

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2019 (31.05.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/102004 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 51/00 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C09D 127/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/082584

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. November 2018 (26.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17203874.7 27. November 2017 (27.11.2017) EP

(71) Anmelder: VINNOLIT GMBH & CO. KG [DE/DE];
Carl-Zeiss-Ring 25, 85737 Ismaning (DE).

(72) Erfinder: HABERL, Georg; Mehringer Str. 75, 84489
Burghausen (DE).

(74) Anwalt: FORSTMAYER, Dietmar et al.; BOETERS &
LIECK, Oberanger 32, 80331 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COLOR MASTER BATCH ON THE BASIS OF VINYL CHLORIDE GRAFT COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: FARBMASTERBATCH AUF BASIS VON VINYLCHLORID-PFROPFCOPOLYMERISATEN

(57) Abstract: The present invention relates to the use of vinyl chloride graft copolymers for producing a color master batch and to a color master batch on the basis of vinyl chloride graft copolymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten zur Herstellung eines Farbmasterbatches sowie ein Farbmasterbatch auf Basis von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten.



WO 2019/102004 A1

Farbmasterbatch auf Basis von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten zur Herstellung eines Farbmasterbatches sowie ein Farbmasterbatch auf Basis von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten.

Unter dem Begriff Farbmasterbatch versteht man Kunststoffadditive in Form von Granulaten mit Gehalten an Farbmitteln, die höher sind als in der Endanwendung. Sie werden dem Rohpolymer zum Einfärben beigemischt.

Zum Einfärben von Hart-PVC (PVC-U) und Weich-PVC (PVC-P) werden neben flüssigen Systemen auch Wachse als Träger für die Pigmente eingesetzt. Farbmasterbatches basierend auf PVC-P bzw. Universalträger (beispielsweise mit einem EVA-Träger) sind ebenfalls weit verbreitet. In der JP 2000 230099 A ist ein Farbmasterbatch beschrieben, welches ein Pigment und ein Gleitmittel auf Basis von Acrylaten (Acrylpolymer-Schmiermittel) und gegebenenfalls ein PVC-Harz enthält. Dieses Masterbatch wird unter anderem zum Einfärben von Vinylchlorid-Pfropfcopolymeren verwendet. In den in Tabelle 2 der JP 2000 230099 A beschriebenen Beispielen 1 bis 5 wird ein Masterbatch aus 80 Teilen Pigmenten, 20 bzw. 50 Teilen METABLEN L-1000 und optional 50 Teilen eines Vinylchlorid Harzes hergestellt. Anschließend werden 1 bis 1,5 Teile dieses Masterbatches zum Einfärben von 100 Teilen der in Tabelle 1 der JP 2000 230099 A beschriebenen Vinylchlorid-Pfropfcopolymeren verwendet.

Im Gegensatz zu vielen anderen Kunststoffen reagiert PVC sensibel gegenüber Additiven, die das Verarbeitungsverhalten beeinflussen. PVC Rezepturen enthalten Stabilisatoren, Außen- und Innengleitmittel, Verarbeitungshilfen und, je nach Anwendungsgebiet, Füllstoffe, Antioxidantien, UV-Absorber, Co-Stabilisatoren und Pigmente. Die für die ausgewählte Verarbeitungstechnologie und das gewünschte Einsatzgebiet optimierte Rezeptur kann durch ein ungeeignetes Farbmasterbatch empfindlich gestört werden.

Bei den derzeit auf dem Markt befindlichen Farbmasterbatches werden Trägerstoffe eingesetzt, die sowohl die Verarbeitung als auch die End Eigenschaften des eingefärbten Artikels negativ beeinflussen könnten. Dabei können beispielsweise die folgenden Nachteile auftreten: Verschiebung der Rheologie durch Gleitwirkung, Migration (bei PVC-P), Glanzreduzierung, Reduzierung der mechanischen Werte, Reduzierung der Vicat-Erweichungstemperatur, Plate-out, Ausschwitzerscheinungen (Blooming), Trübung, Stippen durch ungenügende Dispergierung sowie Gelierverzögerung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Farbmasterbatch bereitzustellen, welches die Nachteile des Stands der Technik überwindet.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, dass sich vernetzte Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisate, welche als thermoplastische Elastomere aus der EP 0 647 663 A1 bekannt sind, hervorragend als Träger für Farbmasterbatches eignen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der in der EP 0 647 663 A1 beschriebenen Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisate als Träger für Farbmasterbatches, die insbesondere zum Einfärben von PVC-U und PVC-P geeignet sind. Auf die in der EP 0 647 663 A1 offenbarten Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisate und auf deren Herstellung wird ausdrücklich Bezug genommen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisaten enthaltend:

A) 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers, herstellbar durch Copolymerisation von:

80 bis 99.95 Gew.-% Vinylchlorid,

0.05 bis 3.0 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie

0 bis 19.95 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten

Comonomeren,

oder

35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften (Co)polymers, herstellbar durch (Co)polymerisation von

80 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid sowie

0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren, bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C, und

B) 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, einer vernetzten Pfropfgrundlage enthaltend

ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymerisat mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comonomer-Einheiten, zur Herstellung eines Farbmasterbatches.

Vorzugsweise enthält das Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat 40 bis 55 Gew.-% des aufgepfropften, vernetzten Copolymers A) oder des aufgepfropften, unvernetzten (Co)polymers A) und 45 bis 60 Gew.-% der vernetzten Pfropfgrundlage B).

Zur Vernetzung des aufgepfropften Vinylchlorid-Copolymers A) geeignete, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere sind solche, welche keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie Divinyladipat; Diallylester von Polycarbonsäuren wie Diallylphthalat, Diallylfumarat; Divinylether von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldivinylether; Divinylaromaten wie Divinylbenzol; Allyl- und Methallylester von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Allylmethacrylat; Di- und Triacrylate von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat (DEGDA), Diethylenglykoldimethacrylat (DEGDMA), Trimethylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Pentamethylenglykoldiacrylat, Glyceryltriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Pentaerythrittetraacrylat und Triallylcyanurat.

Bevorzugt werden Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat oder deren Gemische. Vorzugsweise beträgt die Menge an copolymerisiertem Vernetzer 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des aufgepfropften Copolymers A).

Neben Vinylchlorid und gegebenenfalls mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren kann das aufgepfropfte Copolymer A) noch ein oder mehrere weitere copolymerisierte, ethylenisch ungesättigte Comonomere enthalten. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versaticsäurevinylester; (Meth)acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisopropylfumarat; Vinylaromaten wie Styrol; sowie Olefine wie Ethylen.

Der Gehalt an solchen Comonomeren sollte für den Fall, dass Monomere copolymerisiert werden, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g < 20^\circ\text{C}$ besitzen, nicht mehr als 5 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers A). Für den Fall, dass Monomere copolymerisiert werden, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ besitzen, kann deren Anteil bis 20 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers A).

Enthält das aufgepfropfte Copolymer A) keine vernetzend wirkenden Comonomereinheiten, so ist es bevorzugt, dass die Pfropfung bei einer Polymerisationstemperatur erfolgt, die bei der Homopolymerisation von Vinylchlorid zu VC-Polymerisaten mit einem K-Wert ≥ 78 (DIN 53726) führt. Dies entspricht einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C (zum Zusammenhang zwischen der Polymerisationstemperatur und dem Molekulargewicht des Polymers siehe auch:

PVC Handbook, C.E. Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels (Eds.), Seite 59, ISBN 3-446-22714-8).

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Pfropfgrundlage enthält ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymerisat mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren copolymerisierbaren Comonomer-Einheiten oder Gemische solcher Copolymerisate.

Geeignete Acrylsäureester-Copolymerisate sind solche aus einem oder mehreren Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat.

Der Ausdruck "mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomer-Einheiten" bezieht sich vorzugsweise auf Struktureinheiten, die durch Umsetzung von den entsprechenden mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren erhalten werden. Der Ausdruck "mit Acrylsäureestern copolymerisierbare Comonomer-Einheiten" bezieht sich vorzugsweise auf Struktureinheiten, die durch Umsetzung von den entsprechenden mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comonomeren erhalten werden.

Geeignete, mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomer-Einheiten können auf den bereits weiter oben genannten Comonomeren basieren bzw. aus diesen hergestellt werden. Vorzugsweise enthält die vernetzte Acrylat-Pfropfgrundlage 0.05 bis 0.5 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pfropfgrundlage, copolymerisiertes Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylpropantriacylat oder deren Gemische.

Beispiele für weitere copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versaticsäurevinylester; Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat;

ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisopropylfumarat; Vinylaromaten wie Styrol; Olefine wie Ethylen; Sulfonate wie Vinylsulfonat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonat.

Bevorzugt sind vernetzte Acrylsäureester-Copolymerisate aus n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat. Als Ppropfgrundlage B) bevorzugt sind auch vernetzte Acrylsäureester-Ethylen-Vinylester-Copolymerisate mit einem Acrylsäureester-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-%, einem Ethylen-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-% und Vinylester-Gehalt von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats B), insbesondere vernetzte Copolymerisate enthaltend n-Butylacrylat-, Ethylen- und Vinylacetat-Einheiten. Gegebenenfalls können auch Gemische der genannten Acrylsäureester-Copolymerisate enthalten sein.

Besonders bevorzugt werden gemäß der vorliegenden Erfindung Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisate verwendet, enthaltend:

A) 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ppropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers aus

98.5 bis 99.9 Gew.-% Vinylchlorid sowie

0.1 bis 1.5 Gew.-% eines oder mehrerer mehrfach ethylenisch ungesättigter Comonomere aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat,

oder

40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften VC-Polymers, herstellbar durch Ppropfpolymerisation von Vinylchlorid bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C, und

B) 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ppropfcopolymerisats, einer vernetzten Ppropfgrundlage bestehend aus einem vernetzten Copolymerisat von n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder aus einem vernetzten Acrylsäureester-Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Acrylat-Gehalt von 35

bis 70 Gew.-% oder Gemischen der genannten Copolymerisate, wobei die Copolymerisate mit 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylpropantriacyrat vernetzt sind.

Die Herstellung der als Träger zu verwendenden Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisate ist in der EP 0 647 663 A1 ausführlich beschrieben.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Farbmasterbatch, das den oben beschriebenen Träger und ein Pigment, und gegebenenfalls weitere Additive umfasst.

Als weitere Additive können z.B. Nanofüllstoffe, Stabilisatoren, Antistatika, Flammschutzmittel, Haftvermittler, Nukleierungsmittel, Treibmittel, antibakterielle Mittel und Mischungen hiervon enthalten sein. Die Menge der Additive beträgt dabei bevorzugt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gebildeten Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Farbmasterbatch kein Gleitmittel auf Basis von Acrylaten (Acrylpolymer-Schmiermittel) wie beispielsweise METABLEN L-1000 von Mitsubishi Rayon Co.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung als Träger für ein Farbmasterbatch wird das vernetzte Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat mit mindestens einem organischen oder anorganischen Pigment gemischt. Das Mischen erfolgt beispielsweise auf in der PVC-Industrie üblichen Schnellmischern, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80; besonders bevorzugt von 75:25 bis 25:75.

Die so hergestellte Mischung kann dann auf üblichen Anlagen granuliert und so zu einem staubfreien, gut handhabbaren Farbmasterbatch verarbeitet werden. Die Größe der Granulatkörner kann dabei variieren.

Als Pigmente kommen sowohl anorganische als auch organische Pigmente in Frage. Zu den anorganischen Pigmenten gehören solche der Gruppe der Oxide, z.B. Eisenoxid (braun, rot, schwarz), Chromoxid (grün), Titandioxid, oder Kohlenstoff, z.B. Ruß-schwarz, oder Chromate, z.B. Bleichromat-gelb, Molybdorange, oder Komplexe anorganischer Buntpigmente, z.B. Chromtitangelb, Chromeisenbraun, Kobaltblau, Nickeltitangelb, Zinkeisenbraun, Wismutvanadatgelb, oder Sulfide, z.B. Cadmiumsulfid (gelb, orange, rot), Cersulfid (gelb, orange, rot), Ultramarin (violett, blau), Zinksulfid (weiß). Zu den organischen Pigmenten zählen Azopigmente, z.B. verlackte Azopigmente (gelb, rot), Disazopigmente (gelb, orange, rot), Disazokondensationspigmente (gelb, rot), Benzimidazolpigmente (gelb, orange), Metallkomplexpigmente (gelb), Insoindolinpigmente (gelb), Insoindolinonpigmente (gelb), oder auch polyzyklische Pigmente, z.B. Chinacridon (violett, blau), Chinophthalon (gelb), Diketo-Pyrrolo-Pyrrol (orange, rot, violett), Disoxazinpigmente (violett), Indanthron (blau), Perylen (rot, violett), Phthalocyanin (blau, grün). Als Farbstoffe kommen sowohl lösliche Farbstoffe, z.B. Anthrachinon, Chinophthalon, Pyrazolon, Perinon und Monoazofarbstoffe, als auch fluoreszierende Farbstoffe, z.B. Perylen, Naphthalimid, Cuminderivate, Thioindigo, Thioxanthen-Benzanthron in Frage.

Das erfindungsgemäße Farbmasterbatch enthält Träger und Pigment vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80; besonders bevorzugt von 75:25 bis 25:75.

Die zur Stabilisierung von PVC gebräuchlichen (Wärme und Licht) - Stabilisatoren (Ca/Zn, Ba/Zn, Sn, organische Stabilisatoren) werden, wie dem Fachmann bekannt, im Mischer vorgelegt und die Gesamtmischung durch Friktion auf Temperatur (bis max. 150°C) gebracht. Die Stabilisatoren werden in üblichen Mengen von vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Vinylchlorid-Polymerisat (VC-Polymerisat), zugegeben.

Falls erforderlich, können die VC-Polymerisate noch Füllstoffe, beispielsweise Kreide, Quarzmehl, Talkum, oder weitere Pigmente wie beispielsweise Titandioxid oder Ruß, enthalten. Diese Füllstoffe und/oder weiteren Pigmente werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das VC-Polymerisat, eingesetzt.

Zur Verbesserung der Schmelzrheologie können den PVC-Massen gegebenenfalls noch interne Gleitmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das VC-Polymerisat, zugegeben werden. Beispiele hierfür sind Fettsäurepartialester des Glycerins wie Glycerinmonooleat oder Phthalsäureester von Fettalkoholen wie Distearylphthalat.

Das erfindungsgemäße Farbmasterbatch kann auch in weichmacherhaltigen Weich-PVC-Rezepturen verwendet werden. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Phthalsäureester wie Dioctylphthalat, Adipinsäureester wie Di-2-Ethylhexyl-Adipat oder Phosphorsäureester wie Diphenyl-2-Ethylhexylphosphat, oder weichmachende Polymere wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid-Terpolymere und thermoplastisches Polyurethan.

Bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Farbmasterbatches in weichmacherfreien Hart-PVC-Rezepturen. Zur Verbesserung der Schmelzrheologie können diese gegebenenfalls noch polymere Verarbeitungshilfen wie beispielsweise Copolymerisate von Methylmethacrylat mit Styrol oder Butylacrylat, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den PVC-Anteil, oder auch interne Gleitmittel in den oben genannten Mengen enthalten.

Beispiele

Es wurden die folgenden Farbmasterbatches hergestellt:

Extruder: Weber DS 85 16 D, S-Schnecke

Temperaturen: Zylinder Zone 1 150°C,

Zylinder Zone 2 160°C

Zylinder Zone 3 170°C

Zylinder Zone 4 170°C

Zylinder Zone 5 175°C

Zylinder Zone 6 175°C

Schnecken – Drehzahl 30 U/min; Drehzahl Dosierschnecke 4 U/min

Als Werkzeug wurde ein Granulierkopf verwendet.

Tabelle 1:

<i>Inhaltsstoff</i> <i>Handelsname - Handelstyp</i>	<i>Beispiel 1</i> <i>HA 3350/6</i>	<i>Beispiel 2</i> <i>HA 3350/7</i>
K 707 E (Vinnolit)	30,0000	70,0000
Heucodur Brown 869	70,0000	-
Heucodur Yellow 3975	-	30,0000
Mark CZ 2001/1 (Ca/Zn Stabilisator)	1,2500	1,2500
Edenol D 81 (Epoxidiertes Sojabohnenöl)	1,5000	1,5000
Paraloid K 120 N (Acrylische Verarbeitungshilfe)	1,0000	1,0000
Loxiol G 70 (Gleitmittel)	0,2500	0,2500

Erfindungsgemäßer Träger: K 707 E; Pigmente: Heucodur Brown 869 und Heucodur Yellow 3975; Stabilisatoren: Mark CZ 2001/1 und Edenol D 81; Verarbeitungshilfsmittel Paraloid K 120 N; Gleitmittel: Loxiol G 70.

Mit diesen erfindungsgemäßen Farbmasterbatches wurden Fensterprofile hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 gezeigt:

Extruder: Cincinnati CMT-45, Schnecke konisch gegenläufig

Temperaturen: Schnecke 155 – 160°C

Zylinder Zone 1 165°C

Zylinder Zone 2 170°C

Zylinder Zone 3 180°C

Zylinder Zone 4 195°C

Werkzeug 206°C

Schnecken – Drehzahl 22 U/min

Fensterprofil – Werkzeug

Tabelle 2:

	Referenz- Bsp (ohne Pigment)	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Vgl.- Bsp. 1	Vgl.- Bsp. 2	Vgl.- Bsp. 3	Vgl.- Bsp. 4
Inhaltsstoff									
Vinnolit S 3268 S-PVC	95	95	95	95	95	95	95	95	95
Vinnolit K 707 E Pfcopolymer	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Bäropan R 90901Stabilisator	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Kronos 2220 Titandioxyd	4	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Hydrocarb 95T Kreide	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Gelb-HA 3350/7		4	6						
Braun-HA 3350/6				4	6				
Heucobatch Yellow 190 07 99						4	6		
Heucobatch Brown 890 103								4	6
Prüfmethode									
Schlagzähigkeit (DIN ISO 179-1, 23°C)	24,38	100,79	102,04	23,8	101,81	18,33	17,28	24,03	18,33
Glanz (DIN ISO 67530, 60 °C)	50,9	47,4	50,6	49,3	50,8	35,2	35,2	34,7	34,2
Schlagzähigkeit (RAL 716-1, 23 °C)	53,0	54,0	55,2	52,0	52,7	36,8	25,1	48,9	48,9
Vicat A (DIN EN ISO 306)									
Mittelwert °C	89,0	89,1	88,6	88,5	88,6	88,0	87,5	86,5	87,5

Durch Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Farbmasterbatches (Beispiel 3, 4, 5, 6) bleibt die Schlagzähigkeit auf einem hohen Niveau bzw. wird weiter verbessert.

Der in vielen Fällen gewünschte hohe Glanz der Extrudate bleibt im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen (Vgl. Bsp, 1, 2, 3, 4) erhalten.

Besonders bei pigmentierten Artikeln für die Außenverwendung wird eine möglichst hohe Vicat-Erweichungstemperatur angestrebt. Der Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Farbmasterbatches erwies sich hier als vorteilhaft.

Ansprüche

1. Verwendung eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats enthaltend:
 - A) 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers, herstellbar durch Copolymerisation von:
 - 80 bis 99.95 Gew.-% Vinylchlorid,
 - 0.05 bis 3.0 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie
 - 0 bis 19.95 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren,
 - oder
 - 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften (Co)polymers, herstellbar durch (Co)polymerisation von
 - 80 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid sowie
 - 0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren, bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C,
 - und
 - B) 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Propfcopolymerisats, einer vernetzten Pfropfgrundlage enthaltend
 - ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymerisat mit 0.01 bis 5 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie gegebenenfalls weiteren mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren Comonomer-Einheiten,
 - zur Herstellung eines Farbmaterbatches.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, wie beispielsweise Divinylester von Dicarbonsäuren wie Divinyladipat; Diallylester von Polycarbonsäuren wie Diallylphthalat, Diallylfumarat; Divinylether von

mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldivinylether; Divinyлароматен wie Divinylbenzol; Allyl- und Methallylester von ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Allylmethacrylat; Di- und Triacrylate von mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat (DEGDA), Diethylenglykoldimethacrylat (DEGDMA), Trimethylenglykoldiacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Penta-methylenglykoldiacrylat, Glyceryltriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Tetraacrylate mehrwertiger Alkohole wie Pentaerythrittetraacrylat; Triallylcyanurat.

3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere ausgewählt werden aus Diallylphthalat, Divinyladipat, Triallylcyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantri-acrylat oder deren Gemische.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomere ausgewählt werden aus: Vinylestern von gesättigten Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaurat oder Versatricsäurevinylester; (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Mono- und Diestern von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Diisopropylfumarat; Vinylarоматен wie Styrol; und Olefinen wie Ethylen.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das vernetzte Acrylsäureester-Copolymerisat aus einem oder mehreren Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat hergestellt wurde.

6. Verwendung des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats nach Anspruch 1, enthaltend:
- A) 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers aus 98.5 bis 99.9 Gew.-% Vinylchlorid sowie 0.1 bis 1.5 Gew.-% eines oder mehrerer mehrfach ethylenisch ungesättigter Comonomere aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, oder
- 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften VC-Polymers, herstellbar durch Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C, und
- B) 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, einer vernetzten Pfropfgrundlage bestehend aus einem vernetzten Copolymerisat von n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder aus einem vernetzten Acrylsäureester-Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Acrylat-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-% oder Gemischen der genannten Copolymerisate, wobei die Copolymerisate mit 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat vernetzt sind, zur Herstellung eines Farbmasterbatches.
7. Farbmasterbatch umfassend:
- ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat enthaltend:
- A) 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers, herstellbar durch Copolymerisation von:

80 bis 99.95 Gew.-% Vinylchlorid,
0.05 bis 3.0 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigten
Comonomeren sowie
0 bis 19.95 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch
ungesättigten Comonomeren,
oder
35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-
Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften (Co)polymers, herstellbar durch
(Co)polymerisation von
80 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid sowie
0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren, ethylenisch
ungesättigten Comonomeren, bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis
45°C,
und
B) 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-
Propfcopolymerisats, einer vernetzten Pfropfgrundlage enthaltend
ein vernetztes Acrylsäureester-Copolymerisat mit 0.01 bis 5 Gew.-%
mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomer-Einheiten sowie
gegebenenfalls weiteren mit Acrylsäureestern copolymerisierbaren
Comonomeren,
und mindestens ein Pigment.

8. Farbmasterbatch nach Anspruch 7 umfassend:
ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat enthaltend:
- A) 40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des
Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften, vernetzten Copolymers aus
98.5 bis 99.9 Gew.-% Vinylchlorid sowie
0.1 bis 1.5 Gew.-% eines oder mehrerer mehrfach ethylenisch
ungesättigter Comonomere aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat,
Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat,
Trimethylolpropantriacylat,
oder

40 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisats, eines aufgepfropften VC-Polymers, herstellbar durch Pfropfpolymerisation von Vinylchlorid bei einer Polymerisationstemperatur von 0 bis 45°C, und

B) 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, einer vernetzten Pfropfgrundlage bestehend aus einem vernetzten Copolymerisat von n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, oder aus einem vernetzten Acrylsäureester-Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Acrylat-Gehalt von 35 bis 70 Gew.-% oder Gemischen der genannten Copolymerisate, wobei die Copolymerisate mit 0.05 bis 0.5 Gew.-% eines oder mehrerer copolymerisierten, mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat vernetzt sind, und mindestens ein Pigment.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Farbmasterbatches, das Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat und Pigment im Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80 enthält.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Farbmasterbatches, das Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat und Pigment im Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75 enthält.
11. Farbmasterbatch nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat und Pigment im Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80 enthalten sind.
12. Farbmasterbatch nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass Vinylchlorid-Pfropfcopolymerisat und Pigment im Gewichtsverhältnis von 75:25 bis 25:75 enthalten sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/082584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 51/00*(2006.01)i; *C08K 3/013*(2018.01)i; *C08J 3/22*(2006.01)i; *C09D 127/06*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K; C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000230099 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 22 August 2000 (2000-08-22) paragraph [0061] - paragraph [0075]; tables 1, 2 paragraph [0050]	1-12
A	DE 10121580 A1 (VINNOLIT GMBH & CO KG [DE]) 14 November 2002 (2002-11-14) the whole document	1-12
A	US 2011275747 A1 (HACKER PETER [DE] ET AL) 10 November 2011 (2011-11-10) page 14; example 2	1-12
A	DIETER HEPP. "Pigmented and transparent, highly impact-resistant PVC for outdoor use" <i>DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE</i> , Vol. 158/159, 01 January 1988 (1988-01-01), pages 87-106 DOI: https://doi.org/10.1002/apmc.1988.051580104 XP055477679 the whole document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 February 2019

Date of mailing of the international search report

15 February 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Luka, Martin

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/082584

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2000230099	A	22 August 2000	NONE	
DE	10121580	A1	14 November 2002	NONE	
US	2011275747	A1	10 November 2011	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L51/00 C08K3/013 C08J3/22 C09D127/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K C08J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2000 230099 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 22. August 2000 (2000-08-22) Absatz [0061] - Absatz [0075]; Tabellen 1, 2 Absatz [0050]	1-12
A	DE 101 21 580 A1 (VINNOLIT GMBH & CO KG [DE]) 14. November 2002 (2002-11-14) das ganze Dokument	1-12
A	US 2011/275747 A1 (HACKER PETER [DE] ET AL) 10. November 2011 (2011-11-10) Seite 14; Beispiel 2	1-12
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2019		15/02/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Luka, Martin

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DIETER HEPP: "Pigmented and transparent, highly impact-resistant PVC for outdoor use", DIE ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Bd. 158/159, 1. Januar 1988 (1988-01-01), Seiten 87-106, XP055477679, DOI: https://doi.org/10.1002/apmc.1988.051580104 das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/082584

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000230099	A	22-08-2000	KEINE
DE 10121580	A1	14-11-2002	KEINE
US 2011275747	A1	10-11-2011	KEINE