



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **236 935 A1**

4(51) C 08 K 9/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 275 930 1

(22) 03.05.85

(44) 25.06.86

(71) VEB Schreibgeräte – Stammbetrieb MARKANT, 8601 Singwitz, DD

(72) Roland, Martin, Dipl.-Ing.; Peter, Johannes, Dipl.-Ing.; Broy, Werner, Doz. Dr. sc. techn.; Wittig, Norbert, Dipl.-Ing., DD

(54) **Modifizierter anorganischer Füllstoff**

(57) Die Erfindung betrifft einen Zusatzstoff bzw. ein Zusatzstoffgemisch zur Modifizierung eines anorganischen Füllstoffes für Vinylpolymere oder Polymergemische mit überwiegendem Vinylpolymer-Anteil. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind, einen Zusatzstoff zu einem anorganischen Füllstoff auf Karbonat- und/oder Silikatbasis vorzuschlagen, der ausgewählte Eigenschaften von Vinylpolymeren oder Polymergemischen verbessert und/oder steuerbar macht. Dies wird durch einen Füllstoff auf Karbonat- und/oder Silikatbasis für Vinylpolymere erreicht, der erfindungsgemäß als Zusatzstoff halogenierter Alkane oder ein Gemisch halogenierter Alkane mit bekannten Zusatzstoffen in einer Konzentration von 0,5 bis 6,5 Ma.-% halogenierte Alkane bezogen auf die Füllstoffmasse enthält.

Patentansprüche:

1. Modifizierter anorganischer Füllstoff auf Karbonat- und/oder Silikatbasis für Vinylpolymere oder Polymergemische mit einem überwiegenden Anteil an Vinylpolymeren, **gekennzeichnet dadurch**, daß er als Zusatzstoff halogenierte Alkane mit Kettenlängen von C_{12} bis C_{30} oder Gemische halogener Alkane mit bekannten Zusatzstoffen in einer Konzentration von 0,5 bis 6,5 Ma.-% halogener Alkane bezogen auf die Füllstoffmasse enthält.
2. Modifizierter anorganischer Füllstoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß halogenierte Alkane mit Kettenlängen von C_{13} bis C_{18} eingesetzt werden.
3. Modifizierter anorganischer Füllstoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß halogenierte Alkane auf Basis n-Paraffine eingesetzt werden.
4. Modifizierter anorganischer Füllstoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch mehr als 50 Ma.-% halogener Alkane enthält.
5. Modifizierter anorganischer Füllstoff nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß chlorierte Alkane eingesetzt werden.
6. Modifizierter anorganischer Füllstoff nach Ansprüchen 1 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Chlorgehalt der chlorierten Alkane 30 bis 60 Ma.-% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Zusatzstoff für anorganische Füllstoffe auf Karbonat- und/oder Silikatbasis, die in thermoplastischen Verbundwerkstoffen auf Basis von Vinylpolymeren oder Polymergemischen mit überwiegendem Vinylpolymeranteil eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, durch eine Vorbehandlung der Füllstoffe für thermoplastische Verbundwerkstoffe unter Beifügung von Zusatzstoffen ihre Verarbeitbarkeit zu verbessern und gleichzeitig auf die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe Einfluß zu nehmen.

In den DD-PS 103564 und 103565 wird zur Verbesserung des Fließ- und Schüttverhaltens pulverförmiger Stoffe, besonders von Kreide, der Zusatz von Fettsäuren, Fettsäurederivaten, substituierten Fettsäuren, Fettalkoholen und deren sulfonierten und sulfatierten Verbindungen bzw. von Gemischen dieser Stoffe, beschrieben.

In der DE-PS 958830 und der Zusatzanmeldung 1 173 445 wird die feste Aufbringung von höheren Fettsäuren, Aminofettsäuren, Säureamiden, Fettalkoholen, Wachsen oder Harzen auf Kreide vorgeschlagen.

Zur Bedeutung von Zusatzstoffen für Füllstoffe und der vorzugsweisen Verwendung von Stearinsäure bei Einsatz von Kreide sei auf eine Veröffentlichung von JANCZAK hingewiesen (Polymery, Warszawa, 23 (1978) 7, S. 252-255), in der die Eigenschaften von handelsüblichen Kreidetypen beschrieben werden.

BORK berichtet in einer internationalen Marktanalyse (Kunststoffe, München, 73 (1983) 12, S. 805-814), daß 50 % aller erwähnten Kreidearten mit Stearinsäure bzw. deren Kalziumsalz versehen sind.

Trotz der weiten Verbreitung der Stearinsäure ergeben sich aus ihrem Einsatz nicht nur Vorteile. Untersuchungen zeigten, daß durch Stearinsäurezusatz ein deutlicher Abfall der Zugfestigkeit des Platzverbundwerkstoffes zu verzeichnen ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, die Verarbeitbarkeit von anorganischen Füllstoffen auf Karbonat- und/oder Silikatbasis in thermoplastischen Verbundwerkstoffen sowie die mechanischen Eigenschaften der Plast-Füllstoff-Kombination zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine gleichmäßige Verteilung der Füllstoffpartikel und deren erhöhte Adhäsion in der Polymermatrix durch einen Zusatzstoff zu erreichen. Diese Aufgabe wird durch einen modifizierten anorganischen Füllstoff auf Karbonat- und/oder Silikatbasis für Vinylpolymere oder Vinylpolymergemische mit überwiegendem Vinylpolymer-Anteil gelöst, der erfindungsgemäß als Zusatzstoff halogenierte Alkane mit Kettenlängen von C_{12} bis C_{30} oder ein Gemisch halogener Alkane mit bekannten Zusatzstoffen, wie beispielsweise Wachsen, Harzen, Fettsäuren, Fettsäurederivaten, substituierten Fettsäuren, Fettalkoholen und/oder deren sulfonierten Verbindungen in einer Konzentration von 0,5 bis 6,5 Ma.-% halogener Alkane, bezogen auf die Füllstoffmasse, enthält.

Dabei können sowohl einzelne halogenierte Alkane mit technisch einheitlicher Kettenlänge, als auch Mischungen halogener Alkane mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, wenn halogenierte Alkane mit einer Kettenlänge zwischen C_{13} und C_{18} verwendet werden.

Bei Verwendung eines Gemisches sollte vorzugsweise der Anteil halogener Alkane im Gemisch mehr als 50 Ma.-% betragen.

Als halogenierte Alkane werden bevorzugt chlorierte n-Paraffine eingesetzt, deren Chlorgehalt zwischen 30 und 60 Ma.-% liegen sollte.

Die günstigsten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Anteil des Zusatzstoffes, bezogen auf die Masse des Füllstoffes, 2 bis 4,5 Ma.-% beträgt.

Mit halogenierten Alkanen modifizierte Füllstoffe sind besonders für den Einsatz in folgenden Polymeren bzw. Polymergemischen geeignet: PVC (als Hartmischung), PVC-hart-schlagzäh-modifiziert, nachchloriertes PVC und chloriertes PE.

Die Verwendung von anorganischen Füllstoffen aus Karbonat- und/oder Silikatbasis, wie beispielsweise Kalk, Kreide, Dolomit, Kaolin und Talkum ist möglich.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Füllstoffes besteht darin, daß durch erhöhte Adhäsion zwischen Füllstoffpartikeln und Polymermatrix eine wesentliche Erhöhung der Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffes erreicht wird. Besonders überraschend ist, daß mit der Erhöhung der Zugfestigkeit die Verbesserung der Schlagzähigkeit einhergeht.

Die erfindungsgemäße Verwendung des Modifizierungsmittels in dem Füllstoff hat keine negativen Auswirkungen auf andere technisch bedeutsame mechanische Eigenschaften und die Ansichtsgüte des Verbundwerkstoffes sowie auf die Verarbeitung der Mischung.

Der Verbundwerkstoff ist darüber hinaus mit geringerem Energieaufwand herstellbar.

Auf Grund der bekannten Anwendung insbesondere von chlorierten Alkanen als Weichmacher für Vinylpolymere war es überhaupt überraschend, daß durch den erfindungsgemäß modifizierten Füllstoff derartige Verbesserungen der Polymerformstoffe im Vergleich zu bekannten Polymer-Füllstoff-Kombinationen erzielt werden konnten.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an vier Ausführungsbeispielen erläutert werden:

Beispiel 1

Zu 100 Masseteilen natürlicher Kreide, geschlämmt und getrocknet werden 4 Masseteile eines chlorierten Alkans mittlere Kettenlänge C_{15} , 40 ... 43% Cl in einen Schnellmischer gegeben. Nach einer Mischzeit von 300s hat sich die Temperatur von 21°C auf 53°C erhöht. Eine so vorbehandelte Kreide kann beliebig transportiert und gelagert werden. Anschließend werden in einem Heiz-Kühl-Mischer

100 Masseteile Polyvinylchlorid Suspensionstyp

5,7 Masseteile Stabilisatoren und Gleitmittel mit

25 Masseteilen der zuvor in einem Schnellmischer mit chloriertem Alkan versetzten Kreide

in üblicher Weise zu Dry-blend verarbeitet. Durch Urformung können daraus in bekannter Art Voll- und Hohlprofile hergestellt werden.

Beispiel 2

Es wird eine Vorbehandlung von natürlicher geschlämmter und getrockneter Kreide, wie in Beispiel 1 vorgenommen, nur daß

100 Masseteilen Kaolin

ein Gemisch bestehend aus

2 Masseteilen chlorierter Alkane (Kettenlänge C_{18})

und

2 Masseteilen eines Fettsäuregemisches bestehend

zu 60% aus $C_{18}H_{37}COOH$ und

zu 40% aus $C_{16}H_{35}COOH$

zugemischt wird. Die Temperatur des Schnellmischers ist auf 70 bis 75°C zu erhöhen, um das rasche Aufschmelzen des Fettsäuregemisches zu erreichen.

Die so vorbehandelte Kreide wird analog Beispiel 1 weiter verarbeitet.

Beispiel 3

Zu 100 Masseteilen gefällter Kreide werden 3 Masseteile Bromyldodecan mit einer herstellungsbedingten

Isomerenzusammensetzung in einen Schnellmischer eingebracht.

Nach einer Mischzeit von 7 ... 8 min hat sich eine Temperatur von etwa 55 ... 63°C eingestellt. Damit kann der Mischprozeß abgebrochen werden, der Mischer entleert und die vorbehandelte Kreide nach beliebiger Lagerung, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiter verarbeitet werden.

Beispiel 4

In eine Heiz-Kühl-Mischanlage werden eingetragen:

100 Masseteile Polyvinylchlorid Suspensionstyp

6,8 Masseteile Stabilisatoren, Gleitmittel und Farbpigmente

30 Masseteile natürliche Kreide geschlämmt und getrocknet

3 Masseteile chloriertes Alkan, mittlere Kettenlänge C_{25}

Chlorgehalt 38 ... 43%

praktisch frei von Isomeren

1,5 Masseteile Octadecanocarbonsäure, techn.

Der Mischprozeß wird einstufig bis zu einer Temperatur von $125^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ durchgeführt, anschließend erfolgt die Überführung des Mischgutes in den Kühlmischer. Danach wird bis zu einer Endtemperatur von $50^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$ gekühlt.

Das entstandene Dry-blend kann auf Extrusionsanlagen zu Profilen, vorzugsweise zu Rohren, weiterverarbeitet werden und ist beliebig lagerfähig.