trihydroxy-substituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triyli stehen;  $R^3_a, R^3_b$  = unabhängig voneinander  $C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_6-C_{10}$ -Aryl, H oder  $CH_2-X-R^5$ , wobei X = O, S, -O-CO- oder -CO-O-;  $R^4 = C_1-C_{18}$ -Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und  $R^5 = H, C_1-C_{22}$ -Alkyl,  $C_2-C_{22}$ -Alkenyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl,

**[0009]** Bei den Alkanolaminen der allgemeinen Formel (II) handelt es sich z.B. um Verbindungen mit  $R^1, R^2 =$  Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Cyclohexyl, Octyl, Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl, Hydroxyalkyl und  $R^3 = H$ , Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl. Bevorzugt sind Alkanolamine mit  $R^1 =$  Lauryl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Oleyl, wobei  $R^2 =$  Hydroxyalkyl ist. Weiter können Ethoxylate und Propoxylate von Triethanol- und Triisopropanolamin sowie Fettaminen pflanzlicher oder tierischer Provenienz eingesetzt werden. Bevorzugt sind Trialkanolamine und Mono-Alkyl-/Alkenyl-Dialkanolamine mit  $R^3 = H$  oder Methyl und  $y = 1$ , insbesondere Fettamine, die zweifach mit Ethylen- oder Propylenoxid umgesetzt wurden.

**[0010]** Es zeigte sich, dass sich Verbindungen der allgemeinen Formel (II) mit  $y = 1-6$ , d.h. mit bis zu 6 Methylengruppen zwischen der Aminogruppe und dem hydroxysubstituierten Kohlenstoffatom, zur Verwendung als PVC-Stabilisator in Kombination mit einem Sulfatestersalz und/oder Sulfonatsalz eignen.

**[0011]** Erfindungsgemäß können auch Verbindungen der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden mit  $x = 3$ , die also drei Hydroxyalkylaminogruppen pro Molekül aufweisen. Ein Beispiel dafür ist ein Umsetzungsprodukt von Trisglycidylisocyanurat mit Mono- oder Diethanolamin oder Mono- oder Disopropanolamin.

**[0012]** Die Alkanolamine der allgemeinen Formel (II) sind käufliche Chemikalien oder können nach bekannten Methoden durch N-Alkylierung eines entsprechenden Amins oder Ammoniak hergestellt werden (vgl. Alkanolamines in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, J. Wiley & Sons N.Y., 1992, Vol 2, Seiten 1 - 34).

**[0013]** Beispiele für die bevorzugten Alkanolamine der allgemeinen Formel (II) sind Tris(2-hydroxyethyl)amin, Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propylamin, N-n-Butyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(n-butyl)-N-(2-hydroxyethyl)amin, N-(3-n-Butyloxy-2-hydroxy-1-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-(1,3-dihydroxy-2-hydroxymethyl-2-propyl)-N,N-bis(2-hydroxyethyl)amin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-palmitylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-oleylamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-N-stearylamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin oder N-(2,3-dihydroxy-1-propyl)morpholin, Bis-hydroxyethylpiperazin oder Bishydroxyisopropylpiperazin und Umsetzungsprodukte von Glycidylethern mit mono-, di-Alkylamin oder Ammoniak sowie den davon abgeleiteten Alkanolaminen, wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, i-Propanolamin, n-Dipropanolamin oder i-Diisopropanolamin.

**[0014]** Ganz besonders bevorzugt sind Additionsprodukte von Olefinoxiden wie Octen-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Octadecen-, Eicosen- und Docosenoxid sowie Epoxystearylalkohol mit Diethanol- oder Diisopropanolamin. Diese Verbindungen mit  $\beta$ -ständiger OH-Funktion an beiden Enden einer längeren Alkylkette wie z. B. N-(2-Hydroxyhexadecyl)-diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-decyloxypropyl)diethanolamin, N-(2-Hydroxy-3-octyloxypropyl)diethanolamin und Bis-N-(2-Hydroxy-3-phenyloxypropyl)ethanolamin eignen sich besonders als Komponente in den erfindungsgemäßen Stabilisatorsystemen.

**[0015]** Die Aufzählung ist nur beispielhaft und erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

**[0016]** Die Sulfatestersalze und/oder Sulfonatsalze sind dem Fachmann bekannt (vgl. Sulfonation and Sulfation, Sulfonic Acids Sulfuric and Sulfurous acids and surfactants in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, J. Wiley & Sons N.Y., 1992, Vol. 23, Seiten 146 - 193, 194 - 217, 409 - 428 und 478 - 541). Beispiele sind diejenigen der Formel  $[R(O)_sSO_3]_tM$ , wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La oder Ce steht.

**[0017]** Die Sulfatestersalze und/oder Sulfonatsalze können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen (Formulierungen) eingesetzt werden; z.B. als Salz oder als Lösung in Wasser oder einem organischen Solvens bzw. aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolithe oder Hydrotalcite. Beispiele für solche Formulierungen sind auch z.B. Sulfatester- und/oder Sulfonatsalze, die mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Ätheralkoholen bzw. Esteralkoholen oder Kronenether komplexiert oder gelöst sind.

**[0018]** Vorzugsweise werden Natrium und/oder Kaliumsulfatester- und/oder -Sulfonatsalze verwendet. Bevorzugt sind Salze des Monomethyl-, -ethyl-, -propyl-, -butyl-, -hexyl-, -octyl-, -isooctyl-, -decyl-, -lauryl-, -hexadecyl- und -octadecylesters der Schwefelsäure und/oder Salze der Methan-, Ethan-, Benzol-, Toluol- und  $C_8-C_{14}$ -alkylbenzolsulfonsäure.

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand sind Kombinationen der erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator, Kombinationen der Stabilisator-mischungen bestehend aus einem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz der allgemeinen Formel (I) und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit mindestens einem anderen üblichen Additiv bzw. Stabilisator. Bevorzugt sind Phosphite, Polyole und Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate), Füllstoffe, Metallseifen, Alkali und Erdalkali-Verbindungen, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente, epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, optische Aufheller und Treibmittel.

**[0020]** Besonders bevorzugt sind epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Polyole, Erdalkalisei-

fen, Zeolithe, Hydrotalcite und Phosphite. Ganz besonders bevorzugt sind Phosphite, Phosphite in Kombination mit Polyolen, entwässerte Hydrotalcite sowie Zeolithe.

[0021] Mitumfasst sind auch die möglichen Reaktionsprodukte der eingesetzten Komponenten.

[0022] Bevorzugt sind auch Stabilisatormischungen, die zusätzlich ein Aminouracil, Enamin, ein Indol oder einen Harnstoff enthalten. Beispiele für geeignete Verbindungen sind 1,3-Dimethyl-4-aminouracil, 1,4-Butandiol-bis(β-amino-crotonat), Thiodiethylenglycol-bis(β-aminocrotonat), 2-Phenylindol, 2-Phenyllaurylindol, N,N'-Diphenylthioharnstoff. Weitere Beispiele sind in der deutschen Patentanmeldung 101 07 329 des Anmelders beschrieben.

[0023] Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weiter unten aufgeführt und erläutert (vgl. "Handbook of PVC-Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York 1993).

#### Polyole und Disaccharidalkohole

[0024] Als Verbindungen dieses Typs kommen beispielsweise in Betracht:

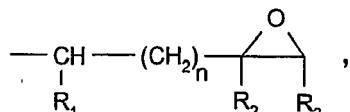
Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Trimethylethan, Bistrimethylolpropan, Polyvinylalkohol, Bistrimethylethan, Trimethylolpropan, Zucker, Zuckeralkohole. Bevorzugt sind davon die Disaccharidalkohole.

[0025] Verwendung finden können auch Polyolsirupe, wie Sorbit-, Mannit- und Maltitsirup.

[0026] Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 20, zweckmäßig von 0,1 bis 20 und insbesondere von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

#### Glycidylverbindungen

[0027] Sie enthalten die Glycidylgruppe



wobei diese direkt an Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden ist, und worin entweder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_3$  beide Wasserstoff sind,  $\text{R}_2$  Wasserstoff oder Methyl und  $n = 0$  ist, oder worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_3$  zusammen  $-\text{CH}_2\text{---CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2-$  bedeuten,  $\text{R}_2$  dann Wasserstoff und  $n = 0$  oder 1 ist.

[0028] Vorzugsweise finden Glycidylverbindungen mit zwei funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch prinzipiell Glycidylverbindungen mit einer, drei oder mehr funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

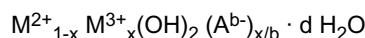
[0029] Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Gruppen eingesetzt.

[0030] Die endständigen Epoxidverbindungen können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 0,1 Teil, beispielsweise 0,1 bis 50, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

#### Hydrotalcite

[0031] Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus den Patentschriften DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 und WO 93/20135.

[0032] Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite können durch die folgende allgemeine Formel



beschrieben werden, wobei

$\text{M}^{2+}$  = eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Zn oder Sn ist,

$\text{M}^{3+}$  = Al, oder B ist,

$\text{A}^n$  ein Anion mit der Valenz n darstellt,

b eine Zahl von 1 - 2 ist,

$0 < x < 0,5$  ist,

d eine Zahl von 0 - 20 ist.

Bevorzugt sind Verbindungen mit

$A^n = OH^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  
 $(CHOHCOO)_2^{2-}$ ,  $(CH_2COO)_2^{2-}$ ,  $CH_3CHOHCOO^-$ ,  $HPO_3^{2-}$  oder  $HPO_4^{2-}$ .

[0033] Beispiele für Hydrotalcite sind

[0034]  $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$  (i),  $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$  (ii),  $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$  (iii),  $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8 \cdot 9H_2O$  und  $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5 \cdot 6H_2O$ .

[0035] Ganz besonders bevorzugt sind die Typen Alkamizer 2, Alkamizer P 93-2 (ex Kyowa) und L-CAM (Lithium-modifizierter Hydrotalcit, ex Fuji). Bevorzugt werden entwässerte Hydrotalcite eingesetzt.

#### Zeolithe Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate)

[0036] Sie können durch die folgende allgemeine Formel  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M;

[0037] M ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba;

[0038] y : x eine Zahl von 0,8 bis 15, bevorzugt von 0,8 bis 1,2; und

w eine Zahl von 0 bis 300, bevorzugt von 0,5 bis 30, ist.

[0039] Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der Formeln  $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$  [Zeolith A],  $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaX \cdot 7,5H_2O$ , X= OH, Halogen,  $ClO_4$  [Sodalith];  $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ ;  $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$ ;  $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$ ;  $Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$ ;  $Na_{56}Al_{56}Si_{136}O_{384} \cdot 250H_2O$  [Zeolith Y],  $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384} \cdot 264H_2O$  [Zeolith X]; oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome darstellbaren Zeolithe wie  $(Na,K)_{10}Al_{10}Si_{22}O_{64} \cdot 20H_2O$ ;  $Ca_{4,5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 30H_2O$ ;  $K_9Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ .

Ganz besonders bevorzugt sind Na-Zeolith A und Na-Zeolith P.

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile halogenhaltiges Polymere, angewandt werden.

#### Füllstoffe

[0040] Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit, Wollastonit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate, China-Clay, Talk, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl, Glimmer, Metalloxide, oder Metallhydroxide, Ruß, Graphit, Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und Kreide verwandt. Bevorzugt ist Kreide (HANDBOOK OF PVC FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, SS. 393 - 449) und Verstärkungsmittel (TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, S. 549 - 615).

[0041] Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 5 bis 150 und insbesondere 5 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

#### Metallseifen

[0042] Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate, bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Sorbinsäure; Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäuren, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

[0043] Als Metalle seien genannt: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce und Seltenerdmetalle. Oft verwendet man sogenannte synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), S. 361 ff.).

[0044] Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

#### Alkali und Erdalkali-Verbindungen

[0045] Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es kommen auch deren Gemische mit organischen Säuren in Frage. Beispiele sind  $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Sr(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CaCO_3$  und  $MgCO_3$  (auch basische Carbonate, wie beispielsweise Magnesia Alba und Huntit), sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte mit MO oder  $M(OH)_2$  (M = Ca, Mg, Sr oder Zn), sogenannte "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich zu den erfundungsgemäßen Stabilisatoren Alkali-, Erd-

alkali-und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

#### Gleitmittel

5 [0046] Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder Erdalkaliseifen, ferner Fettketone sowie Gleitmittel auf oder Kombinationen davon, wie in EP 0 259 783 aufgeführt. Bevorzugt ist Calciumstearat.

#### Weichmacher

10 [0047] Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen in Betracht:

15 A) Phthalsäureester: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-isodecylphthalat, die auch unter den gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Diethylphthalat, Di-2-ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Di-isodecylphthalat) bekannt sind.

B) Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von Adipin-, Azelain- und Sebacinsäure: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyladipat und Di-isoctyladipat.

20 C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-isodecyltrimellithat (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Tri-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl-, Tri-C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-alkyl- und Tri-C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-alkyl-trimellithate. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM (Triethyltrimellitat, Tri-2-ethylhexyl-trimellitat), TIDTM (Triisodecyltrimellitat) und TITDM (Triisotridecyltrimellitat).

25 D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl.

30 E) Polymerweichmacher: Die gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebacinsäure; Diole wie 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglykol.

35 F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, S. 408 - 412, zu finden. Beispiele für solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-di-phenylphosphat, Kresyldi-phenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat und Trixylenylphosphat. Bevorzugt sind Tri-2-ethylhexylphosphat sowie Reofos® 50 und 95 (Ciba Spezialitätenchemie).

40 G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

H) Kohlenwasserstoffe

45 I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester

J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.

45 [0048] Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 - 415, sowie in "PVC Technology", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.

50 [0049] Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 5 % oder keinen Weichmacher.

#### Pigmente

55 [0050] Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO<sub>2</sub>, Pigmente auf Zirkonoxidbasis, BaSO<sub>4</sub>, Zinkoxid (Zinkweiss) und Lithopone (Zinksulfid/Bariumsulfat), Ruß, Russ-Titandioxid-Mischungen, Eisenoxidpigmente, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti,Ba,Sb)O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spinelle wie Cobaltblau und Cobaltgrün, Cd(S,Se), Ultramarin-

blau. Organische Pigmente sind z. B. Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylenpigmente, Diketo-pyrrolopyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist  $TiO_2$  auch in mikronisierter Form. Eine Definition und weitere Beschreibungen finden sich im "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

5

### Phosphite

**[0051]** Organische Phosphite sind bekannte Co-Stabilisatoren für chlorhaltige Polymere. Beispiele sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritridecyl-, Tripentadecyl-, Trioleyl, Tristearyl-, Triphenyl-, Trilauryl-, Trikresyl-, Trisnonylphenyl-, Tris-2,4-t-butyl-phenyl- oder Tricyclohexylphosphit. Weitere geeignete Phosphite sind verschiedene gemischte Aryl-di-alkyl. bzw. Alkyl-diarylphosphite wie Phenyl-di-octyl-, Phenyl-didecyl-, Phenyl-didodecyl-, Phenyl-ditride-cyl-, Phenyl-ditetrade-cyl-, Phenyl-dipentadecyl-, Octyl-diphenyl-, Decyl-diphenyl-, Undecyl-diphenyl-, Dodecyl-diphenyl-, Tridecyl-diphenyl-, Tetradecyl-diphenyl-, Pentadecyl-diphenyl-, Oleyl-diphenyl-, Stearyl-diphenyl- und Dodecyl-bis-2,4-di-t-butyl-phenylphosphit. Weiterhin können auch Phosphite verschiedener Di- bzw. Polyole vorteilhaft verwandt werden: z. B. Tetraphenyl-dipropylenglykoldiphosphit, Poly(dipropylenglykol)phenylphosphit, Tetra-isodecyl-dipropylenglykoldiphosphit, Tris-dipropylenglykolphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-decyl-diphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-butoxyethoxy-ethyl-diphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-nonylphenyl-diphosphit, Bis-nonylphenyl-ditrimethylolpropandiphosphit, Bis-2-butoxyethyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Trishydroxyethylisocyanurat-hexadecyltriphosphit, Didecylpentaerythrit-diphosphit, Distearylpentaerythrit-diphosphit, Bis-2,4-di-t-butylphenyl-pentaerythrit-diphosphit, sowie Gemische dieser Phosphite und Aryl/alkylphosphit-Gemische der statistischen Zusammensetzung  $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$  oder  $[C_8H_{17}-C_6H_4-O]_2P[i-C_8H_{17}O], (H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$ -Die organischen Phosphite können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

25

### Epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen

**[0052]** Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat. Ebenso verwendet werden können epoxidiertes Polybutadien und Polyisopren, gegebenenfalls auch in partiell hydroxylierter Form, oder Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat als Homo- bzw. Copolymer. Diese Epoxyverbindungen können auch auf eine Alumosalz-Verbindung aufgebracht sein; siehe hierzu auch DE-A-4 031 818.

35

### Antioxidantien

**[0053]** Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Alkyliothiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), Alkylieden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Hydroxybenzyl-Substituenten, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, Phosphonate und Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethylendiamin, Vitamin E (Tocopherol) und Abkömmlinge.

**[0054]** Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

50

### UV-Absorber und Lichtschutzmittel

**[0055]** Beispiele dafür sind: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Acrylate, Nickelverbindungen, Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat.

Treibmittel

[0056] Treibmittel sind z. B. organische Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine, Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat. Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie deren Mischungen.

[0057] Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und Verarbeitungshilfen, Geliermittel, Antistatika, Biocide, Metaldesaktivatoren, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antifogging-agents sowie Kompatibilisatoren sind beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, sowie 4. Aufl. 2001 und im "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, sowie in "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998. Schlagzähmodifikatoren sind ferner ausführlich beschrieben in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

[0058] Ein weiterer Gegenstand sind Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und eine erfindungsgemäße Stabilisatormischung enthalten.

[0059] Bei diesen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) zur Erzielung der Stabilisierung im chlorhaltigen Polymer zweckmäßig zu 0,01 bis 10, vorzugsweise zu 0,05 bis 5, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, zu verwenden.

[0060] Die Sulfatestersalze und/oder Sulfonatsalze können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10, zweckmäßig 0,01 bis 5, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

[0061] Bevorzugt sind Zusammensetzungen, bei denen das Verhältnis von der Verbindung der allgemeinen Formel (II) zum Sulfatestersalz und/oder Sulfonatsalz, bezogen auf das Gewicht, im Bereich von 1.5:1 bis 10:1 liegt.

[0062] Beispiele für die zu stabilisierenden chlorhaltigen Polymere sind: Polymere des Vinylchlorides, Vinylidenchlorids, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethyllether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alphasubstituierten Acrylsäure; Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; Chlorkautschuke; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadien und deren Copolymere mit Vinylchlorid, chlorierte Natur- und Synthesekautschuke, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen. Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder Emulsionspolymerisate handeln kann. Bevorzugt ist ein PVC-Homopolymer, auch in Kombination mit Polyacrylaten.

[0063] Ferner kommen auch Ppropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS in Betracht. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo- und Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit anderen thermoplastischen oder/und elastomeren Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril; NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht.

[0064] Bevorzugt als Komponente sind in diesem Zusammenhang Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25-75 Gew.-% PVC und 75-25 Gew.-% der genannten Copolymerisate enthalten. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente Zusammensetzungen, aus (i) 100 Gewichtsteilen PVC, und (ii) 0 -300 Gewichtsteilen ABS und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0-80

[0065] Gewichtsteilen der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch EVA.

[0066] Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben. Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat.

[0067] Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Verbindungen sowie die chlorhaltigen Polymeren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989; in der DE 197 41 778 und der EP-A 0 967 245, auf welche hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0068] Die erfindungsgemäße Stabilisierung eignet sich für chlorhaltige Polymerzusammensetzungen, die nicht weichgemachte resp. weichmacherfreie oder im wesentlichen weichmacherfreie Zusammensetzungen darstellen, als auch für weichgemachte Zusammensetzungen.

[0069] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere, in Form von Hart-Rezepturen, für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Crash pad-Folien (Automobile), Rohre, Schaum-

stoffe, Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushaltsgeräte).

[0070] Bevorzugte andere Zusammensetzungen, in Form von Weich-Rezepturen sind für Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Dekorationsfolien, Dachfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, Schläuche, Dichtungsprofile, Fußböden, KFZ-Teile, Weich-Folien, Spritzgussteile, Bürofolien und Folien für Traglufthallen geeignet. Beispiele für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Plastisole sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-Coatings und Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge, Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Slush, Slush Mould und Coil-Coatings sowie in E-PVC für Luvitherm-Folien.

[0071] Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisatoren nach folgenden Methoden erfolgen: als Emulsion oder Dispersion (eine Möglichkeit ist z. B. die Form einer pastösen Mischung, ein Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination besteht bei dieser Darreichungsform in der Stabilität der Paste); als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen; durch direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalander, Mischer, Kneter, Extruder und dergleichen) oder als Lösung oder Schmelze bzw. als Flakes oder Pellets in staubfreier Form als One-Pack.

[0072] Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen die erfindungsgemäße Stabilisatormischung und gegebenenfalls weitere Zusätze mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren einzeln oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

[0073] Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Mahlen, Kalandrieren, Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen verarbeitet werden. Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Stabilisierung chlorhaltiger Polymere durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stabilisatormischung zu einem chlorhaltigen Polymer, wie auch Gegenstände, die PVC enthalten, das durch die erfindungsgemäße Stabilisator-mischung stabilisiert ist.

[0074] Ein erfindungsgemäß stabilisiertes PVC eignet sich z. B. besonders für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien (Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe, Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile, Bauprofile, Folien (auch Luvitherm), PVC-Rohre, Profile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-Gehäuse (Computer, Haushalteräte). Das erfindungsgemäße PVC eignet sich besonders für Halbhart- und Weich-Rezepturen, insbesondere in Form von Weichrezepturen für Drahtummantelungen, Kabelisolierungen, Fußböden, Tapeten, KFZ-Teile, Weich-Folien, Spritzgussteile oder Schläuche, welche besonders bevorzugt sind. In Form von Halbhart-Rezepturen eignet sich das erfindungsgemäße PVC besonders für Dekorationsfolien, Schaumstoffe, Agrarfolien, Schläuche, Dichtungsprofile und Bürofolien.

Beispiele für die Anwendung des erfindungsgemäßen PVC als Plastisol sind Kunstleder, Fußböden, Textilbeschichtungen, Tapeten, Coil-Coatings- und Unterbodenschutz für Kraftfahrzeuge.

[0075] Beispiele für Sinter-PVC-Anwendungen des erfindungsgemäß stabilisierten PVC sind Slush, Slush-Mould und Coil-Coatings für Plastisol-, Halbhart- und WeichRezepturen.

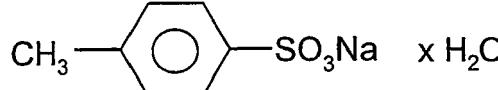
[0076] Näheres hierzu siehe "Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W. Becker/H. Braun, 2. Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seiten 1236 - 1277.

[0077] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht.

Tabelle 1: Stabilisatoren (I)

Stabilisator	Formel
1	$\text{CH}_3\text{-O-SO}_3\text{Na}$ (50%ig in $\text{H}_2\text{O}$ )
2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Na}$ (50%ig in $\text{H}_2\text{O}$ )
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O-SO}_3\text{Na}$
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$

(fortgesetzt)

Stabilisator	Formel
6	

Beispiel 1: Statischer Hitzetest

Eine Mischung bestehend aus

[0078]

100,0 Teile Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 7020 - PVC K-Wert 70  
 47,0 Teile Dioctylphthalat  
 3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl  
 0,3 Teile Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-Komplexester - Gleitmittel  
 0,1 Teile Kalziumstearat  
 x Teile eines in Tabelle 1 angegebenen Stabilisators

und 0,6 Teile Triethanolamin (TEA) wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter) bei 190 °C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTMD 1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Gegebenenfalls wurde dem Gemisch 0,6 Teile CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-Phosphit ex Crompton zugesetzt (vgl. Tabelle 2). Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

Tabelle 2

Beispiel	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Stabilisator gemäß Tabelle 1	-	-	-	1	1	2	2	3	3	4	4	5
Teile	-	-	-	1,2	1,2	1,2	1,2	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6
Teile CH 300	-	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-	0,6	-
YI-Wert												
0	18,86	19,68	18,15	13,82	10,65	11,51	7,55	12,44	10,01	17,22	15,68	17,32
3	16,47	30,48	29,36	19,5	15,4	16,42	10,12	15,06	11,27	17,62	17,85	22,51
6	33,61	46,05	53,24	24,19	21,61	22,78	14,97	20,01	14,29	26,41	26,71	38,35
9	53,43	69,51	83,07	34,29	31,98	27,4	21,65	26,87	18,89	39,5	43,25	46,88
12	76,46	96,14	114,45	49,03	48,71	42,5	30,95	44,8	28,51	52,96	66,24	48,23
15	105,31	133,21		70,39	65,92	63,41	46,22	64,14	51,6	69,54	92,61	60,06
18				97,39	76,27	83,83	67,92	93,53	67,95	87,95	98,24	77,31
21				118,27	93,73	109,44	95,12	125,24	95,94	105,32	99,63	108,95
24					111,99		133,49		123,25		110,55	
27												

Beispiel	13	14	15
Stabilisator gemäss Tabelle 1	5	6	6
Teile	0,6	0,3	0,3
Teile CH 300	0,6	-	0,6
Min	Yi-Wert		
0	14,51	15,09	12,66
3	16,77	21,14	20,61
6	25,03	28,61	28,34
9	41,94	45,65	26,97
12	57,97	65,39	39,41
15	68,11	84,69	50,49
18	64,91	108,96	66,41
21	80,17		87,72
24	113,52		101,22
27			

\*enthält kein TEA

35 Beispiel 2: Statischer Hitzetest

Eine Mischung bestehend aus

40 [0079]

100,0 Teile Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 7020 - PVC K-Wert 70  
 47,0 Teile Dioctylphthalat  
 3,0 Teile ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl  
 0,3 Teile Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-Komplexester - Gleitmittel  
 45 0,1 Teile Kalziumstearat  
 x Teile eines in Tabelle 1 angegebenen Stabilisators

50 und 0,3 Teile Triethanolamin (TEA) wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen. Die Folienproben wurden in einem Ofen (= Mathis-Thermo-Takter) bei 190 °C thermisch belastet. Im zeitlichen Abstand von 3 Minuten wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTMD 1925-70 bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Gegebenenfalls wurde dem Gemisch 0,6 Teile CH 300 = gemischtes Aryl/Alkyl-Phosphit ex Crompton zugesetzt (vgl. Tabelle 3). Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung.

55

EP 1 618 146 B9

Tabelle 3

Beispiel	16	17*	18	19
Stabilisator gemäss Tabelle 1	-	3	3	3
Teile	-	0,15	0,15	0,15
Teile CH 300	-	0,6	-	0,6
YI-Wert				
0	18,81	22,77	13,33	10,62
3	22,51	24,91	14,53	10,5
6	32,57	29,29	22,53	12,39
9	47,33	36,67	31,69	15,97
12	68,18	51,94	48,96	24,38
15	99,19	70,81	77,07	49,93
18	124,85	85,81	109,68	84,83
21		99,95		117,19
24		114,17		
27				
* enthält kein TEA				

Beispiel 3: PVC-Preßplatte

[0080] Eine Mischung bestehend aus

100,0 Teile	Evipol (Markenzeichen der Fa. EVC) SH 7020 - PVC K-Wert 70
47,0 Teile	Diocetylphthalat
3,0 Teile	ESO = epoxidiertes Sojabohnenöl
0,3 Teile	Loxiol® G 71 S = Pentaerythrit-Adipat-Komplexester - Gleitmittel
0,1 Teile	Kalziumstearat
0,3 Teile	Triethanolamin (TEA)
x Teile	eines in Tabelle 1 angegebenen Stabilisators

wurden auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurde eine Pressplatte bei 180 °C in einer vorgeheizten Etagen-Plattenpresse verpresst. Stärke der Pressplatte 2 mm, Pressdauer 2 Minuten. Von dieser Pressplatte wurde der Yellowness Index (YI) nach ASTMD 1925-70 und die Transparenz in % nach ASTM D 2805-80 gemessen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Geringe YI-Werte bedeuten eine gute Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe. Hohe Prozentzahlen bedeuten eine gute Transparenz.

Tabelle 4

Beispiel	20	21 *	22	23
Stabilisator (I) gemäss Tabelle 1	-	3	3	3
Teile	-	0,15	0,15	0,15
Teile CH 300	-	0,6	-	0,6
YI-Wert	88,3	70,6	50,3	29,7
Transparenz	83,1	92,4	94,3	96,3
* enthält kein TEA				

[0081] Es zeigt sich, dass die Verwendung von Sulfatestersalz/Sulfonatsalz (Formel I) in Kombination mit Triethanolamin (Formel II) zu einer guten Stabilisierung führt. Durch Kombination mit Phosphit (CH 300) kann die Stabilität weiter erhöht werden.

5

### Patentansprüche

1. Verwendung einer Stabilisatormischung zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, wobei die Stabilisatormischung mindestens umfasst

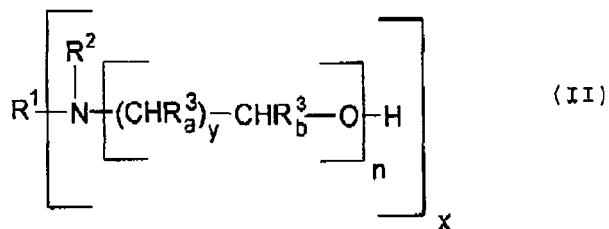
10

- a) ein Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz der Formel (I)



15

- b) und ein Alkanolamin der Formel (II)



25

worin bedeuten: M = Alkali-, Erdalkali-, Lanthanoid-(Cer-) oder Aluminumkation, t = Valenz des Metallkations nämlich 1, 2 oder 3; s = 0 oder 1 und R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylphenyl und

30

x = 1, 2 oder 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

n = 1-10;

35

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-H, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-CO-R<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, welches in β-Stellung OH-substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl, oder wenn x = 1, können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn x = 2, kann R<sup>1</sup> zusätzlich für C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen stehen, das an beiden β-Kohlenstoffatomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR<sup>2</sup>-Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)yen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn x = 3, kann R<sup>1</sup> zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triylen stehen;

40

R<sup>3</sup><sub>a</sub>, R<sup>3</sup><sub>b</sub> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, H oder CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, wobei X = O, S, -O-CO- oder -CO-O-;

45

R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>,C<sub>18</sub>-Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl.

50

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (II)

R<sup>3</sup><sub>a</sub> und R<sup>3</sup><sub>b</sub> unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub> sind und y = 1 ist.

55

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (II)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-OH ist.

60

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Tris(2-hydroxyethyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propyl)amin oder Alkyl/Alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-Oleyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-(2-Hydroxyhexadecyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-decyloxy-propyl)diethanolamin oder Gemische hiervor sind.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in dem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz M = Na oder K und t = 1 ist.

6. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das chlorhaltige Polymer 5 Weich-PVC darstellt.

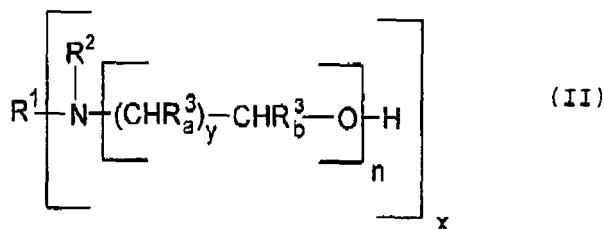
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das chlorhaltige Polymer Hart-PVC darstellt.

10 8. Stabilisatormischung zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, bestehend aus

a) einem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz der Formel (I)



b) einem Alkanolamin der Formel (II)



30 worin bedeuten: M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La oder Ce, t = Valenz des Metallikations nämlich 1, 2 oder 3; s = 0 oder 1 und R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylphenyl

35 und

x = 1, 2 oder 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

n=1-10;

40 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl,  $[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-H$ ,  $[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-CO-$  R<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, welches in  $\beta$ -Stellung OH-substituiert sein kann, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkaryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl, oder wenn x = 1, können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusätzlich zusammen mit dem N einen geschlossenen 4-10 gliedrigen Ring aus Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls bis zu 2 Heteroatomen bilden, oder wenn x = 2, kann R<sup>1</sup> zusätzlich für C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>Alkylen stehen, das an beiden  $\beta$ -Kohlenstoffatomen mit OH substituiert und/oder durch 1 oder mehrere O-Atome und/oder 1 oder mehrere NR<sup>2</sup>-Gruppen unterbrochen sein kann, oder für dihydroxysubstituiertes Tetrahydro-dicyclopentadienylen, dihydroxysubstituiertes Ethyl-cyclohexanylen, dihydroxysubstituiertes 4,4'-(Bisphenol-A-dipropylether)yen, Isophoronylen, Dimethylcyclohexanylen, Dicyclohexylmethanylen oder 3,3'-Dimethyldicyclohexyl-methanylen stehen, und wenn x = 3, kann R<sup>1</sup> zusätzlich für trihydroxysubstituiertes (Tri-N-propylisocyanurat)triylen stehen;

45 R<sup>3a</sup>, R<sup>3b</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, H oder CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, wobei X = O, S, -O-CO- oder -CO-O-;

R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-c<sub>18</sub>-Alkyl/Alkenyl oder Phenyl; und

R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkenyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl; und

50 9. Stabilisatormischung gemäß Anspruch 8, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (II)

R<sup>3a</sup> und R<sup>3b</sup> unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub> sind und y = 1 ist.

55 10. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (II) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3b</sup>-OH ist.

11. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) Tris(2-hydroxy-1-propyl)amin, Tris(2-hydroxyethyl)amin, Bis(2-hydroxyethyl)-2-hydroxy-1-propyl)amin oder Alkyl/Akenyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-Oleyl-bis(2-hydroxyethyl)amin, N-(2-Hydroxyhexadecyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyl)diethanolamin, N-(2-hydroxy-3-decyloxy-propyl)diethanolamin oder Gemische davon sind.

12. Stabilisatormischung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei in dem Sulfatestersalz oder Sulfonatsalz M = Na oder K und t = 1 ist.

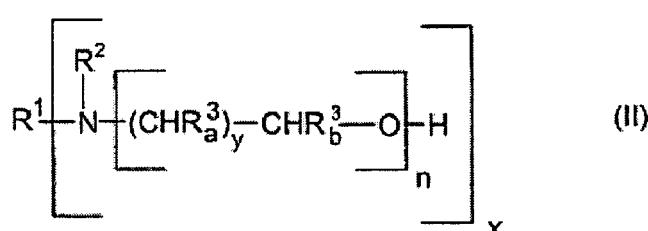
5 **Claims**

1. Use of a stabilizer mixture for stabilizing chlorine-containing polymers, the stabilizer mixture comprising at least

10 a) a sulfate ester salt or sulfonate salt of formula (I)



15 b) and an alkanolamine of formula (II)



25 wherein: M = alkali, alkaline earth, lanthanoid-(cerium-) or aluminum cation, t = valency of the metal cation, namely 1, 2 or 3; s = 0 or 1 and R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> phenylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> alkylphenyl and

30 x = 1, 2 or 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

n = 1-10;

35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = independently of one another H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-H, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-CO-R<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> acyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl, which may be OH-substituted in the β position, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> alkaryl or C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> aralkyl, or when x=1, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together with the N may additionally form a closed 4-10 membered ring of carbon atoms and optionally up to 2 heteroatoms, or when x=2, R<sup>1</sup> may additionally stand for C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkylene which may be OH-substituted at both β-carbon atoms and/or may be interrupted by 1 or more O-atoms and/or 1 or more NR<sub>2</sub> groups, or for dihydroxy-substituted tetrahydropy喃pentadienylene, dihydroxy-substituted ethylcyclohexanylene, dihydroxy-substituted 4,4'-(bisphenol A-dipropyl ether)ylene, iso-phoronylene, dimethylcyclohexanylene, dicyclohexylmethanylene or 3,3'-dimethyldicyclohexylmethanylene, and if x=3, R<sup>1</sup> may additionally stand for trihydroxy-substituted (tri-N-propyl isocyanurate)triy;

40 R<sup>3</sup><sub>a</sub>, R<sup>3</sup><sub>b</sub> = independently of one another C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, H or CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, wherein X = 0, S, -O-CO- or -CO-O-;

45 R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl/alkenyl or phenyl; and

R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> alkenyl or C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl.

- 45 2. Use according to claim 1, wherein in the compound of general formula (II) R<sup>3</sup><sub>a</sub> and R<sup>3</sup><sub>b</sub> are, independently of one another, H or CH<sub>3</sub>, and y = 1.

- 50 3. Use according to claim 1 or 2, wherein in the compound of formula (II) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-OH.

- 55 4. Use according to any of claims 1 to 3, wherein the compounds of general formula (II) are tris(2-hydroxy-1-propyl)amine, tris(2-hydroxyethyl)amine, bis(2-hydroxyethyl)(2-hydroxy-1-propyl)amine or alkyl/alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)amine, N-oleyl-bis(2-hydroxyethyl)amine, N-(2-hydroxyhexadecyl)-diethanolamine, N-(2-hydroxy-3-octyloxypropyl)-diethanolamine, N-(2-hydroxy-3-decyloxypropyl)diethanolamine or mixtures thereof.

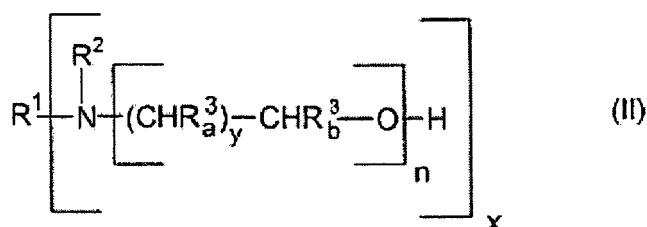
- 55 5. Use according to any of claims 1 to 4, wherein in the sulfate ester salt or sulfonate salt M = Na or K and t = 1.

6. Use according to any of the preceding claims, **characterized in that** the chlorine-containing polymer represents plasticized PVC.
- 5 7. Use according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the chlorine-containing polymer represents unplasticized PVC.
8. A stabilizer mixture for stabilizing chlorine-containing polymers, consisting of

10 a) a sulfate ester salt or sulfonate salt of formula (I)



15 b) an alkanolamine of formula (II)



wherein: M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La or Ce, t = valency of the metal cation, namely 1, 2 or 3; s = 0 or 1 and R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> phenylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> alkylphenyl and

30 x = 1, 2 or 3;

y = 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

n = 1-10;

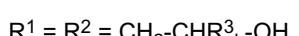
35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = independently of one another H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-H, -[-(CHR<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-CO-R<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> acyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl, which may be OH-substituted in the β position, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> alkaryl or C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> aralkyl, or when x=1, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together with the N may additionally form a closed 4-10 membered ring of carbon atoms and optionally up to 2 heteroatoms, or when x=2, R<sup>1</sup> may additionally stand for C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkylene which may be OH-substituted at both β-carbon atoms and/or may be interrupted by 1 or more O-atoms and/or 1 or more NR<sup>2</sup> groups, or for dihydroxy-substituted tetrahydrodicyclopentadienylene, dihydroxy-substituted ethylcyclohexanylene, dihydroxy-substituted 4,4'-(bisphenol A-dipropyl ether)ylene, iso-phoronylene, dimethylcyclohexanylene, dicyclohexylmethanylene, or 3,3'-dimethyldicyclohexylmethanylene, and if x=3, R<sup>1</sup> may additionally stand for trihydroxy-substituted (tri-N-propyl isocyanurate)triy; R<sup>3</sup><sub>a</sub>, R<sup>3</sup><sub>b</sub> = independently of one another C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, H or CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, wherein X = O, S, -O-CO- or -CO-O-;

40 R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl/alkenyl or phenyl; and

45 R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> alkenyl or C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl.

- 46 9. The stabilizer mixture according to claim 8, wherein in the compound of general formula (II) R<sup>3</sup><sub>a</sub> and R<sup>3</sup><sub>b</sub> are, independently of one another, H or CH<sub>3</sub>, and y = 1.

- 50 10. The stabilizer mixture according to claim 8 or 9, wherein in the compound of formula (II)



- 55 11. The stabilizer mixture according to any of claims 8 to 10, wherein the compounds of general formula (II) are tris(2-hydroxy-1-propyl)amine, tris(2-hydroxyethyl)amine, bis(2-hydroxyethyl)(2-hydroxy-1-propyl)amine or alkyl/alkenyl-bis(2-hydroxyethyl)amine, N-oleyl-bis(2-hydroxyethyl)amine, N-(2-hydroxyhexadecyl)-diethanolamine, N-(2-hydroxy-3-octyloxypropyl)-diethanolamine, N-(2-hydroxy-3-decyloxypropyl)diethanolamine or mixtures thereof.

12. The stabilizer mixture according to any of claims 8 to 11, wherein in the sulfate ester salt or sulfonate salt

M = Na or K and t = 1.

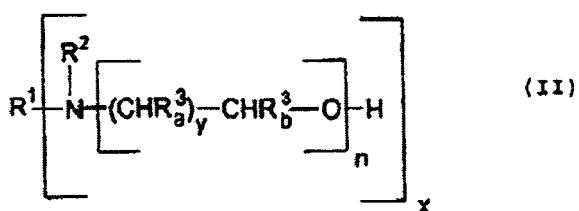
**Revendications**

5 1. Utilisation d'un mélange de stabilisants pour la stabilisation de polymères chlorés, le mélange de stabilisants comprenant au moins

10 a) un sel d'ester sulfate ou un sel de sulfonate de formule (I)



15 b) et une alcanolamine de formule (II)



20 25 formules dans lesquelles : M = cation d'alcalin, d'alcalinoterreux, de lanthanide (Ce) ou d'aluminium, t = valence du cation métallique, à savoir 1, 2 ou 3 ; s = 0 ou 1 et R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, phényle, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-phénylalkyle, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-alkylphényle,

et

30 x = 1, 2 ou 3 ;

y = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 ;

n = 1-10;

35 40 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = de manière mutuellement indépendante H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle,  $-[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-H$ ,  $-[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-CO-R^4$ , C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alkényle, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-acyle, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyle, qui en position  $\beta$  peut être substitué OH, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alkaryle ou C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-aralkyle, ou si x = 1, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent former en supplément, ensemble et avec N, un anneau fermé, de 4 - 10 éléments, d'atomes de carbone et éventuellement jusqu'à 2 hétéro-atomes, ou si x = 2, R<sup>1</sup> peut en supplément représenter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkylène, qui, au niveau des deux atomes de carbone  $\beta$  peut être substitué par OH et/ou peut être interrompu par 1 ou plusieurs atome d'O et/ou 1 ou plusieurs groupes NR<sup>2</sup>, ou représenter tétrahydro-dicyclopentadiényle substitué dihydroxy, éthylcyclohexanyle substitué dihydroxy, 4,4'-(bisphénol-A-dipropyléther)ylène substitué dihydroxy, isophoronylène, diméthylcyclohexanyle, dicyclohexylméthany-lène ou 3,3'-diméthylidicyclohexyle-méthanylène, et si x = 3, R<sup>1</sup> peut en supplément représenter (tri-N-propylisocyanurate)triyle substitué trihydroxy ;

45 50 R<sup>3</sup><sub>a</sub>, R<sup>3</sup><sub>b</sub> = de manière mutuellement indépendante C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkényle, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle, H ou CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, avec X = O, S,

-O-CO ou -CO-O ;

R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyle/alkényle ou phényle ; et

R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-alkényle ou C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle dans le composé de formule générale (II)

R<sup>3</sup><sub>a</sub> et R<sup>3</sup><sub>b</sub> sont indépendamment l'un de l'autre H ou CH<sub>3</sub>, et y = 1.

55 3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle dans le composé de formule générale (II)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>-CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-OH.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle les composés de formule générale (II) sont tris(2-hydroxy-1-propyle)amine, tris(2-hydroxyéthyle)amine, bis(2-hydroxyéthyle)-2-hydroxy-1-propyle)amine ou alkyle/alkényle-bis(2-hydroxyéthyle)amine, N-oléyle-bis(2-hydroxyéthyle)amine, N-(2-hydroxyhexadécyle)diéthanolamine, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyle)diéthanolamine, N-(2-hydroxy-3-décyloxy-propyle)diéthanolamine ou des mélanges de celles-ci.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle dans le sel d'ester sulfate ou le sel de sulfonate, M = Na ou K, et t = 1.

6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère chloré constitue du PVC mou.

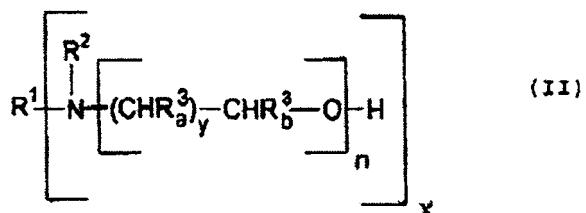
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le polymère chloré constitue du PVC dur.

8. Mélange de stabilisants pour la stabilisation de polymères chlorés, constitué

10 a) d'un sel d'ester sulfate ou d'un sel de sulfonate de formule (I)



15 b) et d'une alanolamine de formule (II)



25 formules dans lesquelles : M = Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La ou Ce, t = valence du cation métallique, à savoir 1, 2 ou 3 ; s = 0 ou 1 et R = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, phényle, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-phénylalkyle, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-alkylphényle, et

30 x = 1, 2 ou 3 ;

y = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 ;

z = 1-10 ;

35 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = de manière mutuellement indépendante H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, -(CH<sub>2</sub>R<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>R<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-H, -(CH<sub>2</sub>R<sup>3</sup><sub>a</sub>)<sub>y</sub>-  
CHR<sup>3</sup><sub>b</sub>-O-]<sub>n</sub>-CO-R<sup>4</sup>, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alkényle, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-acyle, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyle, qui en position  $\beta$  peut être substitué OH-, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alkaryle ou C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-aralkyle, ou si x = 1, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent former en supplément, ensemble et avec N, un anneau fermé, de 4 - 10 éléments, d'atomes de carbone et éventuellement jusqu'à 2 hétéro-atomes, ou si x = 2, R<sup>1</sup> peut en supplément représenter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkylène, qui, au niveau des deux atomes de carbone  $\beta$  peut être substitué par OH et/ou peut être interrompu par 1 ou plusieurs atome d'O et/ou 1 ou plusieurs groupes NR<sup>2</sup>, ou représenter tétrahydro-dicyclopentadiényle substitué dihydroxy, éthylcyclohexanyle substitué dihydroxy, 4,4'-(bisphénol-A-dipropyléther)ylène substitué dihydroxy, isophoronylène, diméthylcyclohexanyle, dicyclohexylméthylène ou 3,3'-diméthylidicyclohexyl-méthylène, et si x = 3, R<sup>1</sup> peut en supplément représenter (tri-N-propylisocyanurate)triyle substitué trihydroxy ;

40 R<sup>3</sup><sub>a</sub>, R<sup>3</sup><sub>b</sub> = de manière mutuellement indépendante C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkényle, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle, H ou CH<sub>2</sub>-X-R<sup>5</sup>, avec X = O, S,

-O-CO ou -CO-O ;

45 R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyle/alkényle ou phényle ; et

R<sup>5</sup> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alkyle, C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-alkényle ou C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryle.

9. Mélange de stabilisants selon la revendication 8, dans lequel dans le composé de formule générale (II)

R<sup>3</sup><sub>a</sub> et R<sup>3</sup><sub>b</sub> sont indépendamment l'un de l'autre H ou CH<sub>3</sub>, et y = 1.

50 10. Mélange de stabilisants selon l'une des revendications 8 ou 9, dans lequel dans le composé de formule générale (II)



55 11. Mélange de stabilisants selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel les composés de formule générale (II) sont tris(2-hydroxy-1-propyle)amine, tris(2-hydroxyéthyle)amine, bis(2-hydroxyéthyle)-2-hydroxy-1-propyle)amine ou alkyle/alkényle-bis(2-hydroxyéthyle)amine, N-oléyle-bis(2-hydroxyéthyle)amine, N-(2-hydroxyhexadécyle)diéthanolamine, N-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyle) diéthanolamine, N-(2-hydroxy-3-décyloxy-propyle)diéthanolamine ou

des mélanges de celles-ci.

- 12.** Mélange de stabilisants selon l'une des revendications 8 à 11, dans lequel dans le sel d'ester sulfate ou le sel de sulfonate, M = Na ou K, et t = 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

## In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0248249A2 A2 [0005]
- US 3120505 A [0006]
- US 3796675 A [0007]
- DE 10107329 [0022]
- DE 3843581 [0031]
- US 4000100 A [0031]
- EP 0062813 A [0031]
- WO 9320135 A [0031]
- EP 0259783 A [0046]
- DE 4031818 A [0052]
- DE 19741778 [0067]
- EP 0967245 A [0067]

## In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **H. Zweifel.** Plastics Additives Handbook. Carl Hanser Verlag, 2001, 427-483 [0002]
- **W. Becker/D. Braun.** Kunststoff Handbuch PVC. Carl Hanser Verlag, vol. 2/1, 531-538 [0002]
- **Kirk-Othmer.** Encyclopedia of Chemical Technology. 1994, vol. 12, 1071-1091 [0002]
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J. Wiley & Sons, 1992, vol. 2, 1-34 [0012]
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J. Wiley & Sons, 1992, vol. 23, 146-193194-217409-428478-541 [0016]
- **E. J. Wickson.** Handbook of PVC-Formulating. John Wiley & Sons, 1993 [0023]
- **E. J. Wickson.** HANDBOOK OF PVC FORMULATING. John Wiley & Sons, Inc, 1993, 393-449 [0040]
- **R. Gächter ; H. Müller ; Carl Hanser.** TASCHEN-BUCH der Kunststoffadditive, 1990, 549-615 [0040]
- Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1985, vol. A16, 361 ff [0043]
- Taschenbuch der Kunststoffadditive. 408-412 [0047]
- **R. Gächter ; H. Müller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989, 412-415 [0048]
- **W. V. Titow.** PVC Technology. Elsevier Publ, 1984, 165-170 [0048]
- **E. J. Wickson.** Handbook of PVC Formulating. John Wiley & Sons, 1993 [0050]
- **R. Gächter ; H. Müller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989 [0057]
- **E. J. Wilson.** Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating. J. Wiley & Sons, 1993 [0057]
- **G. Pritchard.** Plastics Additives. Chapman & Hall, 1998 [0057]
- **J. T. Lutz ; D. L. Dunkelberger.** Impact Modifiers for PVC. John Wiley & Sons, 1992 [0057]
- **R. Gächter ; H. Müller.** Kunststoffadditive. Carl Hanser Verlag, 1989 [0067]
- **W. Becker ; H. Braun.** Kunststoffhandbuch PVC. Carl Hanser Verlag, 1985, vol. 2/2, 1236-1277 [0076]