



(10) **DE 10 2010 061 867 A1 2012.05.24**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 061 867.5**

(22) Anmeldetag: **24.11.2010**

(43) Offenlegungstag: **24.05.2012**

(51) Int Cl.: **C08K 5/12 (2006.01)**

C08L 27/04 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 27/08 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

D06N 7/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Oxeno GmbH, 45772, Marl, DE

(72) Erfinder:

Becker, Hinnerk Gordon, Dr., 45257, Essen, DE;
Grass, Michael, Dr., 45721, Haltern am See, DE;
Huber, Andre, 45772, Marl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Di(isononyl)cyclohexansäureester (DINCH) in verschäumbaren PVC-Formulierungen**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine schäubare Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind geschäumte Formkörper und die Verwendung der schäubaren Zusammensetzung für Fußbodenbeläge, Tapeten oder Kunstleder.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine schäumbare Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl (meth)acrylat und Copolymeren davon, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher.

[0002] Polyvinylchlorid (PVC) ist eines der wirtschaftlich bedeutendsten Polymere und wird sowohl als Hart-PVC wie auch als Weich-PVC in vielfältigen Anwendungen eingesetzt. Wichtige Anwendungsbereiche sind beispielsweise Kabelummantelungen, Fußbodenbeläge, Tapeten sowie Rahmen für Kunststofffenster. Zur Erhöhung der Elastizität werden dem PVC Weichmacher zugesetzt. Zu diesen üblichen Weichmachern gehören beispielsweise Phthalsäureester wie Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP).

[0003] In vielen PVC-Artikeln ist es üblich, durch Aufbringen von Schaumschichten das Gewicht der Produkte und somit auch die Kosten auf Grund des geringeren Materialeinsatzes zu reduzieren. Für den Anwender kann ein geschäumtes Produkt, beispielsweise bei Fußbodenbelägen, den Vorteil einer besseren Trittschalldämmung mit sich bringen. Die Güte der Verschäumung ist innerhalb der Formulierung von vielen Komponenten abhängig, neben Art und Menge des Schaumbildners spielen auch der verwendete PVC-Typ und der Weichmacher eine wichtige Rolle. So ist bekannt, dass besonders dann eine gute Verschäumung erreicht werden kann, wenn gut gelierende Weichmacher (sog. Schnellgelierer) wie BBP (Benzyl-butyl-phthalat) zumindest anteilig in der Rezeptur verwendet werden. In vielen Fällen ist jedoch die alleinige Verwendung von DINP auch aus Kostengründen etabliert.

[0004] Im Zusammenhang mit der Diskussion um ortho-Phthalate im Kinderspielzeug sind verschiedene gesetzliche Maßnahmen zur Regulierung dieser Stoffgruppe erlassen worden, und eine weitere Verschärfung ist prinzipiell nicht auszuschließen. Somit arbeitet die Industrie intensiv an der Entwicklung neuer ortho-Phthalat freier Weichmacher, die toxikologisch unbedenklich sind und auch in ihren technischen Eigenschaften den Phthalaten ebenbürtig sind. So sind in neuerer Zeit Terephthalsäureester wie beispielsweise Di-2-ethylhexylterephthalat (DEHT) oder Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester (DINCH) als mögliche Alternativen diskutiert worden.

[0005] Die EP 1 505 104 beschreibt eine schäumbare Zusammensetzung, die als Weichmacher Benzoësäureisononylester enthält. Die Verwendung von Benzoësäureisononylestern als Weichmacher hat jedoch den erheblichen Nachteil, dass Benzoësäureisononylester sehr flüchtig sind und daher während der Verarbeitung und auch mit zunehmender Lager- und Benutzungszeit aus dem Polymer entweichen. Dies liefert insbesondere bei Anwendungen beispielsweise in Innenräumen erhebliche Probleme. Es werden daher im Stand der Technik die Benzoësäureisononylester häufig als Weichmacherbeimischungen mit üblichen anderen Weichmachern verwendet wie beispielsweise Phthalsäureestern. Benzoësäureisononylester werden weiterhin auch als Schnellgelierer verwendet. Weiterhin würde die Verwendung von Schnellgelierern wie BBP oder auch Benzoësäureisononylester einen zu starken Anstieg der Viskosität des entsprechenden Plastisol mit der Zeit verursachen.

[0006] Als weitere Weichmacher sind im Stand der Technik auch Terephthalsäuralkylester für den Einsatz in PVC bekannt. So beschreibt die EP 1 808 457 A1 den Einsatz von Terephthalsäuredialkylestern, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Alkylreste eine längste Kohlenstoffkette von zumindest vier Kohlenstoffatomen aufweisen und eine Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen pro Alkylrest von fünf aufweisen. Es wird angegeben, dass Terephthalsäureester mit vier bis fünf C-Atomen in der längsten Kohlenstoffkette des Alkohols als schnellgelierende Weichmacher für PVC gut geeignet sind. Es wird auch beschrieben, dass dies insbesondere überraschend war, da vorher im Stand der Technik solche Terephthalsäureester mit PVC als unverträglich angesehen wurden. Die Druckschrift gibt weiterhin an, dass die Terephthalsäuredialkyl-ester auch in chemisch oder mechanisch geschäumten Schichten oder in Kompaktschichten bzw. Grundierungen eingesetzt werden können. Aber auch diese Weichmacher sind als relativ flüchtige Schnellgelierer zu klassifizieren, so dass die o. g. Probleme prinzipiell weiter bestehen.

[0007] Die WO 2006/136471 A1 beschreibt Gemische von Diisononylestern der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Gemische von Diisononylestern der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure zeichnen sich durch einen bestimmten durchschnittlichen Verzweigungsgrad der Isononylreste aus, der im Bereich von 1,2 bis 2,0 liegt. Die Verbindungen werden als Weichmacher für PVC eingesetzt.

[0008] Weiterhin werden in der WO 03/029339 zahlreiche anwendungstechnischen Untersuchungen an Cyclohexandicarbonsäureestern, darunter auch DINCH, vorgestellt.

[0009] In der WO 2009/085453 wird dargelegt, dass DINCH deutlich schlechtere Geliereigenschaften aufweist als beispielsweise DINP, und dass zur Kompensation Schnellgelierer eingesetzt werden müssen.

[0010] Keine der vorgenannten Dokumente weist Daten über das Verhalten von DINCH in geschäumten Rezepturen auf.

[0011] Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich das deutlich schlechtere Glierverhalten von DINCH im Vergleich zu DINP negativ auf die Verschäumbarkeit, d. h. die prozentuale Aufschäumung pro Zeiteinheit bei gegebener Temperatur auswirken wird. Dies ist auch aus einer Aussage in dem bekannten Fachbuch „Handbook of Vinyl Formulating“, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), S. 384, zu schließen, dass nämlich („...with slower fusing plasticizers..., it may be necessary to... run at higher oven temperatures“) schlechter gelierende Weichmacher für Verschäumungen höhere Temperaturen benötigen. Höhere Temperaturen allerdings sind für den Verarbeiter nachteilig, da zum einen die Energiekosten steigen und zum anderen das Produkt durch thermisches Altern verfärbt wird.

[0012] Somit besteht die Aufgabe der Erfindung darin, solche Weichmacher zu identifizieren, die auch ohne die Verwendung von Schnellglierern Verschäumungseigenschaften zeigen, die denen des DINP ebenbürtig sind und die daher die oben genannten Schwierigkeiten des schnelleren Viskositätsanstiegs der entsprechenden Plastisole mit der Zeit (Lagerstabilität) und die deutlich höhere Flüchtigkeit nicht mehr zeigt. Gleichermaßen sollten auch diese Plastisole gut verarbeitbar sein, d. h. eine Viskosität zeigen, die nicht oberhalb der des Marktstandards DINP liegt, weil sonst wieder durch vermehrte Zugabe von Verdünnern die Viskosität des Plastisols eingestellt und danach der Verdünner bei der Verarbeitung wieder thermisch ausgetrieben werden müsste.

[0013] Diese technische Aufgabe wird gelöst durch eine schäumbare Zusammensetzung enthaltend ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher.

[0014] Völlig überraschend wurde gefunden, dass Zusammensetzungen, die Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester (DINCH) und einen Schaumbildner oder einen Schaumstabilisator enthalten, zur Herstellung von Schäumen oder geschäumten Schichten geeignet sind, die gegenüber entsprechenden DINP haltigen Zusammensetzungen bei gleicher Temperatur und Verweilzeit deutlich stärkeres Expansionsverhalten zeigen, obwohl die Gliergeschwindigkeit herabgesetzt ist. Hierdurch ist es möglich, entweder die Verarbeitungstemperatur abzusenken oder bei der gleichen Temperatur die Verweilzeit abzusenken, was zu einem höheren und somit für den Verarbeiter vorteilhaften Produktausstoß pro Zeiteinheit führt. Dies ist insofern überraschend, als dies im Widerspruch zur gängigen Lehrbuchmeinung (z. B. „Handbook of Vinyl Formulating“, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), Seite 384), dass besser gelierende Weichmacher auch zu höheren Expansionsraten bei der Verschäumung führen, steht.

[0015] Weiterhin führt die erfindungsgemäße Zusammensetzung zu einer geringeren Plastisolviskosität, insbesondere im technisch wichtigen Bereich höherer Schergeschwindigkeiten. Dies hat beispielsweise zur Folge, dass auch bei Zusatz von festen Additiven die Viskosität immer noch in Bereichen liegt, in denen die schäumbaren Zusammensetzungen verarbeitet werden können, ohne zusätzliche teure viskositätsverändernde Substanzen hinzufügen zu müssen. Beispielsweise können bei der Plastisolverarbeitung, z. B. bei der Herstellung von Wandtapeten, Fußbodenbelägen und Kunstleder, die entsprechenden Maschinen beim Aufstreichen der Massen deutlich schneller laufen und damit die Produktivität erhöht werden.

[0016] Ein weiterer Vorteil ist es, dass die schäumbaren Zusammensetzungen bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden können und daher auch einen deutlich geringeren Gelbwert zeigen. Auch bei gleicher Verarbeitungstemperatur ist der Gelbwert der entsprechenden Schaumfolien aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geringer als der einer entsprechenden DINP-Rezeptur.

[0017] Weiterhin ist festzustellen, dass die Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester gemäß der Erfindung deutlich weniger flüchtig sind als Benzoësäureisononylester, die im Stand der Technik in schäumbaren Zusammensetzungen verwendet werden. Durch die Möglichkeit des Verzichts auf flüchtige Schnellglierer

wird auch der Einsatz für Anwendungen in Innenräumen erleichtert, da die Weichmacher aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weniger flüchtig sind und weniger stark aus dem Kunststoff entweichen.

[0018] Mindestens ein Polymer, das in der schäumbaren Zusammensetzung enthalten ist, ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, Polyalkyl(meth)acrylat (PAMA) und Polyvinylbutyrat (PVB).

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenechlorid, Vinylbutyrat, Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat sein.

[0020] In bevorzugter Weise ist die Menge an Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäure-ester in der schäumbaren Zusammensetzung 5 bis 150 Massenteile, bevorzugt 10 bis 100 Massenteile, besonders bevorzugt 10 bis 80 Massenteile und ganz besonders bevorzugt 15 bis 90 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer.

[0021] In der schäumbaren Zusammensetzung können gegebenenfalls weitere zusätzliche Weichmacher, ausgenommen Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester, enthalten sein.

[0022] Grundsätzlich kann die schäumbare Zusammensetzung chemisch oder mechanisch aufgeschäumt werden. Hierbei wird unter einem chemischen Aufschäumen verstanden, dass die schäumbare Zusammensetzung einen Schaumbildner enthält, der durch thermischen Zerfall bei höherer Temperatur gasförmige Komponenten bildet, die dann das Aufschäumen bewirken.

[0023] Es ist daher weiterhin bevorzugt, dass die schäumbare Zusammensetzung gemäß der Erfindung einen Schaumbildner enthält. Dieser Schaumbildner kann eine Gasblasen entwickelnde Verbindung, die optional einen Kicker enthält, sein. Als solche Kicker werden Metallverbindungen bezeichnet, die den thermischen Zerfall der Gasblasen entwickelnden Komponente katalysieren und dazu führen, dass der Schaumbildner unter Gasentwicklung zerfällt und die schäumbare Zusammensetzung aufgeschäumt wird. Schaumbildner werden auch als Treibmittel bezeichnet. Als Gasblasen entwickelnde Komponente wird vorzugsweise eine Verbindung verwendet, die unter Wärmeeinfluss in gasförmige Bestandteile zerfällt und damit ein Aufblähen der Zusammensetzung bewirkt. Ein typischer Vertreter solcher Verbindungen ist z. B. Azodicarbonamid, welches beim thermischen Zerfall überwiegend N₂ und CO freisetzt. Die Zerfallstemperatur des Treibmittels kann durch den Kicker verringert werden.

[0024] Ein weiteres einsetzbares Treibmittel ist p,p'-Oxybis(benzolsulfonhydrazid), auch OSH genannt. Dieses zeichnet sich durch eine im Vergleich zu Azodicarbonamid niedrigere Zersetzungstemperatur aus. Weitere Informationen zu Treibmitteln können dem „Handbook of Vinyl Formulating“, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), Seiten 379 ff entnommen werden. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Treibmittel um Azodicarbonamid.

[0025] Im Gegensatz zum chemischen Aufschäumen wird beim mechanischen Aufschäumen der Schaum dadurch hergestellt, dass ein Gas, bevorzugt Luft, durch starkes Rühren, ähnlich dem Herstellen von Schlagsahne, in die Zusammensetzung eingetragen wird (sog. Schlagschaum). Der Schaum wird dann beispielsweise auf einen Träger aufgetragen und hernach durch die hohe Verarbeitungstemperatur fixiert. Um den Zerfall der Schaumblasen mit der Zeit zu verhindern, werden bevorzugt in mechanischen Schäumen Schaumstabilisatoren eingesetzt. Als Schaumstabilisatoren können handelsübliche Schaumstabilisatoren in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein. Solche Schaumstabilisatoren können z. B. auf Silikon oder Seife basieren und werden z. B. unter den Markennamen BYK (Fa. Byk-Chemie) angeboten. Diese werden in Mengen von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer eingesetzt. Weitere Details zu einsetzbaren Schaumstabilisatoren (z. B. Calciumdodecylbenzolsulfonat) werden beispielsweise in der DE 10026234 C1 genannt.

[0026] Grundsätzlich kann es sich bei den erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen beispielsweise um Plastisole handeln, die durch Mischen von Emulsions- oder Mikrosuspensions-PVC mit flüssigen Komponenten wie Weichmachern hergestellt werden können.

[0027] Es ist weiterhin bevorzugt, dass die schäumbare Zusammensetzung ein Emulsions-PVC enthält. Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße schäumbare Zusammensetzung ein Emulsions-PVC auf, das ein Molekulargewicht angegeben als K-Wert (Fikentscher Konstante) von 60 bis 95 und besonders bevorzugt von 65 bis 90 aufweist.

[0028] Die schäumbare Zusammensetzung kann weiterhin bevorzugt zusätzliche Additive enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Viskositätsregulierer, (weitere) Schaumstabilisatoren, Flammenschutzmittel, Haftvermittler und Gleitmittel.

[0029] Die Thermostabilisatoren neutralisieren u. a. während und/oder nach der Verarbeitung des PVCs abgespaltene Salzsäure und verhindern einen thermischen Abbau des Polymeren. Als Thermostabilisatoren kommen alle üblichen PVC-Stabilisatoren in fester und flüssiger Form in Betracht, beispielsweise auf Basis von Ca/Zn, Ba/Zn, Pb, Sn oder organischer Verbindungen (OBS), sowie auch säurebindende Schichtsilikate wie Hydrotalcit. Die erfindungsgemäßen Gemische können einen Gehalt von 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1,5 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteile Polymer an Thermostabilisatoren aufweisen.

[0030] Als Pigmente können im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl anorganische als auch organische Pigmente eingesetzt werden. Der Gehalt an Pigmenten liegt zwischen 0,01 bis 10 Massen-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Massen-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Massen-% pro 100 Massenteile Polymer. Beispiele für anorganische Pigmente sind CdS, CoO/Al₂O₃, Cr₂O₃. Bekannte organische Pigmente sind beispielsweise Azofarbstoffe, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente sowie Anilinpigmente.

[0031] Als viskositätssenkende Reagenzien können aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe aber auch Carbonsäurederivate wie beispielsweise das als TXIB (Fa. Eastman) bekannte 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrat eingesetzt werden. Letzteres lässt sich auch auf Grund ähnlicher Eigenviskosität sehr leicht durch Benzoesäureisonylester substituieren. Bedingt durch die niedrige Viskosität von Plastisolien auf Basis der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist der Verbrauch an viskositätssenkenden Reagenzien eher gering. Viskositätssenkende Reagenzien werden in Anteilen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 15 Massenteilen pro 100 Massenteile Polymer zugegeben. Spezielle, die Viskosität absenkende Additive werden beispielsweise unter dem Handelsnamen Viskobyk (Fa. Byk-Chemie) angeboten.

[0032] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der schäumbaren Zusammensetzung für Fußbodenbeläge, Tapeten oder Kunstleder. Darüber hinaus ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Fußbodenbelag enthaltend die schäumbare erfindungsgemäße Zusammensetzung, eine Wandtapete enthaltend die schäumbare erfindungsgemäße Zusammensetzung oder Kunstleder enthaltend die schäumbare erfindungsgemäße Zusammensetzung.

[0033] Die Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester werden beispielsweise hergestellt gemäß der Beschreibung in der WO 2006/136471 A1. Die Herstellung dieser Ester kann durch Umesterung von Estern der 1,2-Cyclohexandicarbonsäure mit einem Gemisch isomerer primärer Nonanole erfolgen. Bevorzugt kann der Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbon-säureester auch durch Veresterung von 1,2-cyclohexandicarbonsäure oder des entsprechenden Anhydrids mit einem Gemisch primärer Nonanole hergestellt werden. Ebenso bevorzugt kann auch eine Reaktionssequenz, die eine Diels-Alder-Reaktion von Butadien und Maleinsäureanhydrid enthält, zur Herstellung des Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbon-säureester genutzt werden, wie beispielsweise in WO02/066412 beschrieben. Besonders bevorzugt können die Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester auch durch Kernhydrierung der entsprechenden Diisononylphtalate erzeugt werden.

[0034] Am Markt erhältlich sind beispielsweise zur Herstellung der Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester besonders geeignete Nonanolgemische der Firma Evonik Oxeno. Weiterhin kann Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester (DINCH) auch als Handelsware von BASF (HEXAMOLL DINCH) oder verschiedenen asiatischen Firmen wie zum Beispiel NanYa, Taiwan, bezogen werden.

[0035] Die erfindungsgemäß verwendeten Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester zeichnen sich hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften (ermittelt durch Differentialkalorimetrie/DSC) wie folgt aus:

1. Sie weisen in der ersten Aufheizkurve (Heizrate 10 K/min.) des DSC-Thermogramms mindestens einen Glasübergangspunkt auf.
2. Mindestens einer der in der oben genannten DSC-Messung detektierten Glasübergangspunkte liegt unterhalb einer Temperatur von -80°C, bevorzugt unterhalb von -85°C, besonders bevorzugt unterhalb von -88°C und insbesondere bevorzugt unterhalb von -90°C. In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere wenn Plastisole bzw. Polymerschäume mit besonders guter Tieftemperaturflexibilität hergestellt werden sollen, liegt mindestens einer der in der oben genannten DSC-Messung detektierten Glasübergangs-

punkte unterhalb einer Temperatur von –85°C, bevorzugt unterhalb von –88°C und besonders bevorzugt unterhalb von –90°C.

3. Sie weisen in der ersten Aufheizkurve (Heizrate 10 K/min.) des DSC-Thermogramms kein detektierbares Schmelzsignal (und somit eine Schmelzenthalpie von 0 J/g) auf.

[0036] Die Glasübergangstemperatur sowie in gewissem Rahmen auch die Schmelzenthalpie lassen sich über die Wahl der zur Veresterung verwendeten Alkoholkomponente bzw. der zur Veresterung verwendeten Alkoholmischung einstellen.

[0037] Die Herstellung der erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzung kann auf verschiedene, dem Fachmann bekannte Weisen erfolgen. In der Regel wird jedoch die Zusammensetzung durch intensives Mischen aller Komponenten in einem geeigneten Mischbehälter hergestellt. Hierbei werden die Komponenten bevorzugt nacheinander zugegeben (siehe auch E. J. Wickson, „Handbook of PVC Formulating“, John Wiley and Sons, 1993, S. 727).

[0038] Die erfindungsgemäße schäubare Zusammensetzung kann zur Herstellung von geschäumten Formkörpern, die zumindest ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid oder Copolymeren davon enthalten, eingesetzt werden.

[0039] Als solche geschäumte Produkte sind beispielsweise Kunstleder, Fußböden oder Wandtapeten zu nennen, insbesondere die Verwendung der geschäumten Produkte in Cushion-Vinylfußböden und Tapeten.

[0040] Die geschäumten Produkte aus der schäubaren Zusammensetzung gemäß der Erfindung werden so hergestellt, dass zunächst die schäubare Zusammensetzung auf einen Träger oder eine weitere Polymerbeschicht aufgebracht wird und die Zusammensetzung vor oder nach dem Aufbringen geschäumt wird und die aufgebrachte und/oder geschäumte Zusammensetzung abschließend thermisch verarbeitet wird.

[0041] Im Unterschied zum mechanischen Schaum wird bei chemischen Schäumen der Schaum erst bei der Verarbeitung, in der Regel in einem Gelierkanal, gebildet, d. h., dass die noch ungeschäumte Zusammensetzung auf den Träger, bevorzugt durch Aufstreichen, aufgebracht wird. Bei dieser Ausführungsart des Verfahrens kann eine Profilierung des Schaums durch selektive Auftragung von Inhibitorlösungen, beispielsweise über eine Rotationssiebdruckanlage, erreicht werden. An den Stellen, auf denen die Inhibitorlösung aufgetragen wurde, findet die Expansion des Plastisol während der Verarbeitung entweder überhaupt nicht oder nur verzögert statt. In der Praxis wird die chemische Verschäumung gegenüber der mechanischen in deutlich stärkerem Maße eingesetzt. Weitere Informationen über das chemische und mechanische Schäumen können z. B. E. J. Wickson, "Handbook of PVC Formulating", 1993, John Wiley & Sons, entnommen werden. Gegebenenfalls kann auch im Anschluss durch das sogenannte mechanische Prägen bspw. mittels einer Prägewalze eine Profilgebung erreicht werden.

[0042] Bei beiden Verfahren können als Träger solche Materialien verwendet werden, die mit dem hergestellten Schaum fest verbunden bleiben, wie z. B. Gewebe- oder Vliesbahnen. Ebenso können die Träger aber auch nur temporäre Träger sein, von denen die hergestellten Schäume als Schaumschichten wieder entfernt werden können. Solche Träger können z. B. Metallbänder oder Release-Papier (Duplex-Papier) sein. Ebenfalls kann eine weitere, ggf. schon ganz oder teilweise (= vorgelieferte)ausgelierte Polymerschicht als Träger fungieren. Dies wird insbesondere bei CV-Fußböden praktiziert, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind.

[0043] Die abschließende thermische Verarbeitung erfolgt in beiden Fällen in einem sogenannten Gelierkanal, in der Regel ein Ofen, der von der auf dem Träger aufgebrachten Schicht aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durchlaufen wird oder in den der mit der Schicht versehene Träger kurzzeitig eingeführt wird. Die abschließende thermische Verarbeitung dient der „Verfestigung“ der geschäumten Schicht. Bei der chemischen Verschäumung kann der Gelierkanal mit einer Vorrichtung, die zur Erzeugung des Schaums dient, kombiniert werden. So ist es z. B. möglich, nur einen Gelierkanal zu verwenden, bei dem im vorderen Teil bei einer ersten Temperatur durch Zersetzung einer gasbildenden Komponente chemisch der Schaum erzeugt wird und dieser Schaum im hinteren Teil des Gelierkanals bei einer zweiten Temperatur, die vorzugsweise höher als die erste Temperatur ist, ins Halbzeug oder Endprodukt überführt wird. Je nach Zusammensetzung ist es außerdem möglich, dass Gelierung und Schaumbildung zeitgleich bei einer einzigen Temperatur erfolgen. Typische Verarbeitungstemperaturen (Gelertemperaturen) liegen im Bereich von 130 bis 280°C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 250°C. Die Gelierung erfolgt vorzugsweise so, dass die geschäumte Zusammensetzung bei den genannten Gelertemperaturen für eine Dauer von 0,5 bis 5 Minuten, vorzugsweise für eine Dauer von 0,5 bis 3 Minuten behandelt wird. Die Dauer der Temperaturbehandlung kann dabei bei kontinuierlich

arbeitenden Verfahren durch die Länge des Gelierkanals und die Geschwindigkeit, mit der der den Schaum aufweisende Träger durch diesen hindurchläuft, eingestellt werden. Typische Schaumbildungstemperaturen (chemischer Schaum) liegen im Bereich von 160 bis 240°C, bevorzugt 180 bis 220°C.

[0044] Bei mehrschichtigen Systemen werden in der Regel die einzelnen Schichten zuerst durch eine sogenannte Vorgelierung des aufgetragenen Plastisols bei einer Temperatur, die unter der Zersetzungstemperatur des Treibmittels liegt, in ihrer Form fixiert, danach können weitere Schichten (zum Beispiel eine Deckschicht) aufgetragen werden. Wenn alle Schichten aufgetragen sind, wird bei einer höheren Temperatur die Gelierung – und im Falle der chemischen Verschäumung auch die Schaumbildung – durchgeführt. Durch diese Verfahrensweise kann die gewünschte Profilierung auch an die Deckschicht übertragen werden.

[0045] Die erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sie entweder bei gleichen Temperaturen schneller oder alternativ bei tieferen Temperaturen verarbeitet werden können und damit die Effizienz des Herstellungsprozesses der PVC-Schäume erheblich verbessert wird. Weiterhin sind die im PVC-Schaum verwendeten Weichmacher weniger flüchtig als beispielsweise die im Stand der Technik erwähnten Benzoesäureisononyester und damit ist der PVC-Schaum insbesondere auch für Innenraumanwendungen besonders geeignet.

[0046] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Analytik:

1. Bestimmung der Reinheit

[0047] Die Bestimmung der Reinheit der hergestellten Ester mittels GC erfolgt mit einem GC-Automaten „6890N“ von Agilent Technologies unter Verwendung einer DB-5-Säule (Länge: 20 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm) von J&W Scientific und einem Flammenionisationsdetektor bei folgenden Rahmenbedingungen:

Starttemperatur Ofen: 150°C

Endtemperatur Ofen: 350°C

(1) Heizrate 150–300°C: 10 K/min

(2) Isotherm : 10 min. bei 300°C

(3) Heizrate 300–350°C: 25 K/min.

Gesamtaufzeit: 27 min.

Eingangstemperatur Einspritzblock: 300°C

Splitverhältnis: 200:1

Splitfluss: 121,1 ml/min

Gesamtfluss: 124,6 ml/min.

Trägergas: Helium

Injektionsvolumen: 3 Mikroliter

Detektortemperatur: 350°C

Brenngas: Wasserstoff

Flussrate Wasserstoff: 40 ml/min.

Flussrate Luft: 440 ml/min.

Makeup-Gas: Helium

Fluorite Makeup-Gas: 45 ml/min.

[0048] Die Auswertung der erhaltenen Gaschromatogramme erfolgt manuell gegen vorhandene Vergleichsstoffe, die Angabe der Reinheit erfolgt in Flächenprozent. Auf Grund der hohen Endgehalte an Zielsubstanz von > 99,7% ist der zu erwartende Fehler durch fehlende Kalibrierung auf die jeweilige Probensubstanz gering.

2. Durchführung der DSC-Analytik, Bestimmung der Schmelzenthalpie

[0049] Die Bestimmung der Schmelzenthalpie und der Glasübergangstemperatur erfolgt über Differentialkalorimetrie (DSC) gemäß DIN 51007 (Temperaturbereich von -100°C bis +200°C) aus der ersten Aufheizkurve bei einer Heizrate von 10 K/min. Vor der Messung wurden die Proben im verwendeten Messgerät auf -100°C abgekühlt und anschließend mit der angegebenen Heizrate aufgeheizt. Die Messung wurde unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Der Wendepunkt der Wärmestromkurve wird als Glasübergangstemperatur ausgewertet. Die Bestimmung der Schmelzenthalpie erfolgt durch Integration der Peakfläche(n) mittels Gerätesoftware.

3. Bestimmung der Plastisolviskosität

[0050] Die Messung der Viskosität der PVC-Plastisole wurde mit einem Physica MCR 101 (Fa. Anton-Paar) durchgeführt, wobei der Rotationsmodus und das Meßsystem „Z3“ (DIN 25 mm) verwendet wurden.

[0051] Das Plastisol wurde zunächst im Ansatzbehälter durch Rühren mit einem Spatel nochmals homogenisiert, anschließend in das Messsystem eingefüllt und isotherm bei 25°C vermessen. Während der Messung wurden folgende Punkte angesteuert:

1. Eine Vorschaltung von 100 s⁻¹ für den Zeitraum von 60 s, bei der keine Messwerte aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte).
2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 200 s⁻¹ und endend bei 0,1 s⁻¹, aufgeteilt in eine logarithmische Reihe mit 30 Schritten mit jeweils 5 Sekunden Messpunktdauer.

[0052] Die Messungen wurden in der Regel (wenn nicht anders angegeben) nach einer Lagerung/Reifung der Plastisole von 24 h durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die Plastisole bei 25°C gelagert.

4. Bestimmung der Geliergeschwindigkeit

[0053] Die Untersuchung des Gelierverhaltens der Plastisole wurde im Physica MCR 101 im Oszillationsmodus mit einem Platte-Platte Meßsystem (PP25), welches schubspannungsgesteuert betrieben wurde, vorgenommen. Eine zusätzliche Temperierhaube wurde an das Gerät angeschlossen, um die bestmögliche Wärmeverteilung zu erreichen.

Messparameter:

Modus:

Temperatur-Gradient (Temperaturrampe linear)

Start-Temperatur: 25°C

End-Temperatur: 180°C

Heiz/Kühlrate: 5 K/min

Oszillations-Frequenz: 4–0,1 Hz Rampe (logarithmisch)

Kreisfrequenz Omega: 10 1/s

Anzahl Messpunkte: 63

Messpunktdauer: 0,5 min

keine automatische Spaltnachführung

konstante Messpunktdauer

Spaltweite 0,5 mm

Durchführung der Messung:

[0054] Auf die untere Messsystemplatte wurde mit dem Spatel ein Tropfen der zu messenden Plastisolrezeptur luftblasenfrei aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, dass nach dem Zusammenfahren des Messsystems etwas Plastisol gleichmäßig aus dem Messsystem herausquellen konnte (nicht mehr als ca. 6 mm rundum). Anschließend wurde die Temperierhaube über der Probe positioniert und die Messung gestartet. Bestimmt wurde die sog. komplexe Viskosität des Plastisols in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein Einsetzen des Gelievorganges war in einem plötzlichen starken Anstieg der komplexen Viskosität zu erkennen. Je früher dieser Viskositätsanstieg einsetzte, desto besser war die Gelierfähigkeit des Systems.

[0055] Aus den erhaltenen Messkurven wurden durch Interpolation für jedes Plastisol die Temperaturen bestimmt, bei der eine komplexe Viskosität von 1000 Pa·s bzw. 10.000 Pa·s erreicht war. Zusätzlich wurde mittels Tangentenmethode die im vorliegenden Versuchsaufbau maximal erreichte Plastisolviskosität bestimmt, sowie durch Fällen eines Lotes die Temperatur, ab der die maximale Plastisolviskosität auftritt.

5. Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung der Expansionsrate

[0056] Das Aufschäumverhalten wurde mit Hilfe eines Dickenschnellmessers mit Eignung für Weich-PVC Messungen (KXL047, Fa. Mitutoyo) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt. Für die Folienherstellung wurde am Rollrakel eines Mathis Labcoaters (Typ: LTE-TS; Hersteller: Fa. W. Mathis AG) ein Rakelspalt von 1 mm eingestellt. Dieser wurde mit einer Fühlerblattlehre kontrolliert und ggf. nachgestellt. Die Plastisole wurden auf ein in einem Rahmen plan eingespanntes Trennpapier (Warren Release Paper; Fa. Sappi Ltd.) mittels dem

Rollrakel des Mathis Labcoaters aufgerakelt. Um die prozentuale Aufschäumung errechnen zu können, wurde bei 200°C/30 Sekunden Verweilzeit zunächst eine angelerte und nicht geschäumte Folie hergestellt. Die Folliendicke (= Ausgangsdicke) dieser Folie betrug bei dem angegebenen Rakelspalt in allen Fällen zwischen 0,74 und 0,77 mm. Die Messung der Dicke wurde an drei unterschiedlichen Stellen der Folie durchgeführt.

[0057] Anschließend wurden ebenfalls mit dem bzw. im Mathis-Labcoater die geschäumten Folien (Schäume) bei 4 unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten (60 s, 90 s, 120 s und 150 s) hergestellt. Nach Abkühlung der Schäume wurden die Dicken ebenfalls an drei unterschiedlichen Stellen vermessen. Der Mittelwert der Dicken und die Ausgangsdicke wurden für die Berechnung der Expansion benötigt. (Beispiel: (Schaumdicke-Ausgangsdicke)/Ausgangsdicke·100% = Expansion).

6. Bestimmung des Gelbwertes

[0058] Der Gelbwert (Index YD 1925) ist ein Maß für Gelbverfärbung eines Probekörpers. Bei der Beurteilung von Schaumfolien ist der Gelbwert in zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen zeigt er den Zersetzunggrad des Treibmittels (= gelb im unzersetzten Zustand) an, zum anderen ist er ein Maß für die Thermostabilität (Verfärbungen in Folge thermischer Belastung). Die Farbmessung der Schaumfolien erfolgte mit einem Spectro Guide der Fa. Byk-Gardner. Als Hintergrund für die Farbmessungen wurde eine weiße Referenz-Kachel benutzt. Folgende Parameter wurden eingestellt:

Lichtart: C/2°

Anzahl Messungen: 3

Anzeige: CIE L*a*b*

Messindex: YD1925

[0059] Die Messungen selbst wurden an 3 unterschiedlichen Stellen der Proben (für Effekt- und Glattschäume bei einer Plastisol-Rakeldicke von 200 µm) durchgeführt. Die Werte aus den 3 Messungen wurden gemittelt.

Beispiele:

Beispiel 1:

Herstellung von expandierbaren/schäumbaren PVC-Plastisolen enthaltend die erfindungsgemäß verwendeten Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester (unter Verwendung von Füllstoff und Pigment)

[0060] Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole an Hand eines Füllstoff und Pigment enthaltenden thermisch expandierbaren PVC-Plastisols verdeutlicht werden. Die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole stehen dabei u. a. beispielhaft für thermisch expandierbare Plastisole, die bei der Herstellung von Fußbodenbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole beispielhaft für Schaumschichten welche als bedruckbare und/oder inhibierbare Oberseitenschäume in mehrschichtig aufgebauten PVC-Fußböden Verwendung finden.

[0061] Die verwendeten Einwaagen der Komponenten für die verschiedenen Plastisole sind der nachfolgenden Tabelle (1) zu entnehmen. Die flüssigen und festen Formulierungsbestandteile wurden getrennt in je einem geeigneten PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbernetztes Pulver mehr vorhanden war. Das Mischen der Plastisole erfolgte mit einem Kreiss-Dissolver VDKV30-3 (Hersteller Fa. Niemann). Der Mischbecher wurde in die Klemmvorrichtung des Dissolverührers eingespannt. Mit einer Mischerscheibe (Zahnscheibe, fein gezahnt, ø: 50 mm) wurde die Probe homogenisiert. Dabei wurde die Drehzahl des Dissolvers von 330 U/min kontinuierlich bis 2000 U/min erhöht, und so lange gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30,0°C (Temperaturerhöhung in Folge der Frictionsenergie/Energiedissipation; siehe beispielsweise N. P. Cheremisinoff: „An Introduction to Polymer Rheology and Processing“; CRC Press; London; 1993) erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort auf 25,0°C temperiert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der gefüllten und pigmentierten expandierbaren PVC-Plastisole gemäß Beispiel 1. [Alle Angaben in phr (= Massenteile pro 100 Massenteile PVC)]

Plastisolrezeptur	1**	2*
VESTOLIT P1352 K (Fa. Vestolit)	100	100
VESTINOL® 9	70	
Hexamoll DINCH		70
Calcilit 8 G	100	100
KRONOS 2220	7	7
Isopropanol	3	3
Unifoam AZ Ultra 1035	2,5	2,5
Zinkoxid	1,5	1,5

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

[0062] Die verwendeten Stoffe und Substanzen werden im Folgenden näher erläutert:

VESTOLIT P1352 K: Emulsions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 68; Fa. Vestolit GmbH

Hexamoll DINCH: Di-isonyl-1,2-cyclohexandicarboxylat; Fa. BASF SE, Estergehalt mittels GC (s. Analytik Punkt 1) > 99,9%; Glasübergangstemperatur $T_G = -91^\circ\text{C}$ (Messung gem. Analytik Punkt 2)

VESTINOL® 9: Diisononyl(ortho)phthalat (DINP), Weichmacher; Fa. Evonik Oxeno GmbH, Estergehalt mittels GC (s. Analytik Punkt 1) > 99,9%; Glasübergangstemperatur $T_G = -86^\circ\text{C}$ (Messung gem. Analytik Punkt 2)

Unifoam AZ Ultra 1035: Azodicarbonamid; thermisch aktivierbares Treibmittel; Fa. Hebron S. A.

Calcilit 8G: Calciumcarbonat; Füllstoff; Fa. Alpha Calcit

KRONOS 2220: Mit Al und Si stabilisiertes Rutlipigment (TiO_2); Weißpigment; Fa. Kronos Worldwide Inc.

Isopropanol: Colösungsmittel zur Absenkung der Plastisolviskosität sowie Additiv zur Verbesserung der Schaumstruktur (Fa. Brenntag AG)

Zinkoxid aktiv®: ZnO; Zersetzungskatalysator („Kicker“) für thermisches Treibmittel; setzt die substanzeigene Zersetzungstemperatur des Treibmittels herab; wirkt gleichzeitig auch als Stabilisator; zur besseren Verteilung wurde das Zinkoxid mit dem entsprechenden Weichmacher (Massenverhältnis 1:2) angebatcht und über einem 3 Walzenstuhl abgerieben; Fa. Lanxess AG

Beispiel 2:

Bestimmung der Plastisolviskosität der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 1 nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C)

[0063] Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 1 hergestellten Plastisole erfolgte wie unter Analytik, Punkt 3. (siehe oben) beschrieben, mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica). Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (2) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 200/s und 14,5/s dargestellt.

Tabelle 2: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 1 nach 24 h Lagerung bei 25°C

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	1**	2*
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 200/s [Pa·s]	11	6,3
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 14,5/s [Pa·s]	8,2	6,1

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

[0064] Die erfindungsgemäßen Plastisole weisen im Vergleich mit dem als Standardweichmacher verwendeten DINP teilweise eine erheblich niedrigere Scherviskosität auf, was zu verbesserten Verarbeitungseigen-

schaften, insbesondere zu einer erheblich erhöhten Auftragsgeschwindigkeit beim Streich- und/oder Rakelaufrag führt.

[0065] Es werden somit erfindungsgemäß Plastisole zur Verfügung gestellt, die gegenüber Plastisolen, welche auf dem Standardweichmacher DINP beruhen, ähnliche oder aber deutlich verbesserte Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Beispiel 3:

Bestimmung des Gelierverhaltens der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 1

[0066] Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 1 hergestellten gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole erfolgte wie unter Analytik, Punkt 4 (siehe oben) beschrieben, mit einem Physica MCR 101 im Oszillationsmodus nach einer Lagerung der Plastisole bei 25°C für 24 h. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (3) dargestellt.

Tabelle 3: Aus den Gelierkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 1 hergestellten gefüllten und pigmentierten expandierbaren Plastisole

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 1)	1**	2*
Erreichen einer Plasti-solviskosität von 1.000 Pa·s bei [°C]	80	91
Erreichen einer Plasti-solviskosität von 10.000 Pa·s bei [°C]	84	128
Maximale Plasti-solviskosität [Pa·s]	39700	20100
Temperatur beim Er-reichen der max. Plastisolviskosität [°C]	127	142

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

Beispiel 4:

Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung des Expansions- bzw. Aufschäumverhaltens der in Beispiel 1 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole bei 200°C

[0067] Die Herstellung der Schaumfolien und die Bestimmung des Expansionsverhaltens erfolgte analog zu der unter Analytik, Punkt 5 beschriebenen Verfahrensweise jedoch unter Verwendung der in Beispiel 1 hergestellten gefüllten und pigmentierten Plastisole.

[0068] Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (4) dargestellt.

Tabelle 4: Expansion der aus den gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisolen (gemäß Bsp. 1) bei unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten im Mathis Labcoater (bei 200°C) hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 1)	1**	2*
Expansion nach 60 s [%]	0	0
Expansion nach 120 s [%]	332	346
Expansion nach 150 s [%]	346	359

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

[0069] Es werden mit den Plastisolen, welche die erfindungsgemäß verwendeten Diisononyl-1,2-cyclohexan-dicarboxylate enthalten, im Vergleich mit dem derzeitigen Standard-Weichmacher DINP nach einer Verweilzeit von 120 und 150 Sekunden höhere Schaumhöhen bzw. Expansionsraten erreicht. Es werden somit thermisch

expandierbare Plastisole mit Füllstoffen zur Verfügung gestellt, die trotz augenscheinlicher Nachteile beim Gelierverhalten (siehe Beispiel 3) Vorteile bei der thermischen Expandierbarkeit aufweisen.

[0070] Bei Plastisolen mit Füllstoffen lässt sich (trotz des Gehaltes an Weißpigment) die Vollständigkeit der Zersetzung des verwendeten Treibmittels und damit der Fortschritt des Expansionsprozesses auch an der Farbe des hergestellten Schaumes ablesen. Je geringer die Gelbfärbung des Schaumes, desto weiter ist der Expansionsprozess abgeschlossen. Der gemäß Analytik, Punkt 6 (siehe oben) bestimmte Gelbwert der in Beispiel 4 hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien ist in der nachfolgenden Tabelle (5) dargestellt.

Tabelle 5: Gelbwerte (Y_i , D1925) der gemäß Beispiel 4 hergestellten Polymerschäume

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 6)	1**	2*
Gelbwert nach 60 s [%]	19,5	19,4
Gelbwert nach 120 s [%]	12,1	11,6
Gelbwert nach 150 s [%]	12,8	12,6

[0071] Die auf Basis der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellten Plastisole weisen eine niedrigere Farbzahl auf.

[0072] Es werden somit gefüllte Plastisole zur Verfügung gestellt, die trotz augenscheinlicher Nachteile bei der Gelierung eine schnellere Verarbeitungsgeschwindigkeit und/oder niedrigere Verarbeitungstemperaturen bei verbessertem Gelbwert erlauben.

Beispiel 5:

Herstellung und Prüfung von expandierbaren/schäumbaren PVC-
Plastisolen enthaltend die erfindungsgemäß verwendeten Diisononyl-1,
2-cyclohexandicarbonsäureester (unter Variation des Füllstoffgehalts)

[0073] Um die Breite der Erfindung weiter zu untermauern, werden in einer weiteren Serie unter Verwendung eines anderen PVC-Typs die Mengen an Füllstoff (hier Kreide) von 0, d. h. ungefülltes, aber pigmentiertes System, bis 133 phr, d. h. hochgefüllte Formulierung, variiert. Die Herstellung der Plastisole und der hieraus produzierten Schaumfolien sowie die Bestimmung der Expansionsrate und der Gelbwerte wurden analog zu den oberen Beispielen durchgeführt.

Tabelle 6: Rezepturen

	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3	E4	E5
Vestolit E 7012 S	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Calibrite OG	0	33	67	100	133	0	33	67	100	133
Kronos 2220	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Unifoam AZ Ultra 1035	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO*	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Isopropanol	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3

VESTINOL 9	73	73	73	73	73					
Hexamoll DINCH						73	73	73	73	73

Vestolit E 7012 S: Emulsions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 67; Fa. Vestolit GmbH

Calibrite OG: Mineralischer Füllstoff (Calciumcarbonat); Fa. Omya AG

[0074] Alle anderen Rezepturbestandteile wurden im ersten Beispiel bereits detailliert beschrieben. Von den im o. a. Beispiel hergestellten Schaumfolien wurde jeweils die Dicke der aufgeschäumten Folie ermittelt und hieraus die Expansionsrate in Prozent errechnet (s. Analytik, Punkt 5).

Tabelle 7: Expansion der aus den gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisolien (gemäß Bsp. 5) bei unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten im Mathis Labcoater (bei 200°C) hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien (Alle Angaben zu Emissionsraten in Prozent)

	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3	E4	E5
VWZ 1,5 min	332	319	285	272	249	332	323	292	276	247
VWZ 2 min.	332	316	299	301	284	373	350	319	319	299
VWZ 2,5 min.	350	335	315	305	289	359	346	318	305	295

[0075] Aus der in Tabelle 7 aufgeführten Beispielen ist klar zu erkennen, dass das Verschäumungsverhalten von DINCH enthaltenden Zusammensetzungen (E1 bis E5), ausgedrückt durch die Expansionsraten in %, durchweg besser beurteilt werden kann als die vergleichbaren Zusammensetzungen mit dem Weichmacher DINP (Stand der Technik, V1 bis V5).

[0076] Diese Aussage wird noch unterstrichen durch die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen niedrigeren Gelbwerte (Yellowness Indices).

Tabelle 8: Gelbwerte der erhaltenen Schaumfolien

	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3	E4	E5
VWZ 1,5 min	10,9	12,0	13,3	13,8	14,4	9,5	10,7	11,6	13,1	14,5
VWZ 2 min.	11,6	11,9	12,7	12,7	13,3	8,4	9,7	10,6	11,4	12,3
VWZ 2,5 min.	10,9	11,7	12,3	13,4	13,9	9,0	10,2	10,9	11,8	12,3

Alle Angaben zu YI-Werten sind dimensionslos

[0077] Somit konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Überraschend ist, dass DINCH trotz des schlechteren Gelieverhaltens im Gegensatz zur gängigen Lehrbuchmeinung diese Effekte zeigt.

Beispiel 6 (Tapetenschaum)

Herstellung von gefüllten und pigmentierten expandierbaren/
schäumbaren PVC-Plastisolen zur Verwendung für Effektschäume

[0078] Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßigen Plastisole an Hand von Füllstoff und Pigment enthaltenden thermisch expandierbaren PVC-Plastisolen verdeutlicht werden, die sich zur Herstellung von Effektschäumen (Schäumen mit besonderer Oberflächenstruktur) eignen. Diese Schäume werden nach dem aus dem Textilbereich bekannten Erscheinungsmuster häufig auch als „Boucle-Schäume“ bezeichnet. Die nachstehenden erfindungsgemäßigen Plastisole stehen dabei u. a. beispielhaft für thermisch expandierbare Plastisole die bei der Herstellung von Wandbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßigen Plastisole beispielhaft für Schaumschichten welche in PVC-Tapeten Verwendung finden.

[0079] Die Herstellung der Plastisole erfolgte analog Beispiel 1 jedoch mit veränderter Rezeptur. Die verwendeten Einwaagen der Komponenten für die verschiedenen Plastisole sind der nachfolgenden Tabelle 9 zu entnehmen (alle Angaben in phr (= Massenteile pro 100 Massenteile PVC)).

Tabelle 9 Rezepturen:

	A**	B*
VESTOLIT E 7012 S	100	100
VESTINOL 9	54	0
Hexamoll DINCH	0	54
Uniform AZ ultra 1035	5	5
Microdol AI	20	20
Kronos 2220	8	8
Baerostab KK 48	2	2
Isopar J	3,5	3,5
Wasser (vollentsalzt)	1	1

* = erfindungsgemäß; ** = Vergleichsbeispiel

[0080] Die verwendeten Stoffe und Substanzen werden im Folgenden näher erläutert, sofern sie nicht bereits in einem der früheren Beispiele erwähnt wurden.

Microdol AI: Mineralischer Füllstoff; Fa. Omya AG

Baerostab KK 48: Kalium/Zink Kicker; Fa. Baerlocher GmbH

Isopar J: Isoparaffin, Lösungsmittel zur Absenkung der Plastisolviskosität; Fa. Möller Chemie.

Beispiel 7:

Herstellung und Beurteilung des Effektschaumes aus gefüllten
und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisolen

[0081] Die in Beispiel 6 hergestellten Plastisole wurden nach einer Lagerzeit von ca. zwei Stunden in einem Mathis Labcoater (Typ LTE-TS; Hersteller: Fa. W. Mathis AG) verschäumt. Als Träger wurde ein beschichtetes Tapetenpapier (Fa. Ahlstrom GmbH) verwendet. Das Papier wurde in einen Spannrahmen eingesetzt und wurde vor der Beschichtung jeweils für 10 Sekunden bei 200 oder 210° getrocknet. Mit der Rakelbeschichtungseinheit wurden die Plastisole in 3 unterschiedlichen Stärken (300 µm, 200 µm und 100 µm) aufgetragen. Es wurden jeweils 3 Plastisole nebeneinander auf ein Papier verstrichen. Das überschüssige Plastisol wurde vom Trägerpapier entfernt. Die Gelierung erfolgte bei 200°C und bei 210°C für 60 Sekunden im Mathis Ofen. Die Ermittlung der Gelbwerte erfolgte an den ausgelerten Proben wie unter Analytik, Punkt 6 beschrieben (siehe oben).

[0082] Die erhaltenen Gelbwerte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 10: Gelbwerte der Bouclé-Schäume:

	Bouclé-Schaum aus A**	Bouclé-Schaum aus B*
Gelierung bei 200°C	11,6	10,9
Gelierung bei 210°C	9,0	7,8

Alle Angaben zu YI-Werten sind dimensionslos

[0083] In beiden Fällen wurde mit dem erfindungsgemäßen Plastisol ein deutlich niedrigerer Gelbwert erzielt.

[0084] Bei der Beurteilung des Expansionsverhaltens wird die DINP-Probe (A) als Vergleichsstandard herangezogen.

[0085] Die bei 200°C verarbeiteten Schäume zeigen jeweils ein gutes Expansionsverhalten. Bei 210°C ist die Vergleichsprobe allerdings überschäumt, hier ist der Schaum bereits wieder zusammen gebrochen. Somit liegt hier ein schlechtes Expansionsverhalten vor. Mit dem erfindungsgemäßen Plastisol konnte auch bei 210°C ein gutes Expansionsverhalten festgestellt werden. Somit kann geschlossen werden, dass hier wegen des größeren Arbeitsfensters ein Vorteil besteht.

[0086] Bei der Beurteilung der Oberflächengüte bzw. der Oberflächenstruktur wird vor allem die Gleich- bzw. Regelmäßigkeit der Oberflächenstrukturen bewertet. Auch die dimensionale Ausdehnung der einzelnen Effektbestandteile wird in die Bewertung mit einbezogen.

[0087] Das der Bewertung der Oberflächenstruktur zu Grunde liegende Benotungssystem ist in der nachfolgenden Tabelle (11) abgebildet.

Tabelle 11: Bewertungssystem für die Beurteilung der Oberflächengüte von Effektschäumen.

Bewertung	Bedeutung
1	Sehr gute Oberflächenstruktur (Sehr hohe Regelmäßigkeit und Gleichförmigkeit der Oberflächeneffekte; Größe der Einzeleffekte passend).
2	Gute Oberflächenstruktur (Hohe Regelmäßigkeit und Gleichförmigkeit der Oberflächeneffekte; Größe der Einzeleffekte passend).
3	Befriedigende Oberflächenstruktur (Regelmäßigkeit und Gleichförmigkeit der Oberflächeneffekte akzeptabel; Größe der Einzeleffekte angemessen).
4	Ausreichende Oberflächenstruktur (leichte Unregelmäßigkeiten oder Ungleichförmigkeiten in der Oberflächenstruktur; Größe der Einzeleffekte leicht unbalanciert).
5	Mangelhafte Oberflächenstruktur (Unregelmäßigkeiten und Ungleichförmigkeiten in der Oberflächenstruktur; Größe der Einzeleffekte unbalanciert).
6	Ungenügende Oberflächenstruktur (stark unregelmäßige und ungleichförmige Oberflächeneffekte; Größe der Einzeleffekte unpassend (viel zu groß/viel zu klein)).

[0088] Die Oberflächenstruktur der erhaltenen Schäume wurde an Hand des in Tabelle 11 aufgeführten Schemas bewertet.

[0089] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle (12) aufgeführt:

Tabelle 12: Bewertung der Oberflächenstruktur der entsprechenden Bouclé-Schäume

	Bouclé-Schaum aus A**	Bouclé-Schaum aus B*
Verschäumung bei 200°C	2	1
Verschäumung bei 210°C	6 (überschäumt)	1

[0090] Die erfindungsgemäße schäumbare Zusammensetzung zeigt gegenüber dem bisherigen Industrie-standard DINP deutliche Vorteile

[0091] Durch die zahlreichen aufgeführten Beispiele konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend DINCH deutliche Vorteile zeigen. Wegen des schlechteren Gelierverhaltens von DINCH im Vergleich zu DINP konnte dies nicht vorhergesagt werden. Daher ist dieses Ergebnis überraschend und beruht auf einer erforderischen Tätigkeit.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1505104 [[0005](#)]
- EP 1808457 A1 [[0006](#)]
- WO 2006/136471 A1 [[0007](#), [0033](#)]
- WO 03/029339 [[0008](#)]
- WO 2009/085453 [[0009](#)]
- DE 10026234 C1 [[0025](#)]
- WO 02/066412 [[0033](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- „Handbook of Vinyl Formulating”, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), S. 384 [[0011](#)]
- „Handbook of Vinyl Formulating”, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), Seite 384 [[0014](#)]
- „Handbook of Vinyl Formulating”, Second Edition, Verlag John Wiley (ISBN 978-0-471-71046-2), Seiten 379 ff [[0024](#)]
- E. J. Wickson, „Handbook of PVC Formulating”, John Wiley and Sons, 1993, S. 727 [[0037](#)]
- E. J. Wickson, „Handbook of PVC Formulating”, 1993, John Wiley & Sons [[0041](#)]
- DIN 51007 [[0049](#)]
- N. P. Cheremisinoff: „An Introduction to Polymer Rheology and Processing”; CRC Press; London; 1993 [[0061](#)]
- DIN EN ISO 1628-2 [[0062](#)]
- DIN EN ISO 1628-2 [[0073](#)]

Patentansprüche

1. Schäumbare Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher.
2. Schäumbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Polyvinylchlorid ist.
3. Schäumbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylbutyrat, Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat ist.
4. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester 5 bis 150 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer beträgt.
5. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere Weichmacher ausgenommen Diisononyl-1,2-cyclohexandicarbonsäureester in der schäumbaren Zusammensetzung enthalten sind.
6. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Gasblasen entwickelnde Komponente als Schaumbildner und optional einen Kicker enthält.
7. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Emulsions-PVC enthält.
8. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Additive aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Viskositätsregulierer, Schaumstabilisatoren und Gleitmittel.
9. Verwendung der schäumbaren Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 für Fußbodenbeläge, Tapeten oder Kunstleder.
10. Geschäumter Formkörper enthaltend die schäumbare Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
11. Fußbodenbelag enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
12. Wandtapete enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
13. Kunstleder enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen