

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501156

(P2005-501156A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 67/02

C08L 101/00

F I

C08L 67/02

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2003-523541 (P2003-523541)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月22日 (2002.8.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月23日 (2004.2.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/009399
 (87) 国際公開番号 W02003/018686
 (87) 国際公開日 平成15年3月6日 (2003.3.6)
 (31) 優先権主張番号 101 41 250.9
 (32) 優先日 平成13年8月23日 (2001.8.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック用可塑剤

(57) 【要約】

本発明は少なくとも1種のプラスチックA、特にポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルブチラル(PVB)又はポリスルフィド並びに、ジカルボン酸I、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール及び1,4-ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも1種のジオールII及びモノカルボン酸III、特に酢酸から製造できる少なくとも1種のポリエステルBを含有する混合物に関する。また本発明は、電気機器のためのケーシング、台所道具、コンピュータケース、配管、装置、ケーブル、ワイヤ外被、窓異形材、内装、自動車枠及び家具枠、床材における、医療物品、食物包装、シーリング、シールコンパウンド、断熱ガラスのためのシールコンパウンド、シート、屋根ふきシート、複合シート、レコード、人工皮革、玩具、包装容器、接着シート、衣類、コーティングの製造のための、又は織物用繊維及び複合安全ガラス用シートとしての本発明による混合物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のプラスチック A 及び少なくとも 1 種のポリエステル B を含有し、その際、ポリエステル B がジカルボン酸 I、及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール I I 並びにモノカルボン酸 I I I から製造できる混合物。

【請求項 2】

ジカルボン酸 I が 4 ~ 9 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸である、請求項 1 記載の混合物。

【請求項 3】

ジカルボン酸 I がアジピン酸である、請求項 1 又は 2 記載の混合物。

【請求項 4】

モノカルボン酸 I I I が酢酸である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 5】

プラスチック A がポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル及びポリスルフィドからなる群から選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 6】

エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、分枝鎖状又は非分枝鎖状の $C_{11} \sim C_{10}$ - アルコールのアルコール成分とのアクリレート及びメタクリレート、スチレン又はアクリルニトリルをベースとするホモポリマー及びコポリマーからなる群から選択される他のプラスチックが含まれている、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の混合物。

【請求項 7】

電気機器のためのケーシング、台所道具、コンピュータケース、配管、装置、ケーブル、ワイヤ外被、窓異形材、内装、自動車枠及び家具枠、床材における、医療物品、食物包装、シーリング、シールコンパウンド、断熱ガラスのためのシールコンパウンド、シート、屋根ふきシート、複合シート、レコード、人工皮革、玩具、包装容器、接着シート、衣類、コーティングの製造のための、又は織物用繊維及び複合安全ガラス用シートとしての、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の混合物の使用。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の混合物を含有する物品。

【請求項 9】

電気機器のためのケーシング、配管、装置、ケーブル、ワイヤ外被、窓異形材、床材、医療物品、玩具、食物包装、シーリング、シールコンパウンド、断熱ガラスのためのシールコンパウンド、シート、屋根敷きシート、複合シート、複合安全ガラスのためのシート、レコード、人工皮革、包装容器、接着シート、衣類、コーティング又は織物用繊維である、請求項 8 記載の物品。

【請求項 10】

ジカルボン酸 I、及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール I I 並びにモノカルボン酸 I I I から製造できるポリエステル B の、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル又はポリスルフィドのための可塑剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は少なくとも 1 種のプラスチック A、特にポリ塩化ビニル (PVC)、ポリビニルブチラール (PVB) 又はポリスルフィド並びに、ジカルボン酸 I、及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール I I 及びモノカルボン酸 I I I から製造できる少なくとも 1 種のポリエステル B を含有する混合物に関する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

DE 1 0 1 2 8 3 9 1 . 1 号から、ジカルボン酸及びアルキレングリコールモノエーテルからなるジカルボン酸ジエステルをポリビニルブチラール又はポリスルフィドのための可塑剤として使用できることは公知である。ポリ塩化ビニル又はポリビニルアセタール、特にポリビニルブチラールのための可塑剤として、例えば DE 1 0 1 1 6 8 1 2 . 8 号に記載されるようにシクロヘキサンポリカルボン酸又はその誘導体を使用される。

【 0 0 0 3 】

モノマーのシクロヘキサンポリカルボン酸エステル、フタル酸エステル及びアジピン酸エステルの他に種々のポリエステルがプラスチック用の可塑剤として使用される。

【 0 0 0 4 】

ポリエステル可塑剤は、一般に多価アルコールのポリカルボン酸によるエステル化によって製造される。場合により末端アルコール基は過剰のアルコールを使用する合成の場合にモノカルボン酸で封鎖され、もしくは末端酸基は過剰の酸を使用する合成の場合に一価アルコールで封鎖されている。

【 0 0 0 5 】

ポリエステル可塑剤は、とりわけガソリン、オイル及び脂肪に対する抽出抵抗性、可塑剤の UV 耐性及び揮発性に要求が高まる場合に、とりわけ可塑性の PVC をベースとするシート、被覆物、異形材、床材及びケーブルの製造において使用される。

【 0 0 0 6 】

GB 1 1 7 3 3 2 3 号において、末端酸基が 2 - エチルヘキサノール、イソデカノール又はイソヘキサノールで封鎖されているアジピン酸及び 1 , 3 - ブタンジオールをベースとするポリエステル可塑剤が記載されている。該ポリエステルは、PVC 用の可塑剤として好適であるべきであり、かつ特にヘキサン、ケロシン、アルカリ性溶液及び石鹼水に対する高い抽出抵抗性に優れている。

【 0 0 0 7 】

US 5 2 8 1 6 4 7 号において、アジピン酸、トリメチルペンタンジオール及びプロピレングリコールのエステル化によって製造され、かつその末端酸基が 2 - エチルヘキサノールで封鎖されているポリエステル可塑剤が記載されている。該ポリエステルは、PVC 及びゴム用の可塑剤として好適であるべきであり、かつ特にオイル及び石鹼水に対する高い抽出抵抗性に優れている。

【 0 0 0 8 】

RO 1 0 4 7 3 7 号において、末端酸基が 2 - エチルヘキサノールで封鎖されているアジピン酸及びプロピレングリコールをベースとするポリエステル可塑剤が記載されている。該ポリエステルは PVC 用の可塑剤として好適であるべきであり、かつ特に良好な貯蔵安定性に優れている。

【 0 0 0 9 】

GB 1 1 7 3 3 2 3 号、US 5 2 8 1 6 4 7 号及び RO 1 0 4 7 3 7 号に記載されるポリエステル可塑剤の欠点は、一方でプラスチック、特に PVC、PVB 及びポリスルフィドとの十分に良好な適合性を有さない、すなわち該可塑剤は使用中に大規模に浸みだし、従ってポリエステル可塑剤を使用して製造されたプラスチック物品の弾性特性の部分的な損失をもたらすことにある。他方で該可塑剤は、十分に低温弾性特性を示さないが、そのために前記可塑剤を用いて製造されたプラスチック物品の野外での使用は制限されている。

【 0 0 1 0 】

従って本発明の課題は、プラスチック、特にポリ塩化ビニル (PVC)、ポリビニルブチラール (PVB) 又はポリスルフィド並びに、それらの物理的及び物質的な特性に基づいてプラスチック中の可塑剤としての使用に好適であり、良好な適合性に優れ、かつ前記の可塑剤を用いて製造されたプラスチック物品の場合に良好な低温弾性特性をもたらす物質を含有する混合物を提供することであった。

【 0 0 1 1 】

本発明によれば前記課題は、少なくとも 1 種のプラスチック A 及び少なくとも 1 種のポリ

10

20

30

40

50

エステル B を含有し、その際、ポリエステル B がジカルボン酸 I、及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール II 及びモノカルボン酸 III から製造できる混合物によって解決される。

【0012】

ジカルボン酸 I、及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール II 及びモノカルボン酸から製造可能なポリエステル B とは、本発明の範囲においては、ジカルボン酸 I を 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール II とカップリングさせ、かつカルボン酸とカップリングされていないジオールの末端ヒドロキシル基がモノカルボン酸でエステル化されていることを意味する。

10

【0013】

この場合に、本発明によればポリエステル B の製造のために 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択されるジオール II を単独で、又は前記の 2 種以上からなる混合物を、又は 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択されるジオール II と 1 種以上の他のジオールとからなる混合物を使用してよい。

【0014】

ポリエステル B の合成のために特に好適なジカルボン酸 I は本発明によれば脂肪族ジカルボン酸、有利には 4 ~ 9 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸、例えばアジピン酸である。

20

【0015】

有利な実施形において従って、本発明はプラスチック A 及び少なくとも 1 種のポリエステル B を含有し、その際、ジカルボン酸 I が 4 ~ 9 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸、有利にはアジピン酸である混合物に関する。

【0016】

1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも 1 種のジオール II の他に本発明によるポリエステル B の合成のために好適な他のジオールは、例えば 1, 2 - エタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 3 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 4 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 3 - ヘキサジオール、1, 4 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヒドロキシピバリン酸モノネオペンチルグリコールエステル又は前記のジオールの混合物である。

30

【0017】

本発明によればモノカルボン酸 III として特に好適な酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、2 - エチルヘキサン酸、n - ヘプタン酸又は安息香酸である。本発明の範囲においてモノカルボン酸 III としては酢酸が特に有利である。

40

【0018】

本発明によるポリエステル可塑剤は、工業的に自体公知のように、ジカルボン酸 I を封鎖基としてのモノカルボン酸 III の存在下で、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオール及び場合により他のジオールからなる群からの少なくとも 1 種のジオール II によりエステル化することによって製造される。ポリエステル可塑剤の鎖長もしくは平均分子量は、モノカルボン酸 III の付加を介して調節される。

【0019】

有利な実施形において、例えばアジピン酸及び 1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び 1, 4 - ブタンジオール及び場合により他のジオールの群からの少なくと

50

も１種のジオール、酢酸並びにエステル化触媒、特にジアルキルチタン酸エステル、メタンスルホン酸又は硫酸、有利にはイソプロピルブチルチタン酸エステルを反応容器に装入し、まず１００～１４０に加熱し、かつ攪拌によって均質化する。反応混合物を次いで常圧で１６０～１９０に加熱する。水の分離をしながらのエステル化は約１５０で生じる。形成される反応水を蒸留によって塔を介して分離する。引き続き反応混合物を更に２００～２５０に加熱し、１５０ミリバール～３００ミリバールの真空を適用し、かつ窒素を導通させることによって更なる反応水を反応混合物から除去する。反応混合物を、真空下にかつ窒素の導通下に２００～２５０において、該反応混合物の酸価が＜１５ｍｇＫＯＨ／ｇの値に達するまで攪拌する。

【００２０】

10

引き続き反応混合物を、遊離のヒドロキシル基のエステル化のために、有利には第二の容器にポンプ導入し、かつ２００～２５０、１０ミリバール～１５０ミリバールの真空で、かつ高められた窒素流の導通による残留水の除去下に、該反応混合物の酸価が＜１．０ｍｇＫＯＨ／ｇに達するまで攪拌した。次いで反応生成物を、有利には更に１００～１４０で濾過する。

【００２１】

本発明によるポリエステルＢは３５～５０モル％のジカルボン酸Ⅰ、特にアジピン酸、有利には４０～４８モル％、特に有利には４２～４６モル％、５～５０モル％の、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオールからなる群からの少なくとも１種のジオールⅠⅠ、有利には１０～４９モル％、特に有利には２０～４８モル％の、かつ場合により２～３５モル％の１種以上の他のジオール、有利には１５～３０モル％、特に有利には２０～２８モル％並びに２～２０モル％のモノカルボン酸ⅠⅠⅠ、特に酢酸、有利には５～１５モル％、特に有利には６～１０モル％からなり、その際、モル％は常に１００モル％にならねばならない。

20

【００２２】

本発明によるポリエステルＢは１．００～１．３０ｇ／ｃｍ³、有利には１．１０～１．２０ｇ／ｃｍ³、特に有利には１．１２～１．１６ｇ／ｃｍ³の密度、５００～２００００ｍＰａ・ｓ、有利には１５００～１５０００ｍＰａ・ｓ、特に有利には２０００～１２０００ｍＰａ・ｓの粘度、１．４５０～１．４９０、有利には１．４５５～１．４８０、特に有利には１．４６０～１．４７５の屈折率 n_D^{20} 並びにＧＰＣによって測定された平均モル質量（数平均）５００～１５０００、有利には１０００～１００００、特に有利には２０００～８０００を有する。

30

【００２３】

本発明の範囲において、混合物中の少なくとも１種のポリエステルＢの含量は、例えばそれぞれ全ての成分の合計に対して１～５０質量％、有利には５～４０質量％、特に１０～３０質量％である。

【００２４】

本発明によるポリエステルはプラスチック用の可塑剤として好適である。該可塑剤は、プラスチック、特にＰＶＣ、ＰＶＢ及びポリスルフィドと非常に良好に適合性であり、かつ前記の可塑剤を用いて製造されたプラスチック物品においては非常に良好な低温弾性特性をもたらす。

40

【００２５】

本発明の範囲において、可塑剤とは、本発明による混合物中のプラスチック、特にポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラル又はポリスルフィドの硬度を低下させる物質を意味する。

【００２６】

プラスチック中の可塑剤の適合性は、可塑化されたプラスチックを７０の温度及び１００％の相対湿度において長時間にわたり貯蔵し、かつ可塑剤の浸みだしによる質量損失を、規定の時間間隔の後に秤量によって測定することで規定される。

【００２７】

50

本発明による混合物のために特に有利なプラスチックとして、特にポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル及びポリスルフィドが指摘される。従って本発明は有利な実施形において、少なくとも１種のプラスチックＡ及び少なくとも１種のポリエステルを含有し、その際、プラスチックＡがポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル及びポリスルフィドからなる群から選択される混合物に関する。

【００２８】

本発明は従ってジカルボン酸Ⅰ、及び１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも１種のジオールⅠⅠ並びにモノカルボン酸ⅠⅠから製造できるポリエステルＢの、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル又はポリスルフィドのための可塑剤としての使用に関する。

10

【００２９】

以下に、有利には本発明による混合物中に含まれるプラスチックＡを詳細に記載する。

【００３０】

ポリビニルアセタールはポリビニルアルコールからアルデヒドとの反応によって得られる。環式アセタール基の他にポリビニルアセタールはヒドロキシ基及びアセテート基を有してよい。ポリビニルブチラールは、例えば水中のポリビニルアルコールの溶液とブチルアルデヒド及び酸との反応によって製造される。生じるＰＶＢは前記の方法では溶液から沈殿する。

【００３１】

特にポリビニルブチラールは三段階プロセスにおいてポリビニルアルコールを介して、酢酸ビニルの製造のためにモノマーとしてアセチレン及び酢酸から出発して製造される。ビニルアルコールは遊離の化合物として不安定であり、かつ重合を生じないので、ポリ酢酸ビニルの反応はメタノールの存在下に加水分解してポリビニルアルコールにすることで実施する。ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの酸性媒体中でのアセタール化によってポリビニルブチラールが生成する。ＰＶＢ樹脂の変体は、例えば出発ポリ酢酸ビニルのモル質量の選択、ポリビニルアルコールへの加水分解度並びにアセタール化のために使用されるブチルアルデヒドの量によって達成される。それに相応してＰＶＢは酢酸ビニル、ビニルアルコール及びビニルブチラールからなるターポリマーとしても理解される。

20

【００３２】

ＰＶＢの特性は第一に遊離のヒドロキシ基の割合によって規定され、その割合はポリ酢酸ビニルのポリビニルアルコールへの加水分解度及びアセタール化で使用されるブチルアルデヒドの量によって規定される。遊離のヒドロキシ基の割合は、一般に５～５０％、有利には１０～４０％、特に有利には１５～２５％である。

30

【００３３】

環式のアセタール基、ヒドロキシ基及びアセテート基の種類及び分布に依存してＰＶＢの可塑化温度は８０～１５０、特に９０～１４０である。

【００３４】

ポリビニルブチラールは、特にシートの製造のために使用される。ＰＶＢシートは、一般に０．１～２ｍｍ、特に０．４～１．５ｍｍの厚さを有する。

【００３５】

ポリスルフィドとは、本発明の範囲においてはチオエーテル基を有するポリマーを意味する。ポリスルフィドは、直鎖状又は分枝鎖状に構成されていても、又は架橋されていてもよい。チオエーテル基の他に本発明により使用されるポリスルフィドは、更に他の官能基を主鎖又は側鎖中に有してよい。本発明の範囲において、本発明による混合物は２種以上の種々のポリスルフィドを含んでよい。

40

【００３６】

本発明による混合物中に含まれるポリスルフィドはチオエーテル基の他に更に他の官能基、特にエーテル基、芳香族基又はウレタン基を有してよい。本発明により使用されるポリスルフィドは、有利にはポリマーのアルキルチオエーテルであり、その際、本発明の範囲においてアルキル基は直鎖状又は分枝鎖状であってもよい。

50

【0037】

ポリスルフィドは、特にアルカリ金属ポリスルフィド、例えばナトリウムペントスルフィドと、アルキルハロゲン化物、例えば1, 2 - ジクロロエタン及びビス(2 - クロロエトキシ)メタンとの重縮合によって製造される。またトリハロゲン化物、例えば1, 2, 3 - トリクロロプロパンを架橋のために添加してもよい。

【0038】

ポリスルフィドの特性は、特にアルキル基の種類、硫黄含量及びモル質量並びにポリスルフィドの架橋密度に依存する。

【0039】

有利には本発明による混合物中に含まれるポリスルフィドのモル質量は1000 ~ 8000 g / モルの範囲内である。架橋密度はポリスルフィドの硬度に影響を及ぼし、その際、架橋は、例えば硫黄架橋を介して末端メルカプト基の反応によって行われる。本発明によれば架橋密度は0.01 ~ 10モル%、有利には0.02 ~ 5モル%、特に0.05 ~ 2モル%である。

【0040】

本発明の範囲において、本発明による混合物中に含まれるポリスルフィドは、-50 ~ 125、特に-35 ~ 100の範囲で温度安定性である。

【0041】

ポリスルフィドは、例えばシールコンパウンド、特に断熱ガラスのためのシールコンパウンドの製造のために使用される。

【0042】

ポリ塩化ビニルは塩化ビニルの単独重合によって得られる。本発明により使用されるポリ塩化ビニル(PVC)は、例えば懸濁重合、ミクロ懸濁重合、乳化重合又は塊状重合によって製造できる。塩化ビニルの重合によるPVCの製造並びに可塑化されたPVCの製造及び組成は、例えば"Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band2/1:Polyvinylchlorid", 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, Muenchenに記載されている。

【0043】

可塑剤の含量に依存して、可塑剤及びポリ塩化ビニルを含有する混合物では、ハードPVC(<0.1%の可塑剤)及びソフトPVC(>0.1%の可塑剤)の間で異なる。

【0044】

PVCのモル質量を特徴付け、かつDIN53726により規定されるK値は、本発明により使用されるPVCに関しては57 ~ 90、有利には61 ~ 85、特に64 ~ 75である。

【0045】

本発明の範囲において、混合物中のポリビニルアセタール、特にPVB、PVCもしくはポリスルフィドの含量は、それぞれ全ての成分の合計に対して20 ~ 99質量%、有利には45 ~ 95質量%、特に有利には50 ~ 90質量%、特に55 ~ 85質量%である。

【0046】

本発明による混合物は、少なくとも1種のプラスチックA及び少なくとも1種のポリエステルBの他に更に別の適当な添加剤を含有してよい。

【0047】

例えば安定剤、滑沢剤、充填剤、顔料、難燃剤、光安定剤、発泡剤、ポリマー加工助剤、耐衝撃性改良剤、蛍光増白剤、静電防止剤又は生体安定剤を含有してよい。

【0048】

以下に幾つかの適当な添加剤を詳細に記載する。しかしながら挙げられる例は本発明を制限するものでなく、単に説明を意図するものである。含量に対する全ての表示は、それぞれ全ての成分の合計に対する質量%の表示である。

【0049】

安定剤は、特にPVCの加工の間及び/又は後に生じる塩酸を中和する。

【0050】

10

20

30

40

50

安定剤としては、固体形及び液体形における全ての慣用のPVC安定剤、例えば慣用のCa/Zn安定剤、Ba/Zn安定剤、Pb安定剤又はSn安定剤又は酸を結合する層状ケイ酸塩、例えばハイドロタルサイトが該当する。

【0051】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.05～7%、有利には0.1～5%、特に有利には0.2～4%、特に0.5～3%の安定剤の含量を有してよい。

【0052】

滑沢剤はプラスチック粒子の間で作用すべきであり、かつ混合、可塑化及び成形における摩擦力を減らすべきである。

10

【0053】

滑沢剤としては、本発明による混合物は、プラスチックの加工のために慣用の全ての滑沢剤を含有してよい。例えば、炭化水素、例えばオイル、パラフィン及びPEワックス、6～20個のC原子を有する脂肪アルコール、ケトン、カルボン酸、例えば脂肪酸及びモンタン酸、酸化されたPEワックス、カルボン酸の金属塩、カルボン酸アミド並びにカルボン酸エステルと、例えばアルコールのエタノール、脂肪アルコール、グリセリン、エタノジオール、ペンタエリトリット及び酸成分としての長鎖カルボン酸を有するカルボン酸エステルが該当する。

【0054】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.01～10%、有利には0.05～5%、特に有利には0.1～3%、特に0.2～2%の滑沢剤の含量を有してよい。

20

【0055】

充填剤は、とりわけ可塑化されたプラスチック、特にPVC、PVB又はポリスルフィドの圧縮強度、引張強度及び曲げ強度並びに硬度及び耐熱性により影響を及ぼす。

【0056】

本発明の範囲において、該混合物は充填剤、例えばカーボンブラック及び別の無機充填剤、例えば天然の炭酸カルシウム、例えば白亜、石灰岩及び大理石、合成炭酸カルシウム、ドロマイト、ケイ酸塩、シリカ、砂、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、例えばカオリン、雲母及び長石を含有してよい。有利には充填剤として炭酸カルシウム、白亜、ドロマイト、カオリン、ケイ酸塩、タルク又はカーボンブラックを使用する。

30

【0057】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.01～80%、有利には0.1～60%、特に有利には0.5～50%、特に1～40%の充填剤の含量を有してよい。

【0058】

本発明による混合物はまた、得られた生成物を種々の使用可能性に適合させるために顔料を含有してもよい。

【0059】

本発明の範囲において、無機顔料も有機顔料もいずれも使用してよい。無機顔料として、例えばカドミウム顔料、例えばCdS、コバルト顔料、例えばCoO/A12O3及びクロム顔料、例えばCr2O3を使用してよい。無機顔料としては、例えばモノアゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾメチン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料及びアニリン顔料が該当する。

40

【0060】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.01～10%、有利には0.05～5%、特に有利には0.1～3%、特に0.5～2%の顔料の含量を有してよい。

【0061】

可燃性を低下させ、かつ燃焼時の発煙性を低減させるために、本発明による混合物は難燃

50

剤を含有してもよい。

【0062】

難燃剤として、例えば三酸化アンチモン、リン酸エステル、クロロパラフィン、水酸化アルミニウム、ホウ素化合物、三酸化モリブデン、フェロセン、炭酸カルシウム又は炭酸マグネシウムを使用してよい。

【0063】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.01～10%、有利には0.1～8%、特に有利には0.2～5%、特に0.5～3%の難燃剤の含量を有してよい。

【0064】

本発明による混合物から製造される物品を光の影響による表面領域の損傷から保護するために、該混合物は光安定剤を含有してもよい。

【0065】

該光安定剤は、本発明の範囲においては、例えばヒドロキシベンゾフェノン又はヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールを使用してよい。

【0066】

本発明による混合物は、それぞれ全ての成分の合計に対して0.01～7%、有利には0.1～5%、特に有利には0.2～4%、特に0.5～3%の光安定剤の含量を有してよい。

【0067】

本発明の範囲において、本発明による混合物は、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、分枝鎖状又は非分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ -アルコール、スチレン又はアクリルニトリルのアルコール成分とのアクリレート及びメタクリレートをベースとするホモポリマー及びコポリマーからなる群から選択される他のプラスチックを有していてもよい。

【0068】

例えば $C_4 \sim C_8$ -アルコール、特にブタノール、ヘキサノール、オクタノール及び2-エチルヘキサノールの群からの同一又は異なるアルコール基を有するポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、メチルメタクリレート-ブチルアクリレートコポリマー、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレートコポリマー、エチレン-ビニルアセテートコポリマー、塩素化されたポリエチレン、ニトリルゴム、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー、スチレン-アクリルニトリルコポリマー、アクリルニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンエラストマー及びメチルメタクリレート-スチレン-ブタジエンコポリマーが挙げられる。

【0069】

ポリビニルブチラール又はポリスルフィドを含有する本発明による混合物は、添加剤として、特にガラスに対する接着挙動に関する調節剤、例えばナトリウム塩、特に酢酸ナトリウム及びナトリウムレクチンを含有してよい。特定の支持体への接着の改善のために、特に少なくとも1種のポリスルフィドを含有する混合物は添加剤としてフェノール樹脂、エポキシ及びメルカプト官能化されたシラン又はエポキシ樹脂を含有してよい。

【0070】

ポリスルフィドを含有する本発明による混合物は、例えば硬化剤、例えば二酸化鉛、カルシウムペルオキシド、亜鉛ペルオキシド又は二酸化マンガン含有してよい。

【0071】

本発明による混合物は、特に成分、すなわちプラスチックA及びポリエステルBの高い適合性に基づいて、可塑化されたプラスチック物品の製造のために好適である。

【0072】

本発明は、少なくとも1種のプラスチックA、特にポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルブチラール(PVB)又はポリスルフィド、及びジカルボン酸I、及び1,2-プロパ

10

20

30

40

50

ンジオール、１，３－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも１種のポリエステルＢ並びにモノカルボン酸ⅠⅠⅠから製造される少なくとも１種のポリエステルＢを含有する混合物の、電気機器のためのケーシング、例えば台所道具及びコンピュータケース、配管、装置、ケーブル、ワイヤ外被、窓異形材、内装自動車枠及び家具枠、床材、医療物品、食物包装、シーリング、シールコンパウンド、耐熱ガラスのためのシールコンパウンド、シート、レコード、屋根ふきシート、複合シート、複合安全ガラス用シート、特に自動車分野及び建築分野のための複合安全ガラス用シート、レコード、人工皮革、玩具、包装容器、接着シート、衣類、コーティングにおける、織物用繊維としての、使用に関する。

【００７３】

更に本発明は少なくとも１種のプラスチックＡ、特にポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリビニルブチラル（ＰＶＢ）又はポリスルフィド並びに、ジカルボン酸Ⅰ、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール及び１，４－ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも１種のジオールⅠⅠ及びモノカルボン酸ⅠⅠⅠから製造できる少なくとも１種のポリエステルＢを含有する混合物を含有する物品に関する。本発明による対象は、例えば電気機器のためのケーシング、配管、装置、ケーブル、ワイヤ外被、窓異形材、床材、医療物品、玩具、食物包装、シーリング、シールコンパウンド、断熱ガラスのためのシールコンパウンド、屋根ふきシート、複合シート、複合安全ガラスのためのシート、特に自動車分野及び建築分野のためのシート、レコード、人工皮革、包装容器、接着シート、衣類、コーティング又は織物用繊維であってよい。

10

20

【００７４】

本発明による混合物を用いて製造されるＰＶＢ物品、特にＰＶＢシートは、高い硬度、非常に良好な伸縮性並びにガラス表面への優れた接着性に秀でている。それにより、該混合物は良好な透過性及び耐光性並びに非常に良好なガラス接着性を有する非常に可撓性のシートの製造を可能にし、これは、特に複合安全ガラスの製造のためのシートとして使用するために重要である。

【００７５】

ＰＶＢシートの硬度及び伸縮性は、特にショアＡ硬度及びＤ硬度（ＤＩＮ ５３５０５により測定される）、破断点引張応力（ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ５２７、パート１及び３により測定される）、破断点歪み（ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ５２７、パート１及び３により測定される）及び１００％歪みでの張力（ＤＩＮ ＥＮ ＩＳＯ ５２７、パート１及び３）によって規定される。

30

【００７６】

例えば本発明による混合物を用いて製造されたポリスルフィドシールコンパウンドは、高い弾性及び低い通気性の他に、特に良好な耐候性、耐化学薬品性、特に耐膨張性及び良好な耐候性に優れている。

【００７７】

可塑化されたプラスチックの低温弾性特性の特徴付けは、有利には低温亀裂温度及び捻り剛性を用いて行われる。低温亀裂温度とは、可塑化されたプラスチックが低温での機械的負荷により確認できる損傷を示し始める温度を意味する。冷間破断温度の測定は、ＤＩＮ ５３３７２によって行われる。

40

【００７８】

捻り剛性とは、可塑化されたプラスチックが規定の応力を使用した場合に規定の角度だけ捻れうる温度を意味する。捻り剛性の測定はＤＩＮ ５３４４７に従って行われる。

【国際公開パンフレット】

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018686 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C08L 27/06,
29/14, 81/04 // (C08L 27/06, 67:02) (C08L 29/14, 67:02)
(C08L 81/04, 67:02)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09399

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2002 (22.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 250/9 23. August 2001 (23.08.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GI,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASE AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREITSCHIEDL,
Boris [DE/DU]; Trüfelsing 61a, 67117 Limburgerhof
(DU). SCHÄFER, Thomas [DE/DE]; Lameyrstr. 22,
68165 Mannheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geisler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(54) Title: PLASTICIZER FOR PLASTICS

(54) Bezeichnung: WEICHMACHER FÜR KUNSTSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a mixture comprising at least one plastic material (A), more particularly polyvinyl chloride (PVC), polyvinyl butyral (PVB) or a polysulfide and at least one polyester (B) that can be produced from dicarboxylic acid I, at least one diol II selected from the group consisting of 1,2-propenediol, 1,3-butanediol and 1,4-butanediol and one monocarboxylic acid III, more particularly acetic acid. The invention also relates to the use of the inventive mixtures in housings for electric appliances, kitchen appliances, computer housings, pipelines, apparatus, cables, cable jackets, window profiles, in interior finishings, in the manufacture of vehicles and furniture, in floor coverings, for the production of medical articles, food packaging, seals, sealing materials, sealing materials for insulating glass, foils, roofing foils, composite foils, records, imitation leather, toys, packing containers, adhesive tape foils, garments, coatings, as fibers for fabric and as foils for composite safety glass.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch umfassend mindestens einen Kunststoff A, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und mindestens einen Polyester B, der herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III, insbesondere Essigsäure, sowie die Verwendung der erfindungsgemässen Gemische in Gehäusen für Elektrogeräte, Küchengeräten, Computergehäusen, in Rohrleitungen, Apparaten, Kabeln, Draht-Ummantelungen, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelbau, in Bodenbelägen, zur Herstellung von medizinischen Artikeln, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Dichtungsmassen, Dichtungsmassen für Isolierglas, Folien, Dachbelagsfolien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbältern, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, als Fasern für Gewebe und als Folien für Verbundsicherheitsglas.

WO 03/018686 A2

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 1 -

Weichmacher für Kunststoffe

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch umfassend mindestens einen Kunststoff A, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und mindestens einen Polyester B, der herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III.

10

Aus der DE 10128391.1 ist bekannt, dass Dicarbonsäurediester aus einer Dicarbonsäure und einem Alkylenglykolmonoether als Weichmacher für Polyvinylbutyral oder ein Polysulfid eingesetzt werden können. Als Weichmacher für Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyral, werden, wie beispielsweise in der DE 10116812.8 beschrieben, auch Cyclohexanpolycarbonsäuren oder Derivate davon eingesetzt.

20

Neben monomeren Cyclohexanpolycarbonsäureestern, Phthalsäure- und Adipinsäureestern finden ebenfalls verschiedene Polyester als Weichmacher für Kunststoffe Verwendung. Polyester-Weichmacher werden im allgemeinen hergestellt durch Veresterung von mehrwertigen Alkoholen mit einer Polycarbonsäure. Optional können endständige Alkoholgruppen bei Synthesen mit Alkoholüberschuss mit Monocarbonsäuren bzw. endständige Säuregruppen bei Synthesen mit Säureüberschuss mit einwertigen Alkoholen abgeschlossen werden.

25

Polyester-Weichmacher werden vor allem bei der Herstellung von Folien, Beschichtungen, Profilen, Bodenbelägen und Kabeln auf Weich-PVC-Basis eingesetzt, wenn erhöhte Anforderungen an die Extraktionsbeständigkeit, vor allem gegenüber Benzin, Ölen und Fetten, die UV-Beständigkeit und die Flüchtigkeit des Weichmachers gestellt werden.

30

In GB 1 173 323 werden Polyester-Weichmacher auf Basis von Adipinsäure und 1,3-Butandiol beschrieben, deren endständige Säuregruppen mit 2-Ethylhexanol, Isodecanol oder Isohexanol abgeschlossen sind. Die Polyester sollen als Weichmacher für PVC geeignet sein und sich insbesondere durch eine hohe Extraktionsbeständigkeit gegenüber Hexan, Kerosin, alkalischen Lösungen und Seifenwasser auszeichnen.

35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 2 -

In US 5 281 647 werden Polyester-Weichmacher beschrieben, die durch Veresterung von Adipinsäure, Trimethylpentandiol und Propylenglykol hergestellt werden und deren endständige Säuregruppen mit 2-Ethylhexanol abgeschlossen sind. Die Polyester sollen als Weichmacher für PVC und Kautschuk geeignet sein und sich durch eine hohe Extraktionsbeständigkeit gegenüber Ölen und Seifenwasser auszeichnen.

In RO 104 737 werden Polyester-Weichmacher auf Basis von Adipinsäure und Propylenglykol beschrieben, deren endständige Säuregruppen mit 2-Ethylhexanol abgeschlossen sind. Die Polyester sollen als Weichmacher für PVC geeignet sein und sich insbesondere durch eine gute Lagerstabilität auszeichnen.

Die Nachteile der in GB 1 173 323, US 5 281 647 und RO 104 737 beschriebenen Polyester-Weichmacher bestehen darin, dass sie zum einen keine ausreichend gute Verträglichkeit mit Kunststoffen, insbesondere mit PVC, PVB und Polysulfid, besitzen, d. h. sie schwitzen in erheblichem Umfang während des Gebrauchs aus und führen somit zu einem partiellen Verlust der elastischen Eigenschaften der unter Verwendung der Polyester-Weichmacher hergestellten Kunststoffartikel. Zum anderen zeigen sie keine ausreichenden kälteelastischen Eigenschaften, weshalb der Einsatz der mit diesen Weichmachern hergestellten Kunststoffartikel im Außenbereich limitiert ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die primäre Aufgabe zugrunde, Gemische umfassend einen Kunststoff, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und Substanzen bereitzustellen, die aufgrund ihrer physikalischen und stofflichen Eigenschaften für eine Verwendung als Weichmacher in Kunststoffen geeignet sind, und sich durch gute Verträglichkeit auszeichnen und bei den mit diesen Weichmachern hergestellten Kunststoffartikeln zu guten kälteelastischen Eigenschaften führen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Gemische umfassend mindestens einen Kunststoff A und mindestens einen Polyester B, wobei der Polyester B herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III.

Unter einem Polyester B, der herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 3 -

Butandiol und einer Monocarbonsäure III, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere verstanden, dass eine Dicarbonsäure I durch Esterbildung mit mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol verknüpft wird, und dass die nicht mit der Dicarbonsäure verknüpften endständigen Hydroxylgruppen des Diols mit einer Monocarbonsäure verestert sind.

Dabei kann erfindungsgemäß für die Herstellung des Polyesters B ein Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol alleine oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon oder ein Gemisch aus einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol mit einem oder mehreren weiteren Diolen eingesetzt werden.

Besonders geeignete Dicarbonsäuren I zum Aufbau des Polyesters B sind erfindungsgemäß aliphatische Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 9 C-Atomen, beispielsweise Adipinsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher Gemische umfassend mindestens einen Kunststoff A und mindestens einen Polyester B, wobei die Dicarbonsäure I eine aliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 9 C-Atomen, bevorzugt Adipinsäure, ist.

Weitere Dirole, die neben dem mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol zum Aufbau des erfindungsgemäßen Polyesters B geeignet sind, sind beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 2-Methyl-1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,2-Hexandiol, 1,3-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Hydroxypivalinsäuremononeopentylglykol-ester oder Gemische dieser Dirole.

Erfindungsgemäß als Monocarbonsäure III besonders geeignete Säuren sind beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, n-Heptansäure oder Benzoesäure. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt ist als Monocarbonsäure III Essigsäure.

Die erfindungsgemäßen Polyester-Weichmacher werden in technisch an sich bekannter Weise durch Veresterung der Dicarbonsäure I mit mindestens einem Diol II aus der Gruppe

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 4 -

bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und gegebenenfalls weiteren Diolen in Gegenwart von einer Monocarbonsäure III als Abschlußgruppen hergestellt. Die Kettenlänge bzw. das mittlere Molgewicht der Polyester-Weichmacher wird über die Zugabe an Monocarbonsäure III gesteuert.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden beispielsweise Adipinsäure und mindestens ein Diol aus der Gruppe 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und gegebenenfalls weitere Diole, Essigsäure sowie Veresterungskatalysatoren, beispielsweise Dialkyltitanate, Methansulfonsäure oder Schwefelsäure, bevorzugt Isopropylbutyltitanat, in einem
10 Reaktionskessel vorgelegt, zunächst auf 100 °C bis 140 °C erwärmt und mittels Röhren homogenisiert. Das Reaktionsgemisch wird dann bei Normaldruck auf 160 °C bis 190 °C erwärmt. Die Veresterung unter Wasserabspaltung setzt bei ca. 150 °C ein. Das gebildete Reaktionswasser wird destillativ über eine Kollonne abgetrennt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weiter auf 200 °C bis 250 °C erwärmt, ein Vakuum von 150 mbar bis 300
15 mbar angelegt und mittels Durchleiten von Stickstoff weiteres Reaktionswasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Reaktionsgemisch wird so lange unter Vakuum und Durchleiten von Stickstoff bei 200 °C bis 250 °C gerührt, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches einen Wert von < 15 mg KOH/g erreicht hat.
- 20 Anschließend wird das Reaktionsgemisch zur Veresterung der freien Hydroxylgruppen bevorzugt in einen zweiten Kessel gepumpt und so lange bei 200 °C bis 250 °C, einem Vakuum von 10 mbar bis 150 mbar und unter Entfernung von Restwasser mittels Durchleiten eines erhöhten Stickstoffstroms gerührt, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches einen Wert von < 1,0 mg KOH/g erreicht hat. Danach wird das Reaktionsprodukt vorzugsweise noch bei
25 100 °C bis 140 °C filtriert.

- Die erfindungsgemäßen Polyester B bestehen aus 35 bis 50 mol-% Dicarbonsäure I, insbesondere Adipinsäure, bevorzugt 40 bis 48 mol-%, besonders bevorzugt 42 bis 46 mol-%, 5 bis 50 mol-% mindestens eines Diols II aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol, bevorzugt 10 bis 49 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis
30 48 mol-%, und ggf. 2 bis 35 mol-% eines oder mehrerer weiterer Diole, bevorzugt 15 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 28 mol-%, sowie 2 bis 20 mol-% Monocarbonsäure III, insbesondere Essigsäure, bevorzugt 5 bis 15 mol-%, besonders bevorzugt 6 bis 10 mol-%, wobei die Summe der mol-% immer 100 mol-% ergeben muss.
- 35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 5 -

Die erfindungsgemäßen Polyester B besitzen eine Dichte von 1,00 bis 1,30 g/cm³, bevorzugt von 1,10 bis 1,20 g/cm³, besonders bevorzugt von 1,12 bis 1,16 g/cm³, eine Viskosität von 500 bis 20000 mPa*s, bevorzugt von 1500 bis 15000 mPa*s, besonders bevorzugt von 2000 bis 12000 mPa*s, einen Brechungsindex n_D²⁰ von 1,450 bis 1,490, 5 bevorzugt von 1,455 bis 1,480, besonders bevorzugt von 1,460 bis 1,475, und eine mittlere Molmasse (Zahlenmittel), bestimmt mittels GPC, von 500 bis 15000, bevorzugt von 1000 bis 10000, besonders bevorzugt von 2000 bis 8000.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt der Gehalt an mindestens einem Polyester B der Gemische beispielsweise bei 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere bei 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Die erfindungsgemäßen Polyester eignen sich als Weichmacher für Kunststoffe. Sie sind mit Kunststoffen, insbesondere mit PVC, PVB und Polysulfid, sehr gut verträglich und 15 bewirken bei den mit diesen Weichmachern hergestellten Kunststoffartikeln sehr gute kälteelastische Eigenschaften.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Weichmacher eine Substanz verstanden, die die Härte eines Kunststoffs, insbesondere von Polyvinylchlorid, 20 Polyvinylbutyral oder eines Polysulfids, im erfindungsgemäßen Gemisch herabsetzt.

Die Verträglichkeit eines Weichmachers in einem Kunststoff wird bestimmt, indem der weichgemachte Kunststoff bei einer Temperatur von 70 °C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit über einen längeren Zeitraum gelagert und der Gewichtsverlust infolge 25 Ausschwitzens des Weichmachers nach bestimmten Zeitintervallen durch Auswiegen ermittelt wird.

Als besonders vorteilhafte Kunststoffe für die erfindungsgemäßen Gemische haben sich insbesondere Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid und Polysulfide erwiesen. Daher betrifft 30 die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform Gemische umfassend mindestens einen Kunststoff A und mindestens einen Polyester B, wobei der Kunststoff A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid und Polysulfid.

35 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung eines Polyesters B, herstellbar aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 6 -

bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III als Weichmacher für Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid oder Polysulfid.

- 5 Im folgenden sollen die bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthaltenen Kunststoffe A näher beschrieben werden.

- 10 Polyvinylacetale werden aus Polyvinylalkohol durch Umsatz mit Aldehyden erhalten. Neben cyclischen Acetalgruppen können die Polyvinylacetale auch Hydroxy- und Acetatgruppen aufweisen. Polyvinylbutyral wird beispielsweise durch Umsetzung einer Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser mit Butyraldehyd und Säure hergestellt. Das entstehende PVB fällt bei diesem Verfahren aus der Lösung aus.

- 15 Insbesondere wird Polyvinylbutyral in einem dreistufigen Prozeß über Polyvinylalkohol, ausgehend von Acetylen und Essigsäure für die Herstellung von Vinylacetat als Monomer hergestellt. Da Vinylalkohol als freie Verbindung unbeständig ist und nicht zur Polymerisation zur Verfügung steht, erfolgt eine Umsetzung des Polyvinylacetats durch Hydrolyse in Gegenwart von Methanol zu Polyvinylalkohol. Durch Acetalisierung des Polyvinylalkohols mit Butyraldehyd in saurem Medium entsteht Polyvinylbutyral. Varianten des PVB-Harzes werden beispielsweise durch die Wahl des Molekulargewichts vom Ausgangs-Polyvinylacetat, durch den Grad der Hydrolyse zu Polyvinylalkohol und durch die Menge des für die Acetalisierung eingesetzten Butyraldehyds erzielt. Dementsprechend kann PVB auch als ein Terpolymere aus Vinylacetat, Vinylalkohol und Vinylbutyral aufgefaßt werden.

- 25 Die Eigenschaften von PVB werden in erster Linie durch den Anteil an freien Hydroxylgruppen bestimmt, der durch den Grad der Hydrolyse des Polyvinylacetats zu Polyvinylalkohol und durch die Menge des bei der Acetalisierung eingesetzten Butyraldehyds bestimmt wird. Der Anteil an freien Hydroxylgruppen beträgt im Allgemeinen 5 bis 50%, bevorzugt 10 bis 40% und besonders bevorzugt 15 bis 25%.

- 30 In Abhängigkeit von der Art und der Verteilung der cyclischen Acetalgruppen, der Hydroxy- und Acetatgruppen liegt die Erweichungstemperatur des PVB bei 80 bis 150°C, insbesondere bei 90 bis 140°C.

- 35 Polyvinylbutyral wird insbesondere zur Herstellung von Folien eingesetzt. PVB-Folien haben typischerweise eine Dicke von 0,1 bis 2 mm, insbesondere von 0,4 bis 1,5 mm.

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 7 -

Unter einem Polysulfid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Polymer verstanden, das Thioether-Gruppen aufweist. Die Polysulfide können linear oder verzweigt aufgebaut sein oder auch vernetzt sein. Neben den Thioether-Gruppen können die erfindungsgemäß eingesetzten Polysulfide auch noch weitere funktionelle Gruppen in der Haupt- oder in Seitenketten aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Gemische auch zwei oder mehr verschiedene Polysulfide umfassen.

Die in den erfindungsgemäßen Gemischen enthaltenen Polysulfide können neben Thioether-Gruppen auch noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Ether-Gruppen, aromatische Gruppen oder auch Urethan-Gruppen, aufweisen. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polysulfide sind bevorzugt polymere Alkylthioether, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können.

Polysulfide werden insbesondere durch Polykondensation von Alkalipolysulfiden, beispielsweise Natriumpentasulfid, mit Alkyldihalogeniden, wie zum Beispiel 1,2-Dichlorethan und Bis(2-chlorethoxy)methan, hergestellt. Es können auch Trihalogenide, wie beispielsweise 1,2,3-Trichlorpropan, zur Vernetzung zugesetzt werden.

Die Eigenschaften der Polysulfide sind insbesondere von der Art des Alkylrests, dem Schwefelgehalt und der Molmasse, sowie der Vernetzungsdichte des Polysulfids abhängig. Vorzugsweise liegen die Molmassen der in den erfindungsgemäßen Gemischen enthaltenen Polysulfide im Bereich von 1000 bis 8000 g/mol. Die Vernetzungsdichte beeinflusst die Härte der Polysulfide, wobei die Vernetzung beispielsweise über Schwefelbrücken durch Reaktion terminaler Mercapto-Gruppen erfolgt. Erfindungsgemäß liegt die Vernetzungsdichte im Bereich von 0,01 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 5 mol-%, insbesondere 0,05 bis 2 mol-%.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die in den erfindungsgemäßen Gemischen enthaltenen Polysulfide temperaturbeständig in einem Bereich von -50 bis 125°C, insbesondere von -35 bis 100°C.

Polysulfide werden beispielsweise zur Herstellung von Dichtungsmassen, insbesondere Dichtungsmassen für Isolierglas, eingesetzt.

35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 8 -

Polyvinylchlorid wird durch Homopolymerisation von Vinylchlorid erhalten. Das erfindungsgemäß verwendete Polyvinylchlorid (PVC) kann beispielsweise durch Suspensionspolymerisation, Mikrosuspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Massenpolymerisation hergestellt werden. Die Herstellung von PVC durch Polymerisation von Vinylchlorid sowie Herstellung und Zusammensetzung von weichgemachtem PVC sind
5 beispielsweise beschrieben in "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1: Polyvinylchlorid", 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München.

Abhängig vom Gehalt an Weichmachern wird bei Gemischen, enthaltend einen Weichmacher und Polyvinylchlorid, zwischen Hart-PVC (<0,1% Weichmacher) und Weich-PVC (>0,1%
10 Weichmacher) unterschieden.

Der K-Wert, der die Molmasse des PVC charakterisiert und nach DIN 53726 bestimmt wird, liegt für das erfindungsgemäß verwendete PVC zwischen 57 und 90, bevorzugt zwischen 61
15 und 85, insbesondere zwischen 64 und 75.

Im Rahmen der Erfindung liegt der Gehalt der Gemische an Polyvinylacetal, insbesondere an PVB, an PVC bzw. an einem Polysulfid bei 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 50 bis 90 Gew.-% und insbesondere bei 55 bis 85 Gew.-%, jeweils
20 bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Die erfindungsgemäßen Gemische können neben mindestens einem Kunststoff A und mindestens einem Polyester B auch noch andere geeignete Zusatzstoffe enthalten. Beispielsweise können Stabilisatoren, Gleitmittel, Füllstoffe, Pigmente, Flamminhibitoren,
25 Lichtstabilisatoren, Treibmittel, polymere Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähverbesserer, optische Aufheller, Antistatika oder Biostabilisatoren enthalten sein.

Im Folgenden werden einige geeignete Zusatzstoffe näher beschrieben. Die aufgeführten Beispiele stellen jedoch keine Einschränkung der erfindungsgemäßen Gemische dar, sondern dienen lediglich der Erläuterung. Alle Angaben zum Gehalt sind Gew.-%-Angaben, jeweils
30 bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Stabilisatoren neutralisieren insbesondere die während und/oder nach der Verarbeitung von PVC abgespaltene Salzsäure.
35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 9 -

Als Stabilisatoren kommen alle üblichen PVC-Stabilisatoren in fester und flüssiger Form in Betracht, beispielsweise übliche Ca/Zn-, Ba/Zn-, Pb- oder Sn-Stabilisatoren sowie auch säurebindende Schichtsilikate wie Hydrotalcit.

- 5 Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Stabilisatoren von 0,05 bis 7%, bevorzugt 0,1 bis 5%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 4% und insbesondere von 0,5 bis 3% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

- 10 Gleitmittel sollen zwischen den Kunststoff-Partikeln wirksam werden und Reibungskräfte beim Mischen, Plastifizieren und Verformen entgegenwirken.

- Als Gleitmittel können die erfindungsgemäßen Gemische alle für die Verarbeitung von Kunststoffen üblichen Gleitmittel enthalten. Beispielsweise kommen in Betracht Kohlenwasserstoffe, wie Öle, Paraffine und PE-Wachse, Fettalkohole mit 6 bis 20 C-Atomen, 15 Ketone, Carbonsäuren, wie Fettsäuren und Monansäure, oxidiertes PE-Wachs, Metallsalze von Carbonsäuren, Carbonsäureamide sowie Carbonsäureester, beispielsweise mit den Alkoholen Ethanol, Fettalkoholen, Glycerin, Ethandiol, Pentacrythrit und langkettige Carbonsäuren als Säurekomponente.

- 20 Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Gleitmittel von 0,01 bis 10%, bevorzugt 0,05 bis 5%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3% und insbesondere von 0,2 bis 2% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

- 25 Füllstoffe beeinflussen vor allem die Druck-, Zug- und Biegefestigkeit sowie die Härte und Wärmeformbeständigkeit von weichgemachtem Kunststoff, insbesondere PVC, PVB oder Polysulfiden, in positiver Weise.

- Im Rahmen der Erfindung können die Gemische auch Füllstoffe wie beispielsweise Ruß und andere anorganische Füllstoffe, wie natürliche Calciumcarbonate, beispielsweise Kreide, 30 Kalkstein und Marmor, synthetische Calciumcarbonate, Dolomit, Silikate, Kieselsäure, Sand, Diatomeerde, Aluminiumsilikate, wie Kaolin, Glimmer und Feldspat enthalten. Vorzugsweise werden als Füllstoffe Calciumcarbonate, Kreide, Dolomit, Kaolin, Silikate, Talkum oder Ruß eingesetzt.

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 10 -

Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Füllstoffen von 0,01 bis 80%, bevorzugt 0,1 bis 60%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 50% und insbesondere von 1 bis 40% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Gemische können auch Pigmente enthalten, um das erhaltene Produkt an unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten anzupassen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können sowohl anorganische Pigmente als auch organische Pigmente eingesetzt werden. Als anorganische Pigmente können beispielsweise
10 Cadmium-Pigmente, wie CdS, Kobalt-Pigmente, wie CoO/Al₂O₃, und Chrom-Pigmente, beispielsweise Cr₂O₃, verwendet werden. Als organische Pigmente kommen beispielsweise Monoazopigmente, kondensierte Azopigmente, Azomethinpigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridone, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente und Anilinpigmente in Betracht.

- 15 Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Pigmenten von 0,01 bis 10%, bevorzugt 0,05 bis 5%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3% und insbesondere von 0,5 bis 2% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

Um die Entflammbarkeit zu vermindern und die Rauchentwicklung beim Verbrennen zu verringern, können die erfindungsgemäßen Gemische auch Flamminhibitoren enthalten.

Als Flamminhibitoren können beispielsweise Antimontrioxid, Phosphatester, Chlorparaffin, Aluminiumhydroxid, Borverbindungen, Molybdäntrioxid, Ferrocen, Calciumcarbonat oder
25 Magnesiumcarbonat verwendet werden.

- Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Flamminhibitoren von 0,01 bis 10%, bevorzugt 0,1 bis 8%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 5% und insbesondere von 0,5 bis 3% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

- 30 Um aus dem erfindungsgemäßen Gemisch hergestellte Artikel vor einer Schädigung im Oberflächenbereich durch den Einfluß von Licht zu schützen, können die Gemische auch Lichtstabilisatoren enthalten.

Es können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise Hydroxybenzophenone oder Hydroxyphenylbenzotriazole eingesetzt werden.
35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 11 -

Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt an Lichtstabilisatoren von 0,01 bis 7%, bevorzugt 0,1 bis 5%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 4% und insbesondere von 0,5 bis 3% aufweisen, jeweils bezogen auf die Summe aller Komponenten.

- 5 Im Rahmen der Erfindung können die erfindungsgemäßen Gemische auch weitere Kunststoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homo- und Copolymeren auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylchlorid, Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten und Methacrylaten mit Alkoholkomponenten von verzweigten oder unverzweigten C1 bis C10-Alkoholen, Styrol oder Acrylnitril enthalten.

10

Zu nennen sind beispielsweise Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkoholresten aus der Gruppe der C4 bis C8-Alkohole, besonders des Butanols, Hexanols, Octanols und 2-Ethylhexanols, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Rubber, Styrol-Butadien-Elastomere und Methylmethacrylat-Styrol-Butadien-Copolymere.

15

- 20 Die erfindungsgemäßen Gemische umfassend Polyvinylbutyral oder Polysulfide können als Zusatzstoffe insbesondere auch Regulatoren für das Adhäsionsverhalten gegenüber Glas, wie beispielsweise Natrium-Salze, insbesondere Natriumacetat und Natriumlecithin, enthalten. Zur Verbesserung der Adhäsion an speziellen Substraten können insbesondere die erfindungsgemäßen Gemische umfassend mindestens ein Polysulfid als Zusatzstoffe
25 auch Phenolharze, Epoxy- und Mercapto-funktionalisierte Silane oder Epoxy-Harze enthalten.

30

Die erfindungsgemäßen Gemische umfassend Polysulfide können beispielsweise auch Härtungsmittel wie Bleidioxid, Calciumperoxid, Zinkperoxid oder Mangandioxid enthalten.

Die erfindungsgemäßen Gemische eignen sich insbesondere auf Grund der hohen Verträglichkeit der Komponenten, das heißt des Kunststoffes A und des Polyesters B, für die Herstellung von weich gemachten Kunststoff-Artikeln.

35

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 12 -

- Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Gemischs umfassend mindestens einen Kunststoff A, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und mindestens einen Polyester B, herstellbar aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III, in Gehäusen für Elektrogeräte, wie beispielsweise Küchengeräte und Computergehäuse, Rohrleitungen, Apparaten, Kabeln, Draht-Ummantelungen, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelbau, in Bodenbelägen, medizinischen Artikeln, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Dichtungsmassen, Dichtungsmassen für Isolierglas, Folien, Dachbelagsfolien, Verbundfolien, Folien für Verbundsicherheitsglas, insbesondere für den Fahrzeug-Bereich und den Architektur-Sektor, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbehältern, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, als Fasern für Gewebe.
- 15 Außerdem betrifft die Erfindung auch Gegenstände, die ein Gemisch umfassend mindestens einen Kunststoff A, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und mindestens einen Polyester B, herstellbar aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III, enthalten. Ein erfindungsgemäßer Gegenstand kann beispielsweise ein Gehäuse für Elektrogeräte, eine Rohrleitung, eine Vorrichtung, ein Kabel, eine Draht-Ummantelung, ein Fensterprofil, ein Bodenbelag, ein medizinischer Artikel, ein Spielzeug, eine Lebensmittelverpackung, eine Dichtung, eine Dichtungsmasse, eine Dichtungsmasse für Isolierglas, eine Folie, eine Dachbelagsfolie, eine Verbundfolie, eine Folie für Verbundsicherheitsglas, insbesondere für den Fahrzeug-Bereich und den Architektur-Sektor, eine Schallplatte, Kunstleder, ein Verpackungsbehälter, eine Klebebandfolie, Bekleidung, eine Beschichtung oder eine Faser für Gewebe sein.
- 20 Mit den erfindungsgemäßen Gemischen hergestellte PVB-Artikel, insbesondere PVB-Folien, zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit, sehr gute Dehnbarkeit und hervorragende Haftung an Glasoberflächen aus. Dadurch ermöglichen sie die Herstellung von sehr flexiblen Folien mit guter Transparenz und Lichtbeständigkeit und sehr guter Glashaftung, was insbesondere für die Verwendung als Folien zur Herstellung von Verbundsicherheitsglas wichtig ist.
- 35 Die Festigkeit und Dehnbarkeit von PVB-Folien wird insbesondere durch die Shore-Härte A und D (Bestimmung nach DIN 53505), die Bruchspannung (Bestimmung nach DIN EN ISO

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 13 -

- 527, Teil 1 und 3), die Bruchdehnung (Bestimmung nach DIN EN ISO 527, Teil 1 und 3) und die Spannung bei 100% Dehnung (Bestimmung nach DIN EN ISO 527, Teil 1 und 3) bestimmt.
- 5 Beispielsweise mit den erfindungsgemäßen Gemischen hergestellte Polysulfid-Dichtungsmassen zeichnen sich neben hoher Elastizität und geringer Gasdurchlässigkeit insbesondere durch eine gute Witterungsbeständigkeit, gute Chemikalienresistenz, insbesondere Quellbeständigkeit, und gute Alterungsbeständigkeit aus.
- 10 Die Charakterisierung der kälteelastischen Eigenschaften von weichgemachten Kunststoffen erfolgt vorzugsweise mit Hilfe der Kältebruchtemperatur und der Torsionssteifheit. Unter der Kältebruchtemperatur versteht man die Temperatur, bei der ein weichgemachter Kunststoff in der Kälte bei mechanischer Belastung erste optisch sichtbare Beschädigungen aufweist. Die Bestimmung der Kältebruchtemperatur erfolgt nach DIN
- 15 53372. Unter der Torsionssteifheit versteht man die Temperatur, bei der ein weichgemachter Kunststoff bei Anwendung einer definierten Kraft um einen bestimmten Winkel verdreht werden kann. Die Bestimmung der Torsionssteifheit erfolgt nach DIN 53447.

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 14 -

Patentansprüche

1. Gemisch umfassend mindestens einen Kunststoff A und mindestens einen Polyester
5 B, wobei der Polyester B herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens
einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-
Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure I eine
10 aliphatische Dicarbonsäure mit 4 bis 9 C-Atomen ist.
3. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Dicarbonsäure I Adipinsäure ist.
- 15 4. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Monocarbonsäure III Essigsäure ist.
5. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der
Kunststoff A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral,
20 Polyvinylchlorid und Polysulfid.
6. Gemisch nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
weitere Kunststoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homo- und
Copolymeren auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylchlorid,
25 Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten und Methacrylaten
mit Alkoholkomponenten von verzweigten oder unverzweigten C1 bis C10-
Alkoholen, Styrol oder Acrylnitril enthalten sind.
7. Verwendung eines Gemischs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Gehäusen für
30 Elektrogeräte, Küchengeräten, Computergehäusen, in Rohrleitungen, Apparaten,
Kabeln, Draht-Ummantelungen, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug-
und Möbelbau, in Bodenbelägen, zur Herstellung von medizinischen Artikeln,
Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Dichtungsmassen, Dichtungsmassen für
35 Isolierglas, Folien, Dachbelagsfolien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder,
Spielzeug, Verpackungsbehältern, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen,
als Fasern für Gewebe und als Folien für Verbundsicherheitsglas.

WO 03/018686

PCT/EP02/09399

- 15 -

8. Gegenstand enthaltend ein Gemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Gegenstand nach Anspruch 8, wobei der Gegenstand ein Gehäuse für Elektrogeräte,
5 eine Rohrleitung, eine Vorrichtung, ein Kabel, eine Draht-Ummantelung, ein
Fensterprofil, ein Bodenbelag, ein medizinischer Artikel, ein Spielzeug, eine
Lebensmittelverpackung, eine Dichtung, eine Dichtungsmasse, eine
Dichtungsmasse für Isolierglas, eine Folie, eine Dachbelagsfolie, eine
10 Verbundfolie, eine Folie für Verbundsicherheitsglas, eine Schallplatte, Kunstleder,
ein Verpackungsbehälter, eine Klebebandfolie, Bekleidung, eine Beschichtung oder
eine Faser für Gewebe ist.
10. Verwendung eines Polyesters B, herstellbar aus einer Dicarbonsäure I, mindestens
einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-
15 Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III als Weichmacher für
Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid oder Polysulfid.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(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
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018686 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08L 101/00,
67/02, C08K 5/11 // (C08L 101/00, 67/02)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09399

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2002 (22.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 41 250-9 23. August 2001 (23.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREITSCHIEDL,
Boris [DE/DE]; Trilsberg 61a, 67117 Limburgerhof
(DE). SCHAFFER, Thomas [DE/DE]; Lameyste. 22,
68165 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isonbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Hauss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AF, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 18. Dezember 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMERIC PLASTICIZER FOR POLYVINYL CHLORIDE, POLYVINYL BUTYRAL OR POLYSULFIDE

(54) Bezeichnung: POLYESTER WEICHMACHER FÜR POLYVINYLCHLORID, POLYVINYL BUTYRAL ODER POLYSULFID

(57) Abstract: The invention relates to a mixture comprising at least one plastic material (A), more particularly polyvinyl chloride (PVC), polyvinyl butyral (PVB) or a polysulfide and at least one polyester (B) that can be produced from dicarboxylic acid I, at least one diol II selected from the group consisting of 1,2-propanediol, 1,3-butanediol and 1,4-butanediol and one monocarboxylic acid III, more particularly acetic acid. The invention also relates to the use of the inventive mixtures in housings for electric appliances, kitchen appliances, computer housings, pipelines, apparatuses, cables, cable jackets, window profiles, in interior finishings, in the manufacture of vehicles and furniture, in floor coverings, for the production of medical articles, food packagings, seals, sealing materials, sealing materials for insulating glass, foils, roofing foils, composite foils, records, imitation leather, toys, packing containers, adhesive tape foils, garments, coatings, as fibers for fabric and as foils for composite safety glass.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch umfassend mindestens einen Kunststoff A, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylbutyral (PVB) oder ein Polysulfid, und mindestens einen Polyester B, der herstellbar ist aus einer Dicarbonsäure I, mindestens einem Diol II ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol und einer Monocarbonsäure III, insbesondere Essigsäure, sowie die Verwendung der erfindungsgemässen Gemische in Gehäusen für Elektrogeräte, Küchengeräte, Computergehäusen, in Rohrleitungen, Apparaten, Kabeln, Draht-Ummantelungen, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und Möbelaufbau, in Bodenbelägen, zur Herstellung von medizinischen Artikeln, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Dichtungsmassen, Dichtungsmassen für Isolierglas, Folien, Dachbelagsfolien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbhüllern, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, als Fasern für Gewebe und als Folien für Verbundsicherheitsglas.

WO 03/018686 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/EP 02/09399
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L101/00 C08L67/02 C08K5/11 //(C08L101/00,67:02)		
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) IPC 7 C08L C08K		
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 practical, search terms used) EPO-internal, MPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 737 929 A (GEN ANILINE & FILM CORP) 5 October 1955 (1955-10-05) the whole document	1-5,7-10
X	US 2 838 428 A (BOHRER GEORGE J) 10 June 1958 (1958-06-10) the whole document	1-3,5, 7-10
X	DE 16 45 554 A (UNILEVER EMERY) 16 July 1970 (1970-07-16) examples 8,15,18	1,5,7-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 after 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 June 2003		Date of mailing of the international search report 09/07/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schueler, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/JP 02/09399

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 737929	A	05-10-1955	US	2815354 A	03-12-1957
			FR	1078377 A	17-11-1954
US 2838428	A	10-06-1958	US	2617779 A	11-11-1952
			FR	61261 E	25-04-1955
			FR	1031569 A	24-06-1953
			GB	698618 A	21-10-1953
			GB	677369 A	13-08-1952
DE 1645554	A	16-07-1970	US	3331802 A	18-07-1967
			DE	1645554 A1	16-07-1970
			FR	1451571 A	07-01-1966
			GB	1115205 A	29-05-1968
			NL	6509619 A	25-01-1966

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internat. ss Aktenzeichen PCT/kr 02/09399
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L101/00 C08L67/02 C08K5/11 //(C08L101/00,67:02)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08L C08K		
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	GB 737 929 A (GEN ANILINE & FILM CORP) 5. Oktober 1955 (1955-10-05) das ganze Dokument	1-5,7-10
X	US 2 838 428 A (BOHRER GEORGE J) 10. Juni 1958 (1958-06-10) das ganze Dokument	1-3,5, 7-10
X	DE 16 45 554 A (UNILEVER EMERY) 16. Juli 1970 (1970-07-16) Beispiele 8,15,18	1,5,7-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *I* 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 ** Systemische 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 ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *A* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Juni 2003		Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts 09/07/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/Lr 02/09399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 737929 A	05-10-1955	US 2815354 A FR 1078377 A	03-12-1957 17-11-1954
US 2838428 A	10-06-1958	US 2617779 A FR 61261 E FR 1031569 A GB 698618 A GB 677369 A	11-11-1952 25-04-1955 24-06-1953 21-10-1953 13-08-1952
DE 1645554 A	16-07-1970	US 3331802 A DE 1645554 A1 FR 1451571 A GB 1115205 A NL 6509619 A	18-07-1967 16-07-1970 07-01-1966 29-05-1968 25-01-1966

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ボリス プライツァイデル

ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ トリフェルスリング 6 1 アー

(72)発明者 トーマス シェーファー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ラメイシュトラッセ 2 2

F ターム(参考) 4J002 AC03Y BB02Y BB11Y BC02Y BD03W BD03Y BE02W BF02Y BG07Y BG10Y
CF03X CN02W FD02X GC00 GG01 GG02 GJ02 GK00 GL00 GM00
GN00 GQ01