



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 603 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 27/06
C 08 L 31:04
C 08 J 3:18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 324 796 3	(22)	03.01.89	(44)	05.09.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Ruhle, Roland, Dipl.-Chem.; Völz, Lothar, Dr. rer. nat.; Kessel, Bernd, Dipl.-Chem.; Klimpke, Harald, Dipl.-Chem.; Cramer, Bernd, DE				
(73)	Ammendorfer Plastwerk, PSF 10, O - 4073 Halle, DE				
(54)	PVC-Plastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild				

(55) Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer; Polyvinylchlorid; Epoxidharz; Weichmacher; Polyvinylchlorid-Plastisol; Gelinat; Additive; Thermostabilität; Festigkeit; Härte; Weichmacherresistenz; Tauchartikel; Spritzgußartikel; Formteile

(57) Die Erfindung betrifft Polyvinylchlorid-Plastisole (PVC-Plastisole) mit verbessertem Eigenschaftsbild. Erfindungsgemäß werden bei der Herstellung von PVC-Plastisolen 30–50 Gew.-% des verpastbaren PVC's durch eine Kombination aus 70–90 Gew.-% eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren, 10–30 Gew.-% einer niedrigmolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindung und 2–10 Gew.-% eines Diamins ersetzt. Die erfindungsgemäßen Plastisole weisen entsprechend dem Ziel der Erfindung eine wesentlich erhöhte Härte und Festigkeit der aus ihnen hergestellten Gelinate auf. Die Weichmacherresistenz gegenüber mineralischen Ölen und Fetten und die Thermostabilität der resultierenden Gelinate wird ebenfalls durch die erfindungsgemäße Lösung verbessert. Vorrangig finden die erfindungsgemäßen Plastisole zur Herstellung von technischen Formteilen, Spritzgußartikeln und Tauchüberzügen Anwendung.

Erfindungsanspruch:

1. PVC-Plastisole mit verbessertem Eigenschaftsbild, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Herstellung der PVC-Plastisole 30–50 Gew.-%, vorzugsweise 35–45 Gew.-%, des verpastbaren PVC's durch eine Kombination aus 70–90 Gew.-%, vorzugsweise 75–85 Gew.-%, eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren, 10–30 Gew.-%, vorzugsweise 10–18 Gew.-%, einer niedrigmolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindung und 2–10 Gew.-%, vorzugsweise 6–8 Gew.-%, eines Diamins ersetzt werden.
2. PVC-Plastisole nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer vorzugsweise 4–10% einpolymerisiertes Vinylacetat enthält, daß die niedrigmolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindungen bevorzugt Kondensationsprodukte aus Chlormethyloxiran und 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl-)propan, aber auch modifizierte flüssige Oligomere oder Oligocopolymere des Butadiens, des Isoprens, des Styrol und der Acrylsäure darstellen und daß das Diamin vorrangig Dicyandiamid ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Herstellen von PVC-Plastisolen, die Geline mit erhöhter Härte und Festigkeit liefern. Vorrangig finden diese PVC-Plastisole zur Herstellung von technischen Formteilen, Spritzgußartikeln und Tauchüberzügen Anwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch die vielfältigen Möglichkeiten des Variierens der Verarbeitungseigenschaften der PVC-Plastisole, die durch die Rezepturierung und die Herstellungstechnologie gegeben sind, wurden und werden für diese Produkte immer neue Anwendungsgebiete erschlossen bzw. die Eigenschaften der PVC-Plastisole immer besser den Anforderungen, die sich aus dem Anwendungsgebiet ergeben, angepaßt.

Eigenschaften, wie die Härte und Festigkeit der auf Basis von PVC-Plastisolen hergestellten Geline, werden entscheidend durch den Anteil von PVC, Weichmacher und Füllstoff in der Plastisolrezeptur bestimmt. Der Verbesserung des mechanischen Niveaus der Geline über die Optimierung des Verhältnisses der Plastisolkomponenten PVC, Weichmacher und Füllstoff zueinander sind jedoch systembedingt Grenzen gesetzt. Der auf diesem Weg realisierbare Gewinn an Härte und Festigkeit ist für viele Anwendungsgebiete unzureichend.

Aus der Literatur sind Plastisolrezepturen bekannt, die unter Zumischung von Epoxidharz- und/oder Phenolharzsystemen zu Gelinaten mit erhöhter Härte und Festigkeit führen (US-PS 3050412, DDR-PS 250324, DDR-PS 244559). Nachteil dieser Verfahrensweise ist die starke Erhöhung der Viskosität der PVC-Plastisole durch die genannten Harze, die die Anwendung solcher typischer Verarbeitungstechnologien, wie z. B. das Spritzgießen und Tauchen ausschließt. Weiterhin wird in Fällen, wo Plastwerkstoffe mit hoher Härte und Festigkeit erforderlich sind, auf Materialien wie Hart-PVC, Epoxidharz, Polyurethan oder Polycarbonat um nur einige zu nennen, zurückgegriffen.

Mit diesen Systemen läßt sich gegenüber den bekannten Weich-PVC-Einstellungen eine wesentliche Erhöhung der Festigkeit und Härte des resultierenden Materials erreichen.

Nachteil dieser Polymerwerkstoffe ist einmal ihr im Vergleich zum Weich-PVC entscheidend höherer Preis (Epoxidharz, Polyurethan, Polycarbonat) und ein gegenüber der Plastisoltechnologie erhöhter Aufwand bei der Verarbeitung. In vielen Fällen lassen sich Anwendungsgebiete der Plastisole aufgrund der korrespondierenden Verarbeitungstechnologie überhaupt nicht auf die genannten höherwertigen Systeme übertragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, PVC-Plastisole rezepturseitig so zu modifizieren, daß PVC-Geline mit wesentlich erhöhter Härte und Festigkeit erhalten werden.

Durch die zu erarbeitende Lösung sollen PVC-Plastisole für Anwendungsgebiete nutzbar gemacht werden, die bisher ausschließlich von teuren und nur mit erhöhtem Aufwand verarbeitbaren Epoxidharz- oder Polyurethan-Systemen abgedeckt werden.

Die Vorteile der PVC-Plastisole bezüglich ihrer günstigen Verarbeitungseigenschaften müssen gewahrt bleiben und die neben Härte und Festigkeit charakteristischen anwendungstechnischen Eigenschaften der Geline dürfen sich durch die erfindungsgemäße Rezepturmodifizierung nicht verschlechtern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, PVC-Plastisole rezepturseitig so zu modifizieren, daß PVC-Geline mit wesentlich erhöhter Härte und Festigkeit erhalten werden.

Durch die erfindungsgemäße Lösung müssen die Vorteile der PVC-Plastisole bezüglich ihrer günstigen Verarbeitungseigenschaften gewahrt bleiben und dürfen die neben Härte und Festigkeit charakteristischen anwendungstechnischen Eigenschaften der Geline nicht verschlechtert werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei der Herstellung von PVC-Plastisolen 30–50 Gew.-% des üblicherweise verwendeten verpastbaren PVC's durch eine Kombination aus 70–90 Gew.-% eines Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren (VC-Vac-CP), 10–30 Gew.-% einer niedermolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindung und 2–10 Gew.-% eines Diamins substituiert werden.

Vorzugsweise werden 35–45 Gew.-% des verpastbaren PVC's durch eine Kombination aus 75–85 Gew.-% VC-Vac-CP, 10–18 Gew.-% einer niedermolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindung und 6–8 Gew.-% eines Diamins ersetzt.

Als VC-Vac-CP finden vorrangig Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 4–10% Anwendung. Niedermolekulare epoxidgruppenhaltige Verbindungen sind bevorzugt Kondensationsprodukte aus Chlormethyloxiran und 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan – aber auch modifizierte flüssige Oligo- oder Cooligomere des Butadiens, des Isoprens, des Styrols, der Acrylsäure – mit einem Epoxidgruppenäquivalent nicht größer als 220 und einem Molekulargewicht von nicht größer als 1000. Das in der erfindungsgemäßen Kombination vorhandene Diamin ist in der Regel Dicyandiamid.

PVC-Plastisole, auf die die erfindungsgemäße Lösung angewandt werden kann, sind bevorzugt auf Basis von Di-(2-äthylhexyl)-phthalat allein oder in Kombination mit anderen Weichmachern aufgebaut und enthalten die üblichen Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Wärmestabilisatoren, Pastenverdünner usw.

Die erfindungsgemäßen Plastisole weisen bei wesentlich erhöhter Härte und Festigkeit der aus ihnen hergestellten Gelnate eine geringere Weichmachereextraktion durch mineralische Öle und Fette und eine verbesserte Thermostabilität auf.

Die Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden (Tabelle 1).

Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte verdeutlichen anschaulich die durch die erfindungsgemäße Modifizierung der Plastisolrezeptur erreichte entscheidende Erhöhung der Härte und Festigkeit der PVC-Gelnate.

Es ist überraschend, daß die aufgezeigten erfindungsgemäßen Kombinationen aus einem VC-Vac-CP, einer niedermolekularen epoxidgruppenhaltigen Verbindung und einem Diamin diesen positiven Effekt zeigen, da aus der Literatur bekannt ist, daß VC-Vac-CP im Vergleich zu PVC bei vergleichbarem Weichmacheranteil kein erhöhtes mechanisches Niveau zeigen (R. Houwink Chemie und Technologie der Kunststoffe 1942 S. 165 US-PS 2461 613), epoxidgruppenhaltige Verbindungen und Diamin unter den erfindungsgemäßen Bedingungen weiche Harze bilden (H. Jahn „Epoxidharze“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1969) und funktionelle Gruppen sowohl des PVC als auch des VC-Vac-CP nicht mit reaktiven Epoxidgruppen reagieren sollten (Parker, R. E. und Isaacs, N. S.; Chemical Reviews 59, 737 [1959], Shechter, L.; Ind. Eng. Chem. 48, 94 [1956]).

Nicht zu erwarten war weiterhin die ausgesprochene geringe Beeinflussung der Pastenviskosität und des Fließverhaltens der erfindungsgemäßen Plastisole.

Der Viskositätsanstieg in Abhängigkeit von der Lagerzeit läßt wie bei vergleichbaren Standardplastisolen einen Verarbeitungszeitraum von 42 Tagen zu.

Die gefundene Erhöhung der Weichmacherresistenz der auf Basis der erfindungsgemäßen Plastisole realisierten Gelnate gegenüber mineralischen Ölen und Fetten läßt eine Erweiterung ihres Einsatzgebietes zu.

Tabelle 1
Vergleichsbeispiele, Erfindungsbeispiele

	Vergleichsbeispiele (Gew.-%)			Erfindungsbeispiele (Gew.-%)	
	A	B	C	D	E
Emulsions-PVC	38,2	25,2	35,6	23,5	19,1
Mikrosuspensions-PVC	16,4	10,8	15,3	10,1	8,2
Vinylchlorid-Vinylacetat-CP (Vinylacetatgehalt 5 %)	–	18,6	–	17,3	23,6
Di-(2-äthylhexyl)-phthalat	34,2	34,2	31,8	31,8	31,8
Epoxidharz*	–	–	4,2	4,2	4,2
Dicyandiamid	–	–	1,9	1,9	1,9
Füllstoff	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
epoxidiertes Sojabohnenöl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Parafinkohlenwasserstoff, Kettenlänge C ₁₄	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7

* Kondensationsprodukt aus Chlormethyloxiran und 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan
Epoxidäquivalent 190–195
Molekulargewicht 340–370

Tabelle 2
Kennwerte von PVC-Plastisolen mit verbessertem Eigenschaftsbild

Kennwert	A	B	Plastisol C	D	E
Viskosität ¹ 1 d ²	1930	1800	2310	1380	1440
(mPa · s) 7 d ²	2400	2310	2660	1775	1850
42 d ²	2540	2420	2750	2160	1970
Reißfestigkeit ³ (MPa)	3,9	3,6	3,8	6,3	7,4
Härte Shore ³ A	43	45	41	72	76
therm. Stabilität (min) ⁴	1,3	1,3	2,0	2,5	2,5
Masseverlust nach Lagerung in Sonnenblumenöl (7 d ²) (%)	1,40	1,36	1,57	0,72	0,83

1 bestimmt nach TGL 23339/02 Schergefälle 48,6 sec⁻¹

2 Lagerzeit nach Herstellung des PVC-Plastisols

3 bestimmt nach TGL 23339/02

4 Zeit bis zur ersten Braunfärbung bei 200°C

A, B, C – Vergleichsbeispiele gemäß Rezepturen Tabelle 1

D, E – Erfindungsbeispiele gemäß Rezepturen Tabelle 1