



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 710 A1

4(51) C 08 L 27/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L / 270 807 6

(22) 14.12.84

(44) 13.11.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Hoffmann, Horst, Dipl.-Chem.; Gruber, Klaus, Dipl.-Chem.; Fedtke, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schillgallies, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., DD

## (54) Schlagzähe und thermostabile Vinylchloridpolymer-Mischungen

(57) Die Mischungen bestehen aus Vinylchloridpolymeren, vorzugsweise PVC, Polymermodifikator, Gleitmittel, Pigmenten, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen, wobei als Polymermodifikator ein polymerfixierter Glycidester aus Ethylen-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren in einer Konzentration von 2 bis 50 Masse-% enthalten ist. Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich zur Herstellung von Formteilen und Halbzeugen nach bekannten Verfahren wie Extrudieren, Kalandrieren usw.

VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Leuna, den

LP 83168

Titel der Erfindung

Schlagzähe und thermostabile Vinylchloridpolymer-Mischungen

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft schlagzähe und thermostabile Vinylchloridpolymer-Mischungen, die sich zur Herstellung von Formteilen und Halbzeugen nach bekannten Verfahren wie Extrudieren, Kalandrieren usw. eignen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Vinylchlorid-Polymere (VC-Polymere), besonders der Massenplast Poly-vinylchlorid (PVC), zwar über wertvolle Gebrauchseigenschaften verfügen, den Anforderungen bei der thermischen Verarbeitung und der Anwendung im Außeneinsatz, besonders bei tiefen Temperaturen, aber nicht in vollem Umfang genügen. Beim Außeneinsatz ist PVC bei tiefen Temperaturen besonders schlagempfindlich. Dagegen treten bei der Verarbeitung bei höheren Temperaturen und beim Außeneinsatz durch Bewitterung leicht Alterungserscheinungen auf, die im wesentlichen

14 DEZ 1984 \* 218872

durch die HCl-Abspaltung verursacht werden. Es ist bekannt, daß durch eine Reihe von Zusätzen zu VC-Polymeren diese in gebrauchsfähige Plastwerkstoffe verwandelt werden können.

Für die Verbesserung der Schlagzähigkeit von VC-Polymeren wird eine Compoundierung mit verschiedenen elastifizierenden Polymeren oder niedermolekularen Weichmachern vorgeschlagen. Gute Ergebnisse wurden in letzter Zeit mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren als Schlagzähmodifikator erreicht. (DD-PS 125 413, DD-PS 130 25-8) Dieser Modifikator allein bewirkt allerdings noch keine Verbesserung der thermischen- und Witterungsstabilität. Für die Verbesserung dieser Eigenschaften ist ein Zusatz von Stabilisatoren erforderlich. Solche Stabilisatoren sind verschiedene niedermolekulare organische Verbindungen, die Blei, Barium, Cadmium oder Zink enthalten. Auch ist der Einsatz von niedermolekularen Epoxidverbindungen, wie epoxidierte Ölsäureester, epoxidiertes Sojaöl, mittelmolekulare Epoxidharze auf Dian-Basis und cycloaliphatische Epoxidharze bekannt (DD-PS 131 031, 117 237, DE-AS 1 694 555 und FR-PS 1 075 918).

Um ein gebrauchsfähiges VC-Polymeres zu erhalten, müssen also stets mehrere Komponenten als Modifikator und Stabilisator eingesetzt werden. Dabei besitzen die niedermolekularen Zusätze, wie Stabilisatoren und Weichmacher, die unangenehme Eigenschaft, leicht aus den VC-Polymeren auszuschwitzen. Dadurch versprödet die mit diesen Zusätzen versehene VC-Polymermasse und wird unbrauchbar. Die als Stabilisatoren eingesetzten Ep-oxidverbindungen, z. B. epoxidiertes Sojaöl, besitzen außerdem den Nachteil einer unzureichenden Wärmebeständigkeit sowie keiner ausreichenden Stabilisatorwirkung bei der PVC-Verarbeitung bei höheren Temperaturen (DE-AS 2 448 609).

## Ziel der Erfindung

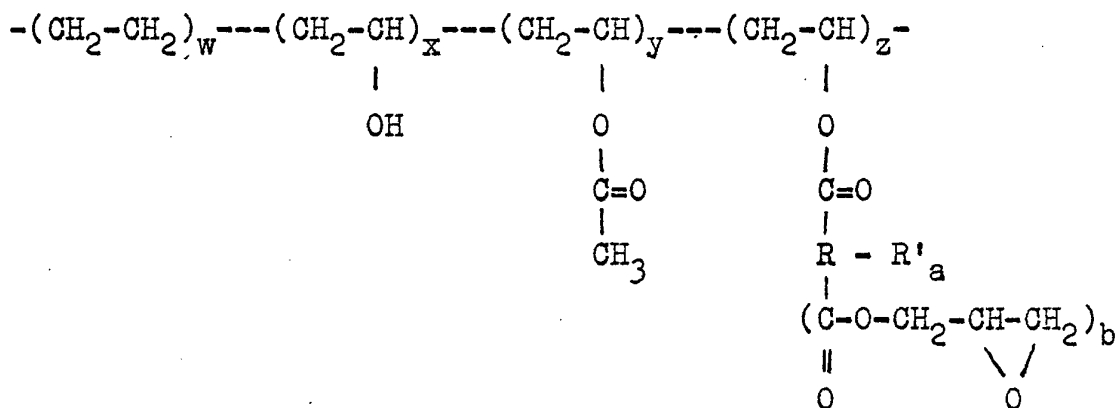
Ziel der Erfindung ist es, die Schlagfestigkeit und Thermostabilität von VC-Polymeren zu verbessern, ohne daß andere mechanische Eigenschaften verschlechtert werden.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schlagzähe und stabilisierte Massen auf der Basis von VC-Polymeren mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften zu entwickeln. Diese Aufgabe wird durch schlagzähe und thermostabile Vinylchloridpolymer-Mischungen, bestehend aus Vinylchloridpolymeren, vorzugsweise Polyvinylchlorid (PVC), Polymermodifikator, Gleitmittel, Pigmenten, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen, gelöst, in denen erfindungsgemäß als Polymermodifikator 2 bis 50 Masse% eines polymerfixierten Glycidesters aus Ethylen-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbest-er-Copolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren enthalten sind.

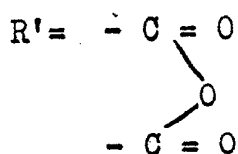
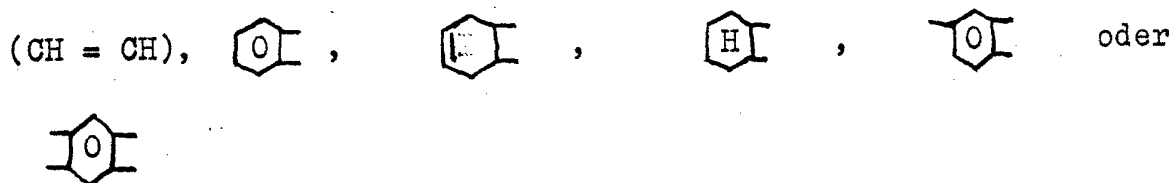
Der Polymermodifikator besitzt folgende chemische Zusammensetzung:

### Formel I



In dieser Formel bedeutet:

$R = (CH_2)_m$  mit  $m = 2$  bis  $10$ ,



$a = 0$  oder  $1$ ,  $b = 1$  oder  $2$

$w = 60$  bis  $97$

$x = 2$  bis  $40$

$y = 0$  bis  $20$

$z = 2$  bis  $40$

Die Molmasse des Polymermodifikators nach Formel I beträgt 1000 bis 80000. Die Herstellung des Polymermodifikators erfolgt durch stufenweise polymeranaloge Umsetzungen an Ethylen-Vinylacetat -Copolymeren. Diese Umsetzungen erfolgen an den Vinylacetatsequenzen dieser Copolymeren. Als Ethylen-Vinylacetat-Copolymere kommen vorzugsweise solche infrage, die durch radikalische Copolymerisation von Ethylen mit Vinylacetat bei hohen Drücken gewonnen werden. Bei solchen Produkten sind die Vinylacetatsequenzen statistisch über die Polymermolekülkette verteilt, so daß die durch polymeranaloge Umsetzungen gewonnenen neuen funktionellen Gruppen ebenfalls statistisch über die Molekülkette des Polymermodifikators verteilt sind.

Als Ethyl-en-Vinylacetat-Copolymere kommen solche Produkte infrage, die einen Vinylacetatgehalt von 5 bis 60 Masse%, vorzugsweise 15 bis 40 Masse%, und einen Schmelzindex von 0,1 bis 500 g/10 min, vorzugsweise 50 bis 300 g/10 min besitzen.

Die Herstellungsstufen für den Polymermodifikator gemäß Formel I sind folgende:

1. Völlige oder teilweise Verseifung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zu Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren.
2. Umsetzung der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren mit Di- oder Polycarbonsäureanhydriden zu polymerfixierten Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren.
3. Umsetzung der Reaktionsprodukte aus der 2. Stufe mit Epichlorhydrin und anschließender Dehydrohalogenierung zu den entsprechenden Glycidestern (Produkt der Formel I)

Die Verfahren zur Herstellung der Reaktionsprodukte aus den Stufen 1 bis 3 sind bekannt. Die für den Polymermodifikator benötigten verseiften oder teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (1. Stufe) können z. B. nach DD-PS 88 404 oder DD-PS 154 823 hergestellt werden und besitzen einen Vinylalkoholgehalt von 3 bis 50 Masse%, vorzugsweise 10 bis 30 Masse%. Der Verseifungsgrad bei teilverseiften Produkten beträgt 5 bis 95 Mol-%.

Die Umsetzung der bei der Verseifung erhaltenen Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren mit Di- oder Polycarbonsäureanhydriden (2. Stufe) sowie die weitere Umsetzung zum entsprechenden Glycidester (3. Stufe) ist in Plaste und Kautschuk 28 (1981), Heft 11, Seite 609 bis 613, beschrieben.

Für die Umsetzung der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren in der 2. Stufe kommen aliphatische gesättigte und ungesättigte sowie cyclische Di- oder Polycarbonsäureanhydride infrage. Aliphatische Anhydride sind z. B.: Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid und Sebacinsäureanhydrid. Cyclische Anhydride sind: Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid. Der Veresterungsgrad dieser Umsetzung beträgt 30 bis 100 Mol-%. Die Umsetzung der Carboxylgruppen des Reaktionsproduktes der 2. Stufe mit Epichlorhydrin und anschließender Dehydrohalogenierung mit wässriger Natronlauge führt in der 3. Stufe der polymeranalogen Reaktionen zum gewünschten Polymermodifikator. Dabei erfolgt die Umsetzung der Carboxylgruppen mit Epichlorhydrin quantitativ. Der Epoxidsauerstoffgehalt des Reaktionsproduktes der 3. Stufe beträgt 2 bis 40 Mol-%, das Epoxidäquivalent liegt zwischen 200 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 2000.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Vinylchloridpolymermischungen erfolgt dadurch, daß Vinylchloridpolymerisate, vorzugsweise Polyvinylchlorid, mit dem Polymermodifikator gemäß Formel I compoundiert werden oder der Polymermodifikator nach bekannten Verfahren mit Vinylchlorid gepfropft wird, wobei diese Pfropfpolymerisate als Formmassen Anwendung finden können oder diese Pfropfpolymerisate als Konzentrate mit Vinylchlorid-Polymeren compoundiert werden können. Der Anteil an Polymermodifikator beträgt in allen genannten Fällen 2 bis 50 Masse%. Die auf diese Weise hergestellten Vinylchlorid-Polymermischungen besitzen eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit, thermische Stabilität und Alterungsbeständigkeit. Zur Herstellung von gebrauchsfähigen VC-Polymerformmassen werden den erfindungsgemäßen Mischungen Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe zugesetzt.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Auf einem Walzwerk wurden bei einer Walzentemperatur von 170 °C 400 Teile eines Suspensions-PVC (K-Wert 63) aufgeschmolzen und 4 Teile eines flüssigen, sowie 8 Teile eines festen Barium-Cadmium-Stabilisatorkomplexes zugesetzt. Schließlich wurden 40 Teile eines nach DD-PS 134 232 bekannten Schlagzähmodifikators, der aus einem EVA-VC-Pfropfcopolymeren, das aus EVA-Copolymeren mit 22 Masse% Vinylacetatgehalt hergestellt worden war und das 44 Masse% polymerisiertes Vinylchlorid enthält, zugesetzt und diese Mischung 10 Minuten gewalzt. Die Spaltbreite der Walze betrug 0,5 mm. Aus dem Walzenfell wurden auf einer Presse bei 180 °C mit einer Preßzeit von 5 Minuten Platten in den Abmessungen 2 x 120 x 120 mm hergestellt. Aus dieser Platte wurden Prüfkörper ausgesägt, die nach TGL 14068 auf ihre Kerbschlagbiegefestigkeit bei 20 °C untersucht wurden. Es wurde eine Kerbschlagbiegefestigkeit von 80,5 kJ/m<sup>2</sup> gemessen.

### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde als Schlagzähmodifikator ein Polymermodifikator eingesetzt, der wie folgt in 2 Stufen hergestellt wurde:

#### 1. Stufe:

250 Teile eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren, das einen Vinylalkoholgehalt von 18,5 Masse% besitzt, wurde in 1250 Teilen Xylen bei 120 °C gelöst und mit 148 Teilen Phthalsäureanhydrid versetzt. Unter Rühren wurde die Reaktionslösung 3 Stunden zur Reaktion gebracht und nach Beendigung der Veresterung wurde das Polymere in einem Methanol-Aceton-Gemisch (1:1) ausgefällt, der Niederschlag filtriert, mehrfach mit Aceton gewaschen und getrocknet.

## 2. Stufe:

250 Teile des auf diese Weise hergestellten Polymeren wurden in 2250 Teilen Epichlorhydrin bei 110 °C gelöst und mit 15,5 Teilen Triethylbenzylammoniumjodid versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten unter Argon gerührt. Anschließend wurden unter heftigem Rühren 70 Teile einer 40%igen Natronlauge langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe der Natronlauge wurde noch 10 Minuten gerührt und die Reaktionslösung in Methanol ausgefällt, abwechselnd mit Methanol und Wasser gewaschen und der Niederschlag getrocknet.

Der entstandene polymerfixierte Phthalsäuremonoglycidylester des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren hatte eine Esterzahl von 158 und ein Epoxidäquivalent von 565. Das mit diesem Schlagzähmodifikator hergestellte schlagzähe PVC wies eine Kerbschlagbiegefestigkeit bei 20 °C von 91,1 kJ/m<sup>2</sup> auf.

## Beispiel 3

Die Herstellung der schlagzähen PVC-Mischung erfolgte wieder analog Beispiel 1, jedoch wurde diesmal als Polymermodifikator ein Umsetzungsprodukt aus einem Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren, das 27,4 Masse% Vinylalkohol enthält, mit Cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid, welches mit Hilfe von Epichlorhydrin in einer 2. Stufe zum entsprechenden Glycidester analog Beispiel 2 umgesetzt wurde, verwendet. Im Gegensatz zum Beispiel 2 wurden in der 1. Stufe statt Phthalsäureanhydrid 230 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 2 Stunden.

In der 2. Stufe wurden 3150 Teile Epichlorhydrin, 20,4 Teile des Katalysators Triethylbenzylammoniumjodid und 87 Teile der 40%igen Natronlauge eingesetzt. Die übrigen Herstellungsbedingungen entsprechen denen des Beispiels 2. Der bei diesen Umsetzungen erhaltene polymerfixierte cis-Hexahydrophthalsäuremonoglycidylester des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren

hatte eine Esterzahl von 286 und ein Epoxidäquivalent von 436. Die mit diesem Polymermodifikator hergestellte schlagzähe PVC-Mischung hatte eine Kerbschlagbiegefestigkeit bei 20 °C von 98,7 kJ/m<sup>2</sup>.

#### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 100 Teilen eines Suspensions-PVC (K-Wert 63), 10 Teilen des unter Beispiel 1 verwendeten Schlagzähmodifikators (EVA-VC-Pfropf-Copolymeres) und 1 Teil Bleistearat wurde auf einem Walzwerk bei 180 °C gewalzt und zur Bestimmung der thermischen Stabilität die Änderung der Verfärbung in Abhängigkeit von der Walzzeit beobachtet.

Nach 40 Minuten Walzzeit verliert das Walzenfell plötzlich seine Transparenz und wird nach 50 Minuten völlig braun und undurchsichtig.

#### Beispiel 5

Eine PVC-Mischung analog Beispiel 4, bei der jedoch als Polymermodifikator der im Beispiel 2 beschriebene polymerfixierte Phthalsäuremonoglycidylester des Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren verwendet wurde, wurde hinsichtlich ihrer Walzenstabilität bei 180 °C untersucht. Es zeigte sich, daß das Walzenfell sich erst nach 50 Minuten zu verfärben beginnt und langsam seine Farbe von farblos nach gelb und nach 60 Minuten nach hellorange verändert.

#### Beispiel 6

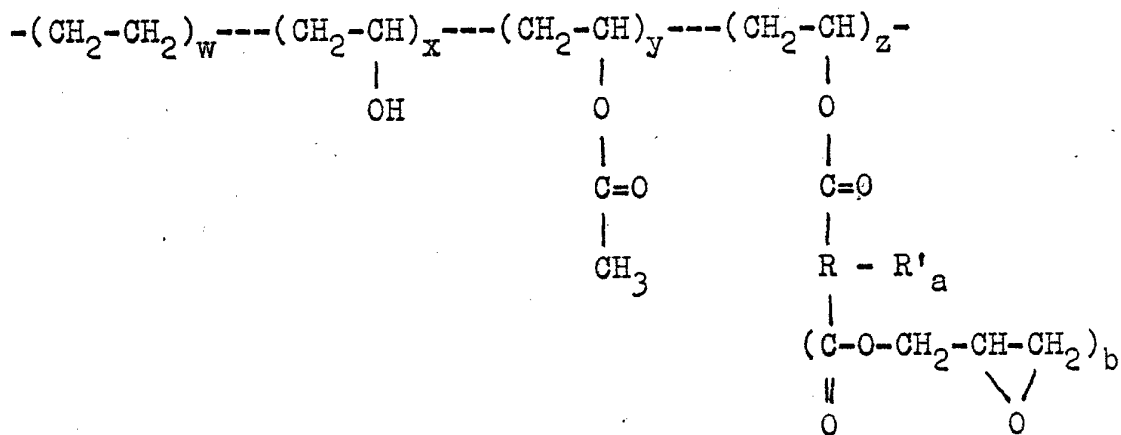
Es wurde analog Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden auf 100 Teile PVC 20 Teile des unter Beispiel 2 beschriebenen Polymermodifikators eingesetzt.

Der Walzentest bei 180 °C mit dieser Rezeptur ergab, daß sich das Walzenfell nach 55 Minuten zu verfärben beginnt und nach 70 Minuten die Farbe nach orange wechselt.

# Erfindungsanspruch

1. Schlagzäh-e und thermostabile Vinylchloridpolymer-Mischungen, bestehend aus Vinylchloridpolymeren, vorzugsweise Polyvinylchlorid (PVC), Polymermodifikator, Gleitmittel, Pigmenten, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsstoffen, gekennzeichnet dadurch, daß als Polymermodifikator ein polymerfixierter Glycidester aus Ethylen-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Di- oder Polycarbonsäurehalbester-Copolymeren in einer Konzentration von 2 bis 50 Masse% enthalten ist.
2. Mischung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polymermodifikator folgende chemische Zusammensetzung besitzt:

Formel I:



In dieser Formel bedeutet:

R = (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> mit m = 2 bis 10,

(CH = CH),



,



,

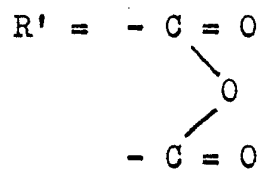


,



oder





a = 0 oder 1, b = 1 oder 2

w = 60 bis 97

x = 2 bis 40

y = 0 bis 20

z = 2 bis 40

3. Mischung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polymermodifikator nach Formel I eine Molmasse von 1000 bis 80000 besitzt.
4. Mischung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Epoxidäquivalent des Polymermodifikators 200 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 2000 beträgt.