

**(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**

**14. August 2014 (14.08.2014)**



**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**

**WO 2014/121851 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

**C08F 2/22 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)**  
**C08F 265/04 (2006.01)**

**(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/052656

**(22) Internationales Anmeldedatum:**

11. Februar 2013 (11.02.2013)

**(25) Einreichungssprache:**

Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:**

Deutsch

**(71) Anmelder:** VESTOLIT GMBH & CO. KG [DE/DE];  
Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl (DE).

**(72) Erfinder:** BRIZZOLARA, Davide; Behrensstraße 16b, 45701 Herten (DE). FISCHER, Ingo; Wagnerstr. 48, 45772 Marl (DE). GEHRKE, Jan-Stephan; Eichendorffstr. 10, 45721 Haltern am See (DE). POLTE, Dieter; Kilianstraße 106, 46514 Schermbeck (DE). STIENEKER, Axel; Stiftsherrenstr. 18, 48143 Münster (DE). STURM, Harald; Wilhelm-Busch-Weg 3, 46286 Dorsten (DE).

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(74) Anwalt:** GODEMEYER BLUM LENZE  
PARTNERSCHAFT, PATENTANWÄLTE  
WERKPATENT; An den Gärten 7, 51491 Overath (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



**WO 2014/121851 A1**

**(54) Title:** TRANSPARENT ARTICLE MADE OF PVC GRAFT COPOLYMERS

**(54) Bezeichnung :** TRANSPARENTE ARTIKEL AUS PFROPFCOPOLYMEREN DES PVC'S

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for producing vinyl chloride graft copolymers by emulsion polymerization and to a method for producing mixtures of said graft copolymers. The invention also relates to transparent molded bodies produced using the claimed graft copolymers or mixtures thereof.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid-Pfropfcopolymeren durch Emulsionspolymerisation und ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen solcher Pfropfcopolymeren. Die Erfindung betrifft außerdem transparente Formkörper hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymeren bzw. deren Mischungen.

## Transparente Artikel aus Ppropfcopolymeren des PVC's

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid-Ppropfcopolymeren durch Emulsionspolymerisation und ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen solcher Ppropfcopolymere. Die Erfindung betrifft außerdem transparente Formkörper hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ppropfcopolymere bzw. deren Mischungen.

Weichgemachtes Polyvinylchlorid (PVC) gehört nicht zur Gruppe der thermoplastischen Elastomere (TPE), obwohl es über TPE-Eigenschaften verfügt (PVC-

Handbook, Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels – 2005, Seite 14). Aufgrund der günstigen Rohstoffkosten, der vielfältigen Verarbeitungs- und guten Produkteigenschaften nimmt es eine Sonderstellung unter den thermoplastischen Elastomeren ein. Weich-PVC hat aufgrund der Bildung von

Mikrokristalliten und Dipolwechselwirkungen zwischen Chlor- und Wasserstoffatomen eine sehr gute Dehnbarkeit und Reißfestigkeit. Über den Weichmacheranteil im PVC kann sehr einfach die Härte und Flexibilität eines Produkts eingestellt werden. Das hat für den Verarbeiter große logistische Vorteile, weil er aus wenigen Einsatzstoffen eine Vielzahl an Produkten herstellen kann. Einzig die Migrationsfähigkeit des niedermolekularen Weichmachers ist als Nachteil zu betrachten. Durch die Migration des Weichmachers versprödet das Material, was zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt.

Seit vielen Jahren werden verschiedene oligomere und polymere Weichmacher

verwendet, die aufgrund des hohen Molekulargewichts eine geringe bis keine Tendenz zur Migration aufweisen (Domininghaus – Kunststoffe, 7., neu bearbeitete und erw. Auflage 2008). Bekannte Beispiele sind Copolymeren bestehend aus Ethylen-Vinylacetat-Vinylchlorid (EVA-VC), Ethylen-Vinylacetat (EVA, Levapren®), Acrylnitril-

Butadien (NBR), Styrol-Butadien (SBR), Ethylen-Vinylacetat-Kohlenmonoxid (Elvaloy®), Styrol-Butadien-Styrol (SBS, Kraton®) etc. Die hochmolekularen Weichmacher

werden mit dem PVC gemischt oder in einer Suspensionspolymerisation mit PVC gepropft. Diese Produkte werden nur bei Spezialanforderungen (Kälteflexibilität, geringe Migration, Fettbeständigkeit, etc.) verwendet, weil sonst die Nachteile über-

wiegen, wie bspw. geringere Weichmachung, komplexere Verarbeitung, schlechtere Weiterreißfestigkeit, etc. Als besonders großer Nachteil ist anzusehen, dass Formkörper opak sind, die aus einer Mischung von PVC und den meisten polymeren Weichmachern (Elastomere) hergestellt wurden.

5

Die im Stand der Technik beschriebenen und in Emulsions- oder Suspensionsfahrweise hergestellten PBA-g-PVC-Pfropfcopolymere sind nur zu transluzenten oder opaken Formkörpern verarbeitbar.

10 Vernetzte Polyacrylsäureester (PAE) können zur Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von Hart-PVC eingesetzt werden (EP 0472852). In der DE 3803036 wird ein Suspensionsverfahren beschrieben, durch das ein PVC mit einem Anteil von 65 Gew.-% eines vernetzten PAE erhalten werden kann. Das Produkt kann als Schlagzähmodifizier oder als polymerer Weichmacher für PVC eingesetzt werden.

15

In der EP 0647663 wird ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch elastomeren Pfropfcopolymerisaten des PVC's mit vernetzten Polyacrylaten als Pfropfgrundlage beschrieben.

20 Im Stand der Technik wird als einzige uns bekannte Methode zur Herstellung von transparenten Polyacrylsäureester modifizierten PVC-Artikeln mittels Verfahren wie Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren die Verwendung von Pfropfcopolymeren beschrieben, die einen bestimmten Anteil Polystyrol in der Polyacrylatphase enthalten. Der Polystyrolanteil gleicht aufgrund seines höheren Brechungsindex ( $n_D^{20} =$

25 1,60) den Unterschied der Brechungsindizes von Polybutylacrylat und PVC aus (Dominighaus – Kunststoffe, 7., neu bearbeitete und erw. Auflage 2008, Kapitel 2.1.2.2.1 Erhöhung der Schlagzähigkeit - Polyacrylate als Modifiziermittel für transparente PVC-Artikel, Seite 372). Aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur von Polystyrol ist das Prinzip nur für Hart-PVC geeignet, weil der Polystyrolanteil die 30 weichmachende Wirkung von Polyacrylaten aufhebt. Außerdem wird durch den Polystyrolanteil die UV- und Witterungsstabilität der PVC-Artikel verschlechtert.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, Materialien ohne Zusatz externer Weichmacher (in gegebenenfalls unterschiedlichen Härtegraden Shore A 70 bis Shore D 80) auf Basis von Vinylchlorid bereitzustellen, die zu transparenten Folien und Formteilen verarbeitet werden kann.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymers durch Emulsionspolymerisation, wobei das Pfropfcopolymer eine Pfropfgrundlage und eine aufgepfropfte zumindest teilweise aus Vinylchlorid bestehende Copolymerphase enthält, umfassend die Schritte:

- 10    a) Herstellen einer Pfropfgrundlage durch Polymerisation von Monomeren, wobei durch Wahl der verwendeten Monomere die Glasübergangstemperatur Tg der Pfropfgrundlage eingestellt wird, und
- b) Aufpfropfen einer Copolymerphase auf die unter a) hergestellte Pfropfgrundlage durch Emulsionspolymerisation unter Erhalt eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymer-15 Latexes, wobei durch Wahl der verwendeten Monomere und der gegebenenfalls verwendeten Comonomere die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepfropften Copolymerphase so eingestellt wird, dass die Glasübergangstemperatur Tg der Pfropfgrundlage niedriger ist als die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepfropften Copolymerphase, und
- 20    c) Isolieren des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers als Feststoff aus dem Vinylchlorid-Pfropfcopolymer-Latex,  
dadurch gekennzeichnet, dass durch Wahl der Polymerisationsbedingungen in Schritt b) die mittlere Teilchengröße des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers auf unter 300 nm, bevorzugt unter 200 nm, besonders bevorzugt unter 150 nm, und ganz be-25 sonders bevorzugt unter 100 nm, eingestellt wird.

In einer systematischen Untersuchung wurde nämlich gefunden, dass die Teilchengröße des in Emulsionfahrweise hergestellten Pfropfcopolymers einen großen Einfluss auf die Transparenz daraus hergestellter Formkörper hat. Durch die Absenkung des Teilchendurchmessers unterhalb bestimmter Werte wird die Transparenz einer daraus hergestellten Pressplatte stark verbessert. Dies gilt auch für Vinylchlo-

rid-Pfropfcopolymere mit vernetzter Pfropfgrundlage und unvernetzter Pfropfschale oder mit vernetzter Pfropfgrundlage und vernetzter Pfropfschale.

Die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepropften Copolymerphase liegt dabei

5 typischerweise im Bereich von über 20 bis 120°C und/oder die der Pfropfgrundlage im Bereich von -80 bis 20°C. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepropften Copolymerphase zwischen 40 und 90 °C und die der Pfropfgrundlage zwischen -60 und -20°C. Die Tg's der aufgepropften Copolymerphase und der Pfropfgrundlage ergeben sich aus der

10 Zusammensetzung der jeweils verwendeten Monomere.

Die Vinylchlorid-Pfropfcopolymere werden im Emulsionsverfahren hergestellt. Dabei ist die Pfropfgrundlage durch Copolymerisation von Vinylverbindungen herstellbar.

Die aufgepropfte ist aus 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, Vinyl-

15 chlorid und aus 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, anderen polymerisierbaren Vinylverbindungen herstellbar.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Pfropfgrundlage und/oder die aufgepropfte Copolymerphase vernetzt.

20 Die Emulsionspolymerisation wird bevorzugt semikontinuierlich ausgeführt. Bei der Herstellung der Pfropfgrundlage können Wasser, Initiatoren, Monomere, Emulgatoren und andere Hilfsmittel vorgelegt und teilweise dosiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Wasser und die Gesamtmenge an Emulgator vorgelegt und die Monomere sowie die Initiatoren dosiert. Die Zulaufgeschwindigkeit der Dosierungen richtet sich nach der Umsatzgeschwindigkeit. Die Polymerisationsdauer wird durch die Menge an eingesetztem Initiator auf ein bis drei Stunden eingestellt. Nach Beendigung der Polymerisation wird die Pfropfgrundlage aufgearbeitet und für die Herstellung des Pfropfcopolymers vorgelegt. Vinylchlorid und gegebenenfalls andere polymerisierbare Vinylverbindungen werden in 10 min bis 180 min zudosiert. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die VC-Menge in eine Vorlagemenge und eine zuzudosierende Menge geteilt. Hierbei werden 5 – 20 Teile VC vorgelegt (im Schuss), bis zum Druckabfall polymerisiert und mit der Dosierung der

25

30

VC-Restmenge begonnen. Die Temperatur wird angepasst, um den gewünschten K-Wert einzustellen. Um die Polymerisation voranzutreiben, wird parallel Initiator dosiert. Es kann Emulgator zugegeben werden, um die Dispersionsstabilität zu erhöhen. Der Feststoffgehalt der auspolymerisierten Dispersion liegt zwischen 20 und

5 60 Gew.-% und bevorzugt zwischen 30 und 55 Gew.-%.

Geeignete Vinylverbindungen für die Ppropfgrundlage sind zum Beispiel Acrylsäureester oder Methacrylsäureester (kurz: (Meth)acrylsäureester). Auch Butadien, 2-Chlor-Butadien, 1-Buten, Isopren, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylalkylether, etc.

10 können als Vinylverbindung verwendet werden.

Für die Ppropfung wird vorzugsweise nur Vinylchlorid verwendet. Es können aber auch (Meth)acrylsäureester, die über ein bis 12 C-Atome in der Alkylkette des veresterten linearen, verzweigten oder zyklischen Alkohols, wie z.B. Methylacrylat,

15 Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Pentylacrylat, iso-Pentylacrylat, Cyclohexylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, iso-Pentylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, etc. homo- oder copolymerisiert werden.

20 In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Copolymerphase typischerweise unter Verwendung mindestens eines Emulgators durch Emulsionspolymerisation aufgepropft, wobei vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% der Emulgatormenge bezogen auf die gesamte Emulgatormenge vorgelegt wird.

25 Die Polymerisationstemperatur bei der Herstellung jeder der Ppropfgrundlagen liegt typischerweise zwischen 20 und 90 °C, bevorzugt zwischen 60 und 85 °C.

30 Die Polymerisationstemperatur bei der Herstellung jeder der aufgepropften Copolymerphasen liegt typischerweise zwischen 45 und 90 °C, bevorzugt zwischen 55 und 75 °C.

Der Anteil der Ppropfgrundlage beträgt bevorzugt 5 bis 70 Gew.-% und der Anteil der aufgeppropfter Copolymerphase bevorzugt 30 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vinylchlorid-Ppropfcopolymer.

5 Geeignete ionische Emulgatoren sind Alkylsulfonate, Arylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Fettsäuresalze, Diarylsulfonate, etc. Es können außerdem nicht-ionische Emulgatoren, wie bspw. Alkyletheralkohole mit zwei bis 20 C-Atomen in der Alkylkette und ein bis 20 Ethylenglykoleinheiten, Fettalkohole, etc. allein oder in Kombination mit ionischen Emulgatoren verwendet werden. Die Gesamtmenge an  
10 Emulgator liegt zwischen 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Monomer-  
menge.

Geeignete Initiatoren sind wasserlösliche Peroxide, die allein durch den thermischen Zerfall Radikale bilden oder in Kombination mit einem Reduktionsmittel und  
15 gegebenenfalls einem Katalysator zum Zerfall gebracht werden. Die Menge der verwendeten Initiatoren liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,01 bis 0,5 Gew.-% be-  
zogen auf die eingesetzten Monomere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Ppropfgrundlage durch  
20 Copolymerisation mit einem oder mehreren verschiedenen Monomeren, welche zwei oder mehr nicht miteinander konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbin-  
dungen enthalten, vernetzt. Optional kann auch zusätzlich die aufgeppropfte Copo-  
lymerphase durch Copolymerisation mit einem oder mehreren verschiedenen Mo-  
nomeren, welche zwei oder mehr nicht miteinander konjugierte ethylenisch ungesät-  
25 tigte Doppelbindungen enthalten, vernetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird a) die Ppropf-  
grundlage und die Ppropfschale nicht vernetzt oder b) die Ppropfgrundlage nicht ver-  
netzt und die Ppropfschale vernetzt.

30

Geeignete Verbindungen für die Vernetzung sind Diallylphthalat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butylenglykol-  
diacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat etc.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mittels Emulsionspolymerisation ein Vinylchlorid-Pfropfcopolymer-haltiger Latex erhalten. Der Feststoff wird dann entweder durch Zugabe eines Elektrolytes, Koagulation und mechanischen Trennverfahren wie Filtration, Dekantieren, Zentrifugieren des Latex mit nachfolgender Trocknung oder durch Sprühtröcknung abgetrennt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden mindestens zwei verschiedene Vinylchlorid-Pfropfcopolymere unabhängig voneinander hergestellt und

anschließend unter Erhalt einer Mischung gemischt, wobei sich die mindestens zwei verschiedenen Pfropfcopolymere durch ihre jeweilige prozentuale Gewichtsverteilung an Pfropfgrundlage und aufgepfropfter Copolymerphase voneinander unterscheiden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Schritte a), b) und c) und das Mischen so durchgeführt, dass die Mischung enthält

A) ein oder mehrere Pfropfcopolymere A jeweils enthaltend 41 bis 70 Gew.-% an Pfropfgrundlage und 30 bis 59 Gew.-% an aufgepfropfter Copolymerphase, und/oder

B) ein oder mehrere Pfropfcopolymere B jeweils enthaltend 26 bis 40 Gew.-% an Pfropfgrundlage und 60 bis 74 Gew.-% an aufgepfropfter Copolymerphase, und/oder

C) ein oder mehrere Pfropfcopolymere C jeweils enthaltend 5 bis 25 Gew.-% an Pfropfgrundlage und 75 bis 95 Gew.-% an aufgepfropfter Copolymerphase,

wobei die Mischung mindestens zwei verschiedene Pfropfcopolymere enthält, die unter A) und B), unter B) und C), unter A) und C) fallen, oder mindestens drei verschiedene Pfropfcopolymere, die unter A), B) und C) fallen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Schritte

a), b) und c) und das Mischen so durchgeführt, dass eine Mischung erhalten wird bestehend aus

A) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren A in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer A enthält

- 30 bis 59 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgepropften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und
- 41 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

b) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren B in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer B enthält

- 60 bis 74 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgepropften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und
- 26 bis 40 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

c) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren C in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer C enthält

- 75 bis 95 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgepropften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und
- 5 bis 25 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

D) weiteren Bestandteilen in einer Menge von 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf die Mischung,

wobei die Mischung mindestens 25 Gew.-% an Ppropfcopolymeren enthält, die gemeinsam mindestens zwei der Bedingungen A), B) und C) erfüllen, und der Gesamtanteil der unter A), B), C) und D) fallenden Bestandteile 100 Gew.-% ergibt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Vinylchlorid-Ppropfcopolymer hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Mischung enthaltend verschiedene Vinylchlorid-Pfropfcopolymere hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Artikel hergestellt unter Verwendung

5 eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymer hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren oder unter Verwendung einer Mischung enthaltend verschiedene Vinylchlorid-Pfropfcopolymere hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Bevorzugte erfindungsgemäße Artikel weisen eine Transmission von mindestens

10 65%, bevorzugt mindestens 75%, und besonders bevorzugt mindestens 85%, und/oder einen Haze-Wert von höchstens 60, bevorzugt von höchstens 50, und besonders bevorzugt von höchstens 40, auf.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines Vinylchlorid-

15 Pfropfcopolymers sowie die Verwendung der oben beschriebenen Mischungen zur Herstellung eines Artikels, vorzugsweise zur Herstellung von Folien mittels Extrusion und/oder Kalandrierung oder zur Herstellung von Formkörpern mittels Extrusion oder Spritzguss oder anderen thermoplastischen Formgebungsverfahren..

20 In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren des Vinylchlorids mit hoher Transparenz beschrieben.

### Beispiele

25

#### **Beispiel 1:**

##### Pfropfgrundlage:

In einem 10-L-Rührreaktor wurden 4156 g VE-Wasser, 0,4 g Allylmethacrylat, 78 g 30 Butylacrylat, 705,9 g Kaliummyristat (Konzentration 5 Gew-%) und 0,720 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange sprungen war wurde mit der Dosierung von 784,3 g einer 0,3 %igen wässrigen Kaliumperoxodisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 11,36 g Allylmethac-

rylat und 2263 g Butylacrylat in 180 min dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min gehalten und danach abgekühlt.

Es wurden 7911 g der Dispersion erhalten. Der Feststoffgehalt betrug 29,8 %, die Oberflächenspannung 52,2 mN/m und der pH-Wert 7,6. Der mittlere volumenbezogene

5 Teilchendurchmesser beträgt 12 nm.

Pfropfcopolymer:

In einem 10-L-Druckautoklaven mit wassergekühltem Doppelmantel und Blattrührer wurden 1367 g Wasser, 332 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 3087 g der

10 Pfropfgrundlage, 4,32 g Diallylphthalat und 1076 g Vinylchlorid vorgelegt und auf 68 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde mit der Dosierung von Kaliumperoxodisulfat und Ascorbinsäure begonnen. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so angepasst, dass das Delta zwischen Innentemperatur und Mantelvorlauftemperatur ca. 10 °C betrug. Der Ansatz wurde bei einem Druckabfall

15 von 4 bar auf Kühlung gesetzt und entspannt. Die Dispersion wurde ausgefahren. Der Feststoffgehalt betrug 30,7 %, die Oberflächenspannung 56,7 mN/m, der pH-Wert 7,7. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 61 nm. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei

20 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 46,9 Gew-% bestimmt.

**Beispiel 2:**

25 Pfropfgrundlage:

Es wurde die Pfropfgrundlage aus Beispiel 1 verwendet.

Pfropfcopolymer:

In einem 10-L-Druckautoklaven mit wassergekühltem Doppelmantel und Blattrührer wurden 2365 g Wasser, 387,3 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 2506 g der Pfropfgrundlage, 6,347 g Diallylphthalat und 1580 g Vinylchlorid vorgelegt und auf 68°C aufgeheizt. Bei Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde mit der Dosierung von Kaliumperoxodisulfat und Ascorbinsäure begonnen. Die Dosiergeschwin-

digkeit wurde so angepasst, dass das Delta zwischen Innentemperatur und Mantelvorlauftemperatur ca. 10 °C betrug. Der Ansatz wurde bei einem Druckabfall von 4 bar auf Kühlung gesetzt und entspannt. Die Dispersion wurde ausgefahren. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 30,5 %, die Oberflächenspannung 58,5 mN/m, der pH-Wert 8,0. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 58 nm. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 33 Gew-% bestimmt.

10

**Beispiel 3:****Pfropfgrundlage:**

Der Ansatz aus Beispiel 1 wurde wiederholt. Es wurden 7909 g einer wässrigen Dispersion ausgefahren. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 30 %, die Oberflächenspannung 54,4 mN/m, der pH-Wert 7,4. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 12 nm.

**Pfropfcopolymer:**

20 Es wurden 3144 g Wasser, 387,3 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 1400 g der Pfropfgrundlage, 1906 g Vinylchlorid und 7,63 g Diallylphthalat vorgelegt und in Anlehnung an Beispiel 1 polymerisiert. Die Dispersion wurde ausgefahren. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 29,6 %, die Oberflächenspannung 51,9 mN/m, der pH-Wert 8,1. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 56 nm.

25 Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 19,2 Gew-% bestimmt.

30

**Beispiel 4:****Pfropfgrundlage:**

In einem 10-L-Rührreaktor wurden 2642 g VE-Wasser, 0,80 g Diallylphthalat, 77 g 5 Butylacrylat, 315,3 g Kaliummyristat (Konzentration 1,85 Gew-%) und 0,714 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange- sprungen war wurde mit der Dosierung von 1167 g einer 0,1 %igen wässrigen Am- moniumperoxodisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 22,55 g Dial- 10 lylphthalat, 2233 g Butylacrylat und 1009 g einer 1,85 %igen Kaliummyristatlösung in 180 min dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min gehalten und danach abgekühlt. Es wurden 7335 g der Dispersion erhalten. Der Feststoffgehalt betrug 30,9 %, die Oberflächenspannung 54,4 mN/m und der pH-Wert 8,3.

**Pfropfcopolymer:**

Es wurden 2144 g Wasser, 280 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 3021 g der Pfropfgrundlage vorgelegt und auf 68 °C aufgeheizt. Anschließend werden 117 g Vinylchlorid zugegeben und weitere 1278 g Vinylchlorid in 100 min dosiert. Für die Aktivierung wurde Wasserstoffperoxid- und Ascorbinsäurelösung verwendet. Deren 20 Dosiergeschwindigkeit wurde so angepasst, dass das Delta zwischen Innentemperatur und Mantelvorlauftemperatur ca. 10 °C betrug. Der Ansatz wurde bei einem Druckabfall von 4 bar auf Kühlung gesetzt und entspannt. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 28,8 Gew-%, die Oberflächenspannung 54,9 mN/m, der pH-Wert 7,5. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 92 nm. Der An- 25 satz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30 °C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 41,1 Gew-% bestimmt.

**Beispiel 5:**Pfropfgrundlage:

In einem 10-L-Rührreaktor wurden 1784 g VE-Wasser, 68,25 g Butylacrylat, 0,35 g

5 Allylmethacrylat, 411,8 g Kaliummyristat (Konzentration 1 Gew-%) und 0,63 g Kaliumperoxidisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange sprungen war wurde mit der Dosierung von 686 g einer 0,3 %igen wässrigen Kaliumperoxidisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 1980 g Butylacrylat, 9,94 g Allylmethacrylat und 2059 g einer 1 %igen Kaliummyristatlösung in 180 min  
10 dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min gehalten und danach abgekühlt. Es wurden 6963 g Dispersion ausgefahren mit einem Feststoffgehalt von 29,6 Gew-%, Oberflächenspannung 56,4 und pH-Wert 8,1. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 74 nm.

Pfropfcopolymer:

Der Ansatz wurde in Anlehnung an Beispiel 1 hergestellt. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 32,4 Gew-%, die Oberflächenspannung 48,8 mN/m, der pH-Wert 8,0. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 131 nm. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei  
20 30 °C im Umlufttrockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 50,0 Gew-% bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Beispiele lassen sich zu transparenten Pressplatten verarbeiten. Die Erfindungsbeispiele sind dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfgrundlage und Pfropfschale unvernetzt sind oder dass die Pfropfgrundlage unvernetzt ist und die Pfropfschale vernetzt ist oder dass bei Vernetzung der Pfropfgrundlage und der Pfropfschale oder dass nur bei Vernetzung der Pfropfgrundlage und unvernetzter Pfropfschale die mittlere Teilchengröße unter 150 nm liegt.

30

Die unten aufgeführten Vergleichsbeispiele belegen, dass Pressplatten opak sind, die aus Pfropfcopolymeren mit einer mittleren Teilchengröße größer 150 nm herge

stellt wurden, die eine vernetzte Ppropfgrundlage und Ppropfschale oder eine vernetzte Ppropfgrundlage und unvernetzte Ppropfschale aufweisen.

### **Vergleichsbeispiel 1:**

5

#### Ppropfgrundlage:

In einem 10-L-Rührreaktor wurden 1887 g VE-Wasser, 68,25 g Butylacrylat, 0,35 g Allylmethacrylat, 308,8 g Kaliummyristat (Konzentration 1 Gew-%) und 0,63 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange-10 sprungen war, wurde mit der Dosierung von 686 g einer 0,3 %igen wässrigen Kaliumperoxodisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 1980 g Butylacrylat, 9,94 g Allylmethacrylat und 2059 g einer 1 %igen Kaliummyristatlösung in 180 min dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min 15 gehalten und danach abgekühlt. Es wurden 6925 g Dispersion ausgefahren mit einem Feststoffgehalt von 29,6 Gew-%, Oberflächenspannung 52,6 und pH-Wert 8,2. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 135 nm.

#### Ppropfcopolymer:

Der Ansatz wurde in Anlehnung an Beispiel 1 hergestellt. Der Feststoffgehalt der 20 Dispersion betrug 28,3 Gew-%, die Oberflächenspannung 42,5 mN/m, der pH-Wert 8,4. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 176 nm. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30°C im Umlufttrockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der 25 Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 49,6 Gew-% bestimmt.

### **Vergleichsbeispiel 2:**

#### Ppropfgrundlage:

30 In einem 10-L-Rührreaktor wurden 1990 g VE-Wasser, 68,25 g Butylacrylat, 0,35 g Allylmethacrylat, 205,9 g Kaliummyristat (Konzentration 1 Gew-%) und 0,63 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange- sprungen war, wurde mit der Dosierung von 686 g einer 0,3 %igen wässrigen Kal-35

umperoxodisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 1980 g Butylacrylat, 9,94 g Allylmethacrylat und 2059 g einer 1 %igen Kaliummyristatlösung in 180 min dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min gehalten und danach abgekühlt. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 180 nm.

Pfropfcopolymer:

Der Ansatz wurde in Anlehnung an Beispiel 1 hergestellt. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 26,3 Gew-%, die Oberflächenspannung 40,8 mN/m, der pH-Wert 10 8,8. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 52 Gew-% bestimmt. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 224 nm.

15

**Vergleichsbeispiel 3:**

Pfropfgrundlage:

In einem 10-L-Rührreaktor wurden 2134 g VE-Wasser, 68,29 g Butylacrylat, 0,34 g 20 Allylmethacrylat, 61,76 g Kaliummyristat (Konzentration 1 Gew-%) und 0,63 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt und auf 80 °C aufgeheizt. Nachdem die Reaktion ange sprungen war, wurde mit der Dosierung von 686,3 g einer 0,3 %igen wässrigen Kaliumperoxodisulfatösung in 180 min begonnen. Parallel wurden 1980 g Butylacrylat, 9,94 g Allylmethacrylat und 2059 g einer 1 %igen Kaliummyristatlösung in 180 min 25 dosiert. Nach Dosierende wurde die Reaktor-Innentemperatur noch für 60 min gehalten und danach auf abgekühlt.

Es wurden 6998 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 29,6 Gew-%, Oberflächenspannung 47,9 mN/m und pH-Wert 8,3 erhalten. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 272 nm.

30

Pfropfcopolymer:

In einem 10-L-Druckautoklaven mit wassergekühltem Doppelmantel und Blattrührer wurden 1515 g Wasser, 387 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 3705 g der

Pfropfgrundlage, 9,33 g Diallylphthalat und 1227 g Vinylchlorid vorgelegt und auf 68 °C aufgeheizt. Bei Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde mit der Dosierung von Kaliumperoxodisulfat und Ascorbinsäure begonnen. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so angepasst, dass das Delta zwischen Innentemperatur und 5 Mantelvorlauftemperatur ca. 10 °C betrug. Der Ansatz wurde bei einem Druckabfall von 4 bar auf Kühlung gesetzt und entspannt. Die Dispersion wurde ausgefahren. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 27,1 Gew-%, die Oberflächenspannung 38,8 mN/m, der pH-Wert 8,2. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand wurde bei 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Rest- 10 feuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 56,6 Gew-% bestimmt. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 336 nm.

#### Vergleichsbeispiel 4:

15

##### Pfropfgrundlage:

Es wurde die gleiche Pfropfgrundlage wie beim Vergleichsbeispiel 3 verwendet.

##### Pfropfcopolymer:

20 Es wurden 1299 g Wasser, 332 g einer 5 %igen Kaliummyristatlösung, 3176 g der Pfropfgrundlage und 1060 g Vinylchlorid vorgelegt und in Anlehnung an Vergleichsbeispiel 3 polymerisiert. Die Dispersion wurde ausgefahren. Der Feststoffgehalt der Dispersion betrug 27,1 Gew-%, die Oberflächenspannung 37,4 mN/m, der pH-Wert 8,7. Der Ansatz wurde mit Calciumchlorid gefällt und abgenutscht. Der Rückstand 25 wurde bei 30°C im Umluft-Trockner bis auf eine Restfeuchte < 0,3 % getrocknet und mit der Retsch-Zentrifugalmühle ZM 200 feingemahlen. Der PBA-Anteil wurde durch eine Sauerstoffanalyse zu 57,2 Gew-% bestimmt. Der mittlere volumenbezogene Teilchendurchmesser beträgt 327 nm.

30 Die Pulver der Pfropfcopolymere wurden auf einer Zweirollenwalze zu Walzellen verarbeitet und verpresst. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind der Polybutylacrylat-Anteil, die Vernetzung, die Teilchengröße der Pfropfcopolymere sowie die optischen Eigenschaften (Transmission, Haze) der Pressplatten aufgeführt.

**Zur experimentellen Durchführung:****Teilchengrößenmessung:**

5 Die Teilchengrößenverteilungen wurden mit einem Microtrac Blue-Wave der S 3500-Serie von Particle-Metrix gemessen. Der zulässige Messbereich liegt zwischen 0,01 und 2000  $\mu\text{m}$ . Für die Messung wurde eine Standardprozedur für Dispersionen angelegt, in der bestimmte physikalische Eigenschaften der Dispersion hinterlegt sind. Vor der Messung werden drei Tropfen Hellmanex® der Firma Hell-  
10 manex-Analytics mit einer 3-ml-Einwegpipette zu dem vollentsalztem Wasser in die Zirkulationseinheit gegeben. Die Sauberkeit des Messsystems wird durch eine Nullmessung überprüft. Es wird solange vorsichtig Dispersion in die Probeneinheit gegeben, bis ein Loading-Factor von ca. 0,004 erreicht wird. In der Regel sind das 1 bis 2 Tropfen Dispersion. Die Messdauer beträgt 30 s. Die Auswertung der Mes-  
15 sung erfolgt automatisch. Es wird der mittlere volumenbezogene Teilchendurch-  
messer verwendet.

**Zweirollen-Walzwerk (inklusive Verarbeitungsbedingungen und Rezeptur)**

20 Zur Bestimmung mechanischer Werte und optischer Eigenschaften müssen Probe-  
körper bereitgestellt werden. Die Herstellung der Walzfelle erfolgt unter folgenden Bedingungen.

**Rezeptur (Spatelmischung)**

25 100 phr Polymer  
1,5 phr BaZn-Stabilisator (Baerostab UBZ 171)  
3,0 phr epoxydiertes Sojabohnenöl (Edenol D 81)  
0,1 phr Isotridecylstearat (Loxiol G 40)  
0,2 phr hochmolekularer Mehrkomponentenester (Loxiol G 72)  
30 0,1 phr Calciumstearat (Ceasit SW)

**Walzwerk (Schwabenthan)**

Walzenmaterial: verchromte Oberflächen

Walzendurchmesser: 150 mm

Drehzahlverhältnis: 17/21 1/min

Walzentemperatur: 140 °C

Walzzeit: 5 min

5

Ausführung:

Das Pulver-Compound wird zur Bildung einer zusammenhängenden Masse (Fell) auf die Walze gegeben. Nach Fellbildung wird das Fell 3 min "geschnitten" und "gewendet". Dann die Walzfelldicke auf 1,1 mm einstellen und das Fell noch weitere

10 2 min ohne Schneiden und Wenden auf der Walze plastifizieren. Nach vorgegebener Walzzeit wird das Walzfell abgenommen.

### Presse

15 30-t-Laborpresse (Werner & Pfleiderer URH 30)

Pressfläche: 350 x 350 mm

Pressbleche: verchromte Flächen

Pressrahmen: 220 x 220 x 1,0 mm

20 Ausführung:

Zur Herstellung der Pressplatten werden die zuvor gefertigten Walzfelle entsprechend der verwendeten Rahmengröße zugeschnitten, in den Rahmen eingelegt und zusammen mit den die Außenflächen bildenden Pressblechen in die Laborpresse eingelegt. Unter den nachfolgend genannten Bedingungen werden die Felle zu einer Pressplatte ausgeformt.

Presstemperatur: 150 °C

ND-Pressdruck: 30 bar

ND-Presszeit: 2 min

HD-Pressdruck: 200 bar

HD-Presszeit: 3 min

30 Entformtemperatur: 40 °C

Kühldruck: 200 bar

Abkühlzeit: ca. 8 min

Transmission und Haze (Großwinkel-Streuung)

Zur Beurteilung der Transparenz einer Folie werden zwei Werte herangezogen:

- Die Gesamttransmission (hier: "Transmission"), die das Verhältnis von durchgelassenem zu einfallendem Licht darstellt und von den Absorptionseigenschaften sowie von den Oberflächenbedingungen abhängig ist
- Die Großwinkelstreuung (Haze), welche ein Maß für die Trübung ist.

Messung:

10 Die Messung der Transmission sowie die Bestimmung der Großwinkelstreuung der über Walzen/Pressen erzeugten Halbzeuge erfolgt mit dem Transparenzmessgerät Haze-Guard Dual der Firma Byk-Gardner.

15 Die zu messende Probe wird senkrecht beleuchtet und das durchgelassene Licht in einer integrierenden Kugel photoelektrisch gemessen. Hierbei wird das senkrecht durchgelassene Licht zur Transmissionsbeurteilung sowie das im Winkel von 2° zur Einstrahlungssachse streuende Licht zur Beurteilung der Trübung (Haze) gemessen. Die Messungen werden nach ISO 13468 durchgeführt, dadurch ist gewährleistet, dass die Messbedingungen bei der Kalibrierung sowie bei der Messung gleich sind.

Tabelle 1: Übersicht Versuchs- und Vergleichsbeispiele und daraus hergestellte Pressplatten

Patent-Beispiele	PBA-Anteil (Gew-%)	Microtrac MV (nm)	Shore-Härte A	Shore-Härte D	Dicke Pressplatte (mm)	Transmission, %	Haze	Bemerkung
Beispiel 1	46,9	61	85	26	1,50	84	13,2	
Beispiel 2	33	58	97	46	1,68	80,7	6,92	
Beispiel 3	19,2	56	97	59	1,74	74,8	9,08	
Beispiel 4	41,1	92	90	35	1,73	83,0	11,7	
Beispiel 5	50	131	87	31	1,56	78,4	13,0	
Vergleichsbeispiel 1	49,6	176	87	32	1,57	73,0	21,9	
Vergleichsbeispiel 2	52	224	84	24	1,83	52,6	43,5	Vergleichsbeispiele TGV > 150 nm
Vergleichsbeispiel 3	56,6	336	88	31	1,59	52,4	52,7	
Vergleichsbeispiel 4	57,2	327	85	27	1,64	48,3	63,7	
Mischungsbeispiel 1	29,6		94	59	1,67	75,4	16,4	0,75 Beispiel 2 + 0,25 Beispiel 3
Mischungsbeispiel 2	40		92	38	1,49	69,9	93,2	0,75 Beispiel 1 + 0,25 Beispiel 3
Vinolit VK 710	ca. 50		85	28	1,48	78,0	65,8	
Vinolit K 707 E	ca. 50		79	25	1,81	53,9	68,8	Wettbewerbsmuster

Die Ppropfcopolymere Vinnolit VK 710 und Vinnolit K 707 E mit einem Acrylatanteil von ca. 50 Gew-% repräsentieren den Stand der Technik. Vor allem aufgrund des hohen Haze-Wertes (charaktierisiert die Großwinkel-Streuung) erscheinen die Pressplatten transluzent bis opak. Die erfindungsgemäßen Beispiele verfügen über

5 eine deutlich bessere Transparenz, die sich vor allem durch ein wesentlich geringeres Streuverhalten auszeichnet. Die Versuchs- und Vergleichsbeispiele belegen den Effekt der Teilchengröße der Ppropfcopolymere auf die Transparenz daraus hergestellter PVC-Artikel.

10 Die erfindungsgemäßen Beispiele 8 bis 12 haben eine höhere Transparenz als die analog vernetzten Vergleichsbeispiele 1 bis 3, die Teilchengrößen oberhalb 170 nm aufweisen. Bei einer Vernetzung der Ppropfgrundlage und der Ppropfschale wird die Transparenz einer daraus hergestellten Pressplatte durch Absenken der mittleren Teilchengröße unterhalb 200 nm wesentlich verbessert.

15 Mischungen, bestehend aus den erfindungsgemäßen Ppropfcopolymeren, die sich im PBA-Gehalt unterscheiden (siehe Mischungsbeispiel 1), weisen eine höhere Transparenz auf als die Vergleichsbeispiele 1 bis 4.

20 Demgegenüber sind Mischungen eines transparenten Ppropfcopolymers mit S-PVC opak. So wird zum Beispiel eine an sich transparente Pressplatte aus des Ppropfcopolymer aus Beispiel 1 opak, wenn man einen Anteil von 25 Gew-% S-PVC zum Ppropfcopolymer beimischt.

**Ansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymers durch Emulsionspolymerisation, wobei das Pfropfcopolymer eine Pfropfgrundlage und eine aufgepfropfte zumindest teilweise aus Vinylchlorid bestehende Copolymerphase enthält, umfassend die Schritte:
  - a) Herstellen einer Pfropfgrundlage durch Polymerisation von Monomeren, wobei durch Wahl der verwendeten Monomere die Glasübergangstemperatur Tg der Pfropfgrundlage eingestellt wird, und
  - b) Aufpfropfen einer Copolymerphase auf die unter a) hergestellte Pfropfgrundlage durch Emulsionspolymerisation unter Erhalt eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymer-Latexes, wobei durch Wahl der verwendeten Monomere und der gegebenenfalls verwendeten Comonomere die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepfropften Copolymerphase so eingestellt wird, dass die Glasübergangstemperatur Tg der Pfropfgrundlage niedriger ist als die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepfropften Copolymerphase, und
  - c) Isolieren des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers als Feststoff aus dem Vinylchlorid-Pfropfcopolymer-Latex,  
dadurch gekennzeichnet, dass durch Wahl der Polymerisationsbedingungen in Schritt b) die mittlere Teilchengröße des Vinylchlorid-Pfropfcopolymers auf unter 300 nm eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Glasübergangstemperatur Tg der aufgepfropften Copolymerphase im Bereich von über 20 bis 120°C und/oder die Glasübergangstemperatur Tg der Pfropfgrundlage im Bereich von -80 bis 20°C liegt.
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei in Schritt b) die Copolymerphase durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung mindestens eines Emulgators aufgepfropft wird, wobei vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-%

der Emulgatormenge bezogen auf die gesamte Emulgatormenge vorgelegt wird.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Polymerisations-  
5 temperatur bei der Herstellung der Ppropfgrundlage zwischen 20 °C und 90 °C liegt.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Polymerisations-  
10 temperatur bei der Herstellung der aufgepropften Copolymerphase zwischen 45 °C und 90 °C liegt.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Anteil der Ppropfgrundlage 5 bis 70 Gew.-% und der Anteil der aufgepropfter Copolymerphase 30 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vinylchlorid-  
15 Ppropfcopolymer, beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Ppropfgrundlage durch Copolymerisation von Vinylverbindungen hergestellt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die aufgepropfte Copolymerphase aus 60 bis 100 Gew.-% Vinylchlorid und aus 0 bis 40 Gew.-% anderen polymerisierbaren Vinylverbindungen hergestellt wird.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Ppropfgrundlage  
25 und/oder die aufgepropfte Copolymerphase vernetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei mindestens zwei verschiedene Vinylchlorid-Ppropfcopolymere unabhängig voneinander hergestellt und anschließend unter Erhalt einer Mischung gemischt werden, da-  
30 durch gekennzeichnet, dass sich die mindestens zwei verschiedenen Ppropfcopolymere durch ihre jeweilige prozentuale Gewichtsverteilung an Ppropfgrundlage und aufgepropfter Copolymerphase voneinander unterscheiden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Schritte a), b) und c) und das Mischen so durchgeführt werden, dass die Mischung enthält

5           A) ein oder mehrere Ppropfcopolymere A jeweils enthaltend 41 bis 70 Gew.-% an Ppropfgrundlage und 30 bis 59 Gew.-% an aufgeppropfter Copolymerphase, und/oder

10           B) ein oder mehrere Ppropfcopolymere B jeweils enthaltend 26 bis 40 Gew.-% an Ppropfgrundlage und 60 bis 74 Gew.-% an aufgeppropfter Copolymerphase, und/oder

15           C) ein oder mehrere Ppropfcopolymere C jeweils enthaltend 5 bis 25 Gew.-% an Ppropfgrundlage und 75 bis 95 Gew.-% an aufgeppropfter Copolymerphase,

wobei die Mischung mindestens zwei verschiedene Ppropfcopolymere enthält, die unter A) und B), unter B) und C), unter A) und C) fallen, oder mindestens drei verschiedene Ppropfcopolymere, die unter A), B) und C) fallen.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Schritte a), b) und c) und das Mischen so durchgeführt werden, dass eine Mischung erhalten wird bestehend aus

20           A) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren A in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer A enthält

25           - 30 bis 59 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgeppropften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und

30           - 41 bis 70 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

              B) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren B in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer B enthält

- 60 bis 74 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgepfpften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und

5 - 26 bis 40 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

C) ein oder mehreren Ppropfcopolymeren C in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf die Mischung, wobei jedes Ppropfcopolymer C enthält

10 - 75 bis 95 Gew.-% einer zumindest teilweise aus Vinylchlorid hergestellten aufgepfpften Copolymerphase mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von über 20 bis 120°C, und

- 5 bis 25 Gew.-% einer Ppropfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur Tg im Bereich von -80 bis 20°C, und/oder

15 D) weiteren Bestandteilen in einer Menge von 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf die Mischung,

20 wobei die Mischung mindestens 25 Gew.-% an Ppropfcopolymeren enthält, die gemeinsam mindestens zwei der Bedingungen A), B) und C) erfüllen, und der Gesamtanteil der unter A), B), C) und D) fallenden Bestandteile 100 Gew.-% ergibt.

20

13. Vinylchlorid-Ppropfcopolymer, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

25

14. Mischung enthaltend verschiedene Vinylchlorid-Ppropfcopolymere, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

15. Artikel, hergestellt unter Verwendung eines Vinylchlorid-Ppropfcopolymers nach Anspruch 13 oder unter Verwendung einer Mischung nach Anspruch 14.

30

16. Artikel nach Anspruch 15, wobei der Artikel eine Transmission von mindestens 65% und/oder einen Haze-Wert von höchstens 60 aufweist.

17. Verwendung eines Vinylchlorid-Pfropfcopolymers nach Anspruch 13 oder einer Mischung nach Anspruch 14 zur Herstellung eines Artikels, vorzugsweise zur Herstellung von Folien mittels Extrusion und/oder Kalandrierung oder zur Herstellung von Formkörpern mittels Extrusion oder Spritzguss oder anderen thermoplastischen Formgebungsverfahren.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/052656

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08F2/22 C08F265/04 C08L51/00  
ADD.

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)  
C08F C08L

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	EP 0 313 507 A2 (HOECHST AG [DE]) 26 April 1989 (1989-04-26) claims 1-7; examples 1-3 -----	1-17
X	JP 2003 253082 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 10 September 2003 (2003-09-10) paragraphs [0019], [0020] - [0022], [0059]; claims 1-6 -----	1-17
X	EP 2 067 795 A1 (FORMOSA PLASTICS CORP [TW]) 10 June 2009 (2009-06-10) paragraphs [0009], [0010], [0012]; claims 1-9; examples 5, 9 -----	1-17



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

Date of mailing of the international search report

11 October 2013

18/10/2013

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Madalinski, Maciej

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2013/052656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0313507	A2 26-04-1989	EP 0313507 A2 US 4981907 A	26-04-1989 01-01-1991
JP 2003253082	A 10-09-2003	NONE	
EP 2067795	A1 10-06-2009	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052656

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08F2/22 C08F265/04 C08L51/00  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**C08F C08L**

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	EP 0 313 507 A2 (HOECHST AG [DE]) 26. April 1989 (1989-04-26) Ansprüche 1-7; Beispiele 1-3 -----	1-17
X	JP 2003 253082 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 10. September 2003 (2003-09-10) Absätze [0019], [0020] - [0022], [0059]; Ansprüche 1-6 -----	1-17
X	EP 2 067 795 A1 (FORMOSA PLASTICS CORP [TW]) 10. Juni 2009 (2009-06-10) Absätze [0009], [0010], [0012]; Ansprüche 1-9; Beispiele 5, 9 -----	1-17



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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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

11. Oktober 2013

18/10/2013

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

Madalinski, Maciej

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0313507	A2 26-04-1989	EP 0313507 A2 US 4981907 A	26-04-1989 01-01-1991
JP 2003253082	A 10-09-2003	KEINE	
EP 2067795	A1 10-06-2009	KEINE	