

Diisononylterephthalat (DINT) als Weichmacher für thermoplastische Anwendungen

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Diisononylterephthalat (DINT) als
5 Weichmacher zur Erhöhung der Tieftemperaturflexibilisierung und/oder zur Erhöhung der Permanenz in Polymer-Zusammensetzungen für thermoplastische Anwendungen.

Polyvinylchlorid (PVC) ist eines der wirtschaftlich bedeutendsten Polymere und wird sowohl als Hart-PVC wie auch als Weich-PVC in vielfältigen Anwendungen eingesetzt.

- 10 Wichtige Anwendungsbereiche sind beispielsweise Profile, Fußbodenbeläge, Tapeten sowie Kunstleder. 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). Als weitere Weichmacher sind in neuerer Zeit Cyclohexandicarbonsäureester
15 bekannt geworden wie beispielsweise Diisononylcyclohexancarbonsäureester (DINCH). Als weitere Alternative werden auch bestimmte Terephthalate wie beispielsweise Di-2-ethylhexyl-terephthalat (DEHT) verwendet.

- Ein wesentliches Entscheidungskriterium für die Auswahl eines Weichmachers ist
20 dessen Permanenz in der entsprechenden Endanwendung, z.B. im entsprechenden Kunststoff-Formkörper bzw. -Artikel. Die Permanenz des Weichmachers wird vor allem durch seine Migrationsneigung und die Flüchtigkeit des Weichmachers in bzw. aus der entsprechenden Polymermatrix bestimmt. Eine möglichst geringe Flüchtigkeit ist allgemein anzustreben, damit der Anteil an durch Verdampfen aus dem Kunststoff-
25 Artikel emittierten Weichmacher möglichst gering bleibt. Dies hat für den Werkstoff zur Folge, dass die mechanischen Eigenschaften konstant bleiben, insbesondere auch dann, wenn der Werkstoff einer erhöhten thermischen Belastung (d.h. einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Gebrauchstemperatur) ausgesetzt wird.

Die Flüchtigkeit kann zum einen aus dem Siedepunkt des Weichmachers selbst, aber auch durch Bestimmung des Masseverlustes eines mit diesem Weichmacher hergestellten PVC-Artikels nach Lagerung bei erhöhter Temperatur bestimmt werden.

5 Für die Anwendung als Isolier- oder Mantelmaterial für Elektrokabel werden Weich-PVC enthaltende Formulierungen eingesetzt. Hier werden an die entsprechenden Formulierungen aus Sicherheitsgründen hohe Anforderungen bezüglich der Flüchtigkeit, der mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie beispielsweise auch der Thermostabilität gestellt. Diese Anforderungen werden in den meisten Fällen
10 durch nationale oder internationale Normen wie die DIN EN 50363-4-1 (VDE 0207-363-4-1), DIN EN 50363-3 (VDE 0207-363-3) oder beispielsweise durch UL-Standards (Underwriters Laboratories) definiert. Zu diesen Anforderungen gehört auch, dass die Kabelbeschichtungen und Kabelummantelungen eine gute Tieftemperaturflexibilisierung zeigen, d. h. auch bei tiefen Temperaturen biegsam bleiben und nicht brüchig werden.

15 Eine hohe Permanenz und eine gute Tieftemperaturflexibilität ist auch in anderen Anwendungsbereichen thermoplastischer Compounds von großer Wichtigkeit, beispielsweise für PVC-Schläuche und PVC-Membranen (z. B. Dachmembranen), sowie für PVC-Fußbodenbeläge.

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine chemische
20 Substanz zur Verwendung als Weichmacher in Zusammensetzungen für thermoplastische Anwendungen bereitzustellen, die eine hohe Permanenz in der entsprechenden Endanwendung und dementsprechend eine geringe Migrationsneigung und Flüchtigkeit aufweist, sowie im vollen Umfang den mechanischen und elektrischen Ansprüchen dieses Anwendungsbereiches gerecht wird.

25 Aus der Literatur (Beeler in Soc. Plast. Eng., Tech. Pap. (1976), 22, 613-615) ist bekannt, dass sich die anwendungstechnischen Eigenschaften von Terephthalaten denen der entsprechenden Phthalate mit um ein C-Atom längeren Seitenketten ähneln. So verhalten sich beispielsweise Di-2-ethylhexylterephthalat (DEHT, C8-Terephthalat)
30 und DINP (C9-Phthalat) relativ ähnlich.

In der WO 2009/095126 werden Diisononylester der Terephthalsäure beschrieben, die einen bestimmten Verzweigungsgrad aufweisen. Es wird behauptet, dass diese als Weichmacher oder Teil einer Weichmacherzusammensetzung in Kunststoffen oder Kunststoffkomponenten einsetzbar seien, u. a. auch weil diese Produkte eine niedrige Glasübergangstemperatur aufweisen und sie in einem bestimmten Temperaturintervall flüssig sind. Allerdings wurde an Hand eines einzigen Beispiels nur gezeigt, dass hiermit ein gut zu verarbeitendes Plastisol erhalten werden kann. Plastisole sind jedoch nur fließfähige Mischungen von Weichmachern und Polymeren (und ggf. anderen Additiven), sie sind noch nicht „ausgeliefert“ und daher kein weichgemachter Kunststoff. Daher kann über die Eignung für bestimmte Anwendungen keine Aussage abgeleitet werden.

Prinzipiell gilt, dass die Flüchtigkeit eines Weichmachers innerhalb einer homologen Reihe mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, d.h. dass gleichzeitig seine generelle Einsetzbarkeit bei erhöhten Gebrauchstemperaturen zunimmt. Für Anwendungen mit unterschiedlich hohen Gebrauchstemperaturen kann somit die Auswahl unterschiedlicher Weichmacher notwendig sein.

So ist aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt, dass die durch den Masseverlust des PVC-Artikels (z.B. einer PVC-Folie) bestimmte Flüchtigkeit von **Di-ethylhexyl-Terephthalat** (DEHT) höher liegt, als die von entsprechenden Artikeln, welche als Weichmacher **Di-isononyl-(ortho)phthalat** (DINP) enthalten.

Es war daher zu erwarten, dass beim Vergleich von **Di-isononyl-Terephthalat** (DINT) mit C10-(ortho)Phthalaten wie **Di-propylheptyl-(ortho)phthalat** (DPHP) oder **Di-isodecyl-(ortho)phthalat** (DIDP), welche standardmäßig in Anwendungen mit erhöhter Gebrauchstemperatur zum Einsatz kommen, das C9-Terephthalat die höhere Flüchtigkeit aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde jedoch gefunden, dass Kunststoff-Artikel, insbesondere PVC-Artikel wie z.B. PVC-Folien, PVC-Kabelbeschichtungen, PVC-Kabelummantelungen usw. welche **Di-isononyl-Terephthalat (DINT)** als Weichmacher enthalten, einen geringeren Masseverlust nach Lagerung bei höherer Temperatur aufweisen, als die entsprechenden Kunststoff-Artikel, welche den gleichen Massenanteil an DIDP oder DPHP als Weichmacher enthalten.

Damit können Kunststoff-Artikel zur Verfügung gestellt werden, die hervorragende Materialeigenschaften (u.a. einen deutlich geringeren Massenverlust bei erhöhter Gebrauchstemperatur) aufweisen, und gleichzeitig frei von *ortho*-Phthalaten sind, wobei zur Herstellung des **Di-isononyl-Terephthalat** ein Alkohol verwendet wird, der industriell in großen Mengen verfügbar ist. Estern des Isononylalkohols stehen damit Anwendungen offen, die bislang den teureren Estern von C10-Alkoholen vorbehalten waren.

Die Verwendung von **Diisononylterephthalat (DINT)** als Weichmacher für thermoplastische Anwendungen hat gegenüber anderen aus dem Stand der Technik bekannten Weichmachern den zusätzlichen Vorteil, dass sich die erhaltenen Kunststoff-Artikel, insbesondere PVC-Artikel wie z.B. Kabelbeschichtungen und Kabelummantelungen, durch eine besonders niedrige Glasübergangstemperatur auszeichnen und somit eine gute Tieftemperaturflexibilisierung zeigen.

Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die hohe Permanenz der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester auch bei erhöhten Temperaturen die Weichmacherbelastung von Raumluft und Hausstaub signifikant reduziert werden kann. Dies ist insbesondere für Fußbodenbeläge und PVC-Membranen (z. B. Dachfolien und Dachbahnen) von hoher Wichtigkeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von **Diisononylterephthalat (DINT)** als Weichmacher zur Erhöhung der

Tieftemperaturflexibilisierung und/oder zur Erhöhung der Permanenz in Polymer-Zusammensetzungen für thermoplastische Anwendungen.

Unter thermoplastischen Anwendungen werden dabei alle Anwendungen verstanden, bei denen die Formgebung bei der Verarbeitungstemperatur (130 bis 280 °C, bevorzugt 150 bis 250 °C) vorgenommen wird. Beispiele für thermoplastische Verarbeitungsverfahren sind Kalandrieren, Extrudieren, Spritzgießen, Slush Molding etc. In allen Fällen wird jeweils entweder eine Pulvermischung oder ein Granulat durch Verarbeitung in der Schmelze in die gewünschte Form gebracht. Bei der Verarbeitungstemperatur tritt dann der sogenannte Plastifizierungsvorgang ein, bei dem die geschmolzenen Primärteilchen fein dispergiert werden und nach dem Abkühlen eine weitgehend homogene Masse entsteht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Diisononylterephthalat (DINT) als Weichmacher in Zusammensetzungen für Fußbodenbeläge, Profile, Dachfolien oder Dachbahnen, Kabelisolierungen und Kabelummantelungen verwendet. Weiterhin kann DINT vorteilhaft in Zusammensetzungen für Schläuche und Behältnisse, insbesondere für Lagerung und Transport von Flüssigkeiten wie Wasser, Blut, Infusionslösungen aber auch Getränke verwendet werden. Beispiele für entsprechende Rezepturen für Schläuche und/oder Behältnisse aus dem medizinischen Bereich sind in DE 202010004386 U1 aufgeführt. Die Erhöhung der Tieftemperaturflexibilisierung ist auch hier von Vorteil, da zahlreiche Ernährungslösungen oder Blutkonserven längere Zeit bei tiefer Temperatur gelagert werden, ohne dass die Behältnisse verspröden dürfen. Weiterhin werden zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Schläuche, Schwimmbadfolien und Profile im Außenbereich eingesetzt, wo sie im Sommer hohen und im Winter tiefen Temperaturen ausgesetzt sind und daher eine hohe Tieftemperaturflexibilisierung aber auch niedrige Flüchtigkeit von Vorteil sind.

Zusammensetzungen für thermoplastische Anwendungen, in denen Diisononylterephthalat (DINT) erfindungsgemäß als Weichmacher verwendet wird,

enthalten mindestens ein Polymer und liegen vor der thermoplastischen Verarbeitung insbesondere bevorzugt als Feststoff (z. B. Trockenmischung / Dryblend, Pulver, Granulat) vor.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer, das in der erfindungsgemäß zu verwendenden Zusammensetzung enthalten ist, ein Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylbutyrat (PVB) oder ein Polyalkylmethacrylat (PAMA).
- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat sein.
- 15 In bevorzugter Weise ist die Menge an Terephthalsäurediisononyl ester in der Zusammensetzung 5 bis 150 Massenteile, bevorzugt 10 bis 100 Massenteile, besonders bevorzugt 15 bis 90 Massenteile und ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer.
- 20 In der Zusammensetzung können gegebenenfalls weitere zusätzliche Weichmacher, ausgenommen Terephthalsäurediisononyl ester, enthalten sein, mit denen beispielsweise gezielt Verarbeitungseigenschaften oder die Eigenschaften des Endprodukts eingestellt werden können.
- 25 Diese Weichmacher können beispielsweise ausgewählt sein aus folgender Liste: (ortho-) Phthalsäuredialkylester, bevorzugt mit 4 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette; Trimellitsäuretrialkylester, bevorzugt mit 4 bis 10 C-Atomen in der Seitenkette; Adipinsäuredialkylester, bevorzugt mit 4 bis 13 C-Atomen; Terephthal-säuredialkylester, jeweils bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere 4 bis 7 C-Atomen in der
30 Seitenkette; 1,2-Cyclohexandisäurealkylester, 1,3-Cyclohexandisäure-alkylester und

1,4-Cyclohexandisäurealkylester, hierbei bevorzugt 1,2-Cyclohexan-disäurealkylester, jeweils bevorzugt mit 4 bis 13 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette; Dibenzoesäureester von Glykolen; Alkylsulfonsäureester von Phenol mit vorzugsweise einem Alkylrest, der 8 bis 22 C-Atome enthält; Polymerweichmacher (insbesondere auf Polyesterbasis),
5 Glycerinester, Zitronensäuretriester mit freier oder carboxylierter OH-Gruppe und beispielsweise Alkylresten von 4 bis 9 C-Atomen, Alkylpyrrolidonderivate mit Alkylresten von 4 bis 18 C-Atomen sowie Benzoessäurealkylester, vorzugsweise mit 7 bis 13 C-Atomen in der Alkylkette. In allen Fällen können die Alkylreste linear oder verzweigt und gleich oder verschieden sein.

10

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen kein *ortho*-Phthalat als zusätzlicher Weichmacher eingesetzt.

15

Weiterhin besonders bevorzugt liegt die Flüchtigkeit der zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Terephthalsäureester verwendeten Weichmacher und/oder deren Mischungen auf gleichem Niveau (d.h. z.B. $\pm 20\%$ des bei den erfindungsgemäßen Terephthalsäureestern detektierten Masseverlustes) oder niedriger als bei den erfindungsgemäßen Terephthalsäureestern.

20

Wird ein zusätzlicher Weichmacher eingesetzt, so liegt das Massenverhältnis aus eingesetzten zusätzlicher Weichmachern und Diisononylterephthalat vorzugsweise zwischen 1:20 und 2:1.

25

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäß zu verwendende Zusammensetzung ein oder mehrere PVC-Typen enthält. Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäß zu verwendende Zusammensetzung ein oder mehrere Suspensions-PVC's auf, deren Molekulargewicht angegeben als K-Wert (Fikentscher Konstante) zwischen 60 und 90 und besonders bevorzugt zwischen 65 und 85 liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Zusammensetzung kann weiterhin zur Optimierung der chemischen, mechanischen oder verarbeitungstechnischen Eigenschaften Additive enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, UV-

5 Stabilisatoren, Schmier- bzw. Gleitmitteln, Flammenschutzmitteln, Antistatika, Bioziden, Schlagzähmodifizierern, Treibmitteln, (polymeren) Verarbeitungshilfsmitteln, optischen Aufhellern etc..

Die Thermostabilisatoren neutralisieren u.a. während und/oder nach der Verarbeitung

10 des PVCs abgespaltene Salzsäure und verhindern einen thermischen Abbau des Polymeren. Als Thermostabilisatoren kommen alle üblichen Polymerstabilisatoren, insbesondere 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 erfindungsgemäß

15 zu verwendenden Gemische können einen Gehalt von 0,5 bis 10, bevorzugt 0,8 bis 5, besonders bevorzugt von 1,0 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer an Thermostabilisator aufweisen.

Ebenfalls eingesetzt werden können sog. Costabilisatoren mit weichmachender

20 Wirkung, insbesondere epoxidierte Pflanzenöle. Ganz besonders bevorzugt werden epoxidiertes Leinöl oder epoxidiertes Sojaöl eingesetzt.

Die Antioxidantien sind in der Regel Substanzen, welche den z.B. durch energetische Strahlung verursachten radikalischen Polymerabbau gezielt unterbinden, indem sie

25 beispielsweise mit den entstehenden Radikalen stabile Komplexe bilden. Insbesondere sind sterisch gehinderte Amine - sog. HALS-Stabilisatoren -, sterisch gehinderte Phenole, Phosphite, UV-Absorber wie z. B. Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole und/oder aromatische Amine eingeschlossen. Geeignete Antioxidantien für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen

30 werden z.B. auch im „Handbook of Vinyl Formulating“ (Herausgeber: R.F.Grossman;

J.Wiley & Sons; New Jersey (US) 2008) beschrieben. Der Gehalt an Antioxidantien in den erfindungsgemäßen schäumbaren Gemischen liegt insbesondere bei maximal 10 Massenanteilen, bevorzugt bei maximal 8 Massenanteilen, besonders bevorzugt bei maximal 6 Massenanteilen und insbesondere bevorzugt zwischen 0,01 und 5 Massenanteilen pro 100 Massenanteilen Polymer.

Gleitmittel sollen zwischen PVC-Partikeln wirksam werden und Reibungskräften beim Mischen, Plastifizieren und Verformen entgegenwirken. Sie können auch eingesetzt werden, um das Haftungsverhalten der thermoplastischen Masse auf den (z.B. metallischen) Oberflächen der verwendeten Verarbeitungsmaschinen einzustellen.

Als Pigmente können sowohl anorganische als auch organische Pigmente eingesetzt werden. Der Gehalt an Pigmenten in den erfindungsgemäß zu verwendenden Zusammensetzungen liegt bei maximal 10 Massen-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Massen-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Massen-% pro 100 Massenteilen Polymer. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO_2 , CdS , $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 . Bekannte organische Pigmente sind beispielsweise Azofarbstoffe, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente sowie Anilinpigmente.

Als Flammenschutzmittel können beispielsweise Antimontrioxid, Phosphorsäureester, Chlorparaffine, Bromverbindungen, Aluminiumhydroxid, Borverbindungen, Molybdäntrioxid oder Ferrocen verwendet werden. Bevorzugt werden Antimontrioxid, Aluminiumhydroxid oder Phosphorsäureester oder andere, beispielsweise Wasser abspaltende Verbindungen eingesetzt. Flammenschutzmittel mindern die Entflammbarkeit und können ggf. auch die Rauchentwicklung beim Verbrennen reduzieren. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen Anteil an Flammenschutzmitteln von bis zu 120 Massenteile pro 100 Teile Polymer, bevorzugt 0,01 bis 25 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer enthalten.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Mischungen können alle dem Stand der Technik entsprechenden Füllstoffe enthalten. Beispiele solcher Füllstoffe sind mineralische und/oder synthetische und/oder natürliche, organische und/oder anorganische Materialien, wie z. B. Calciumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Schichtsilikat, Industrieruß, Bitumen, Holz (z. B. pulverisiert, als Granulat, Mikrogranulat, Fasern usw.), Papier, Natur- und/oder Synthetikfasern usw.. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einem der eingesetzten Füllstoffe um ein Calciumcarbonat oder ein Calcium-Magnesium-Carbonat.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Zusammensetzung kann auf verschiedene Weisen erfolgen. In der Regel wird jedoch die Zusammensetzung durch intensives Mischen aller Komponenten in einem geeigneten Mischbehälter bei erhöhten Temperaturen hergestellt. Hierbei wird das PVC-Pulver bei Temperaturen bis ca. 80 °C mechanisch, d.h. beispielsweise in Fluidmischern, Turbomischern, Trogmischern oder Bandschneckenmischern mit dem Weichmacher und den anderen Komponenten vermischt. Dabei werden die Komponenten gleichzeitig oder bevorzugt nacheinander zugegeben (siehe auch E. J. Wickson, „Handbook of PVC Formulating“, John Wiley and Sons, 1993, S. 747 ff). Zunächst dringt auf diese Weise der Weichmacher in die Hohlräume des PVC-Korns adhäsiv ein. Mit fortschreitender Mischtemperatur wird der Weichmacher in die Hohlräume der Primärteilchen, aus denen das PVC-Korn zusammen gesetzt ist, aufgenommen und adsorptiv gebunden. Das Resultat dieses Prozesses ist ein trockenes, in der Regel fließfähiges Pulver, welches als PVC-Trockenmischung oder Dryblend bezeichnet wird. Das Dryblend wird im Anschluss den entsprechenden thermoplastischen Verarbeitungsverfahren zur Erzeugung eines Halbzeugs oder des Endartikels zugeführt, optional wird ein Granulierungsschritt dazwischen geschaltet.

30

Die erfindungsgemäß zu verwendende Zusammensetzung kann besonders vorteilhaft zur Herstellung von Produkten, Halbzeugen und / oder Formkörpern, die zumindest ein

Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid oder Polymethylmethacrylat oder Copolymere davon enthalten, eingesetzt werden. Als solche Produkte sind beispielsweise Fußbodenbeläge, Dachfolien oder Dachbahnen, Bautenschutzfolien, und Kabelummantelungen und Drahtisolierungen zu nennen.

5

In der Regel kann für die erfindungsgemäße Zusammensetzung dann eine besonders gute (d. h. niedrige) Glasübergangstemperatur erzielt werden, wenn ein Weichmacher verwendet wird, der selbst eine niedrige Glasübergangstemperatur aufweist und/oder wenn mit hohem Weichmacheranteil gearbeitet wird. Mischt man PVC und

10

Weichmacher zu einem Dryblend, so kann man in der Regel die Glasübergangstemperaturen der eingesetzten Komponenten messen, allerdings noch nicht die des „fertigen Weich-PVC´s“ nach der thermoplastischen Verarbeitung. Es ist daher wichtig, für die Beurteilung der Güte der Kälteflexibilisierung die

15

Glasübergangstemperatur des verarbeiteten Kunststoffartikels oder Halbzeugs zu

15

messen. Als geeignetste Messmethode wird die Torsionsschwingungsanalyse angesehen, da hier eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist und klar definierte Glasübergangspunkte erkennbar sind. Bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Weich-PVC mittels kalorimetrischer Methoden, wie beispielsweise Differential Scanning Calorimetry (DSC), sind die Glasübergänge aufgrund sehr geringer Wärmetönungen oft nur schlecht oder nicht zu erkennen. Prüfkörper, die durch Verarbeitung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt wurden, weisen insbesondere Glasübergangstemperaturen im Bereich von -70 °C bis +10 °C, bevorzugt im Bereich von -60 °C bis -5°C, besonders bevorzugt von -50 °C bis -20 °C und ganz besonders bevorzugt von -45 °C bis -30 °C auf.

25

Weiterhin kann unter Verwendung von DINT eine deutlich verringerte Flüchtigkeit und teilweise deutlich höhere Durchgangswiderstände und somit verbesserte Isolationswirkung als mit den entsprechenden Phthalaten oder den um je ein C-Atom in der Seitenkette verlängerten Phthalaten erzielt werden.

30

Die Kombination aus niedriger Glasübergangstemperatur auf der einen Seite und geringer Flüchtigkeit auf der anderen Seite ist insbesondere bei Anwendungen wichtig, bei denen die Endartikel sowohl tiefen Temperaturen als auch höheren Temperaturen ausgesetzt sind.

5

Hier sind besonders im Außenbereich oder in der Erde verlegte Kabel zu nennen, da diese zum einen auch bei winterlichen Temperaturen nicht verspröden dürfen, allerdings aber auch die durch die Stromleitung bedingten hohen Temperaturen ohne nennenswerten Masseverlust und damit Leistungseinbußen an der Isolierung

10 überstehen müssen.

Aber auch andere technische Artikel zur Verwendung im Außenbereich, wie beispielsweise Schläuche, Profile, Geofolien, LKW-Planen, Verpackungsfolien, können durch Verwendung von DINT vorteilhaft eingestellt werden.

15

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele:

Die Herstellung von Diisononylterephthalat zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurde gemäß WO 2009/095126, unter Verwendung des
5 Isononanols der Evonik Oxeno GmbH, durchgeführt.

Verschiedene Weichmacher zeigen in der Regel unterschiedliche Effizienz, d.h. zur Einstellung einer bestimmten Härte, gemessen über die Shore-A-Härte nach DIN 53 505, werden unterschiedliche Mengen an Weichmacher benötigt. Zum Zwecke der
10 besseren Vergleichbarkeit wurden durch Vorversuche die Mengen an Weichmacher ermittelt, die zur Erzielung einer etwa gleichen Härte nötig waren. Die entsprechenden Weichmachermengen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

1. Herstellen der Prüfkörper:

15 Zunächst wurden Dryblendmischungen in einem Brabender Plasticorder vorgemischt. Nach Temperierung der festen Bestandteile auf 88 °C wurden die flüssigen Bestandteile (Zusammensetzung s. Tabelle 1) hinzugegeben und 20 min im Mischbehälter bei 88 °C homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend auf einem
20 ölbeheizten Kalandr (Fa. Collin, Typ „W 150 AP“) plastifiziert und zu einem Walzfell verarbeitet. Die Temperatur der beiden Walzen betrug jeweils 165 °C. Die Walzzeit betrug 5 Minuten. Das abgekühlte Walzfell wurde dann in einer Laborpresse der Fa. Collin wie folgt zu 1 mm dicken Platten verpresst: Die Temperatur wurde auf 170 °C eingestellt und das Fell zunächst eine Minute bei 5 bar Pressdruck und dann zwei
25 Minuten bei 200 bar verpresst. Anschließend wurde die Pressplatte bei 200 bar innerhalb von 5 min auf 40 °C abgekühlt.

Zur Herstellung von Prüfkörpern zur Bestimmung der Shore-Härte A wurden 2 mm dicke Platten hergestellt, jeweils drei davon übereinandergelegt und danach gemäß den
30 Angaben in Beispiel 2 vermessen.

Rezeptur: (alle Angaben in Massenanteilen)

Tabelle 1:

Beispiel	A	B	C	D	E
Solvin S 271 PC (Fa. Solvin)	100	100	100	100	100
DINT (erfindungsgemäß)	53				
VESTINOL 9 (DINP von Evonik Oxeno, Vergleichsbeispiel)		50			
JAYFLEX DIDP (Fa. Exxon Mobil, Vergleichsbeispiel)			53		
Palatinol 10 P (DPHP von BASF, Vergleichsbeispiel)				53	
Eastman 168 (DEHT von Eastman, Vergleichsbeispiel)					50
OMYA BSH (Calciumcarbonat, Fa. Omya)	80	80	80	80	80
BP MC KA 83/5 (Stabilisator, Fa. Baerlocher)	4	4	4	4	4

2. Bestimmung der Shore-Härte A

Die Messungen selbst wurden nach DIN 53 505 mit einem Shore-A-Messgerät der Fa. Zwick-Roell durchgeführt, der Messwert jeweils nach 3 Sekunden abgelesen. An jedem Probekörper wurden drei verschiedene Messungen an verschiedenen Stellen (nicht im Randbereich) durchgeführt und jeweils der Mittelwert notiert.

Tabelle 2:

Beispiel	A (DINT, erfindungsgemäß)	B (DINP)	C (DIDP)	D (DPHP)	E (DEHT)
Shore-Härte A	92	90	91	92	92

Alle Shore-Härten bewegten sich im Intervall von 91 ± 1 , d.h. im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode und können somit als praktisch gleich angesehen werden.

3. Messung der Flüchtigkeiten an Prüfkörpern

Aus den 1 mm dicken Prüfplatten wurden kreisrunde Prüfkörper ausgestanzt, 24 h im Normklima (23 °C, 50% relative Luftfeuchte) konditioniert und danach 7 Tage bei 100 °C im Umluftschrank gelagert, danach wieder wie oben konditioniert und zurückgewogen. Die Massedifferenzen wurden dann auf die Masse vor Beginn der Lagerung bezogen.

Tabelle 3:

Beispiel	A (DINT, erfindungsgemäß)	B (DINP)	C (DIDP)	D (DPHP)	E (DEHT)
Masseverlust in %	0,17	0,86	0,49	0,74	1,74

4. Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstandes

Die nachfolgenden Messungen wurden nach DIN IEC 60093 (VDE 0303 Teil 30) durchgeführt.

5

Tabelle 4:

Beispiel	A (DINT, erfindungsgemäß)	B (DINP)	C (DIDP)	D (DPHP)	E (DEHT)
Spezifischer Durchgangswiderstand in 10^{13} Ohm*cm bei 23 °C	7,74	1,65	1,86	2,14	17,1
Spezifischer Durchgangswiderstand in 10^{11} Ohm*cm bei 70 °C	33	3,22	3,41	3,38	48,5

DEHT zeigt zwar gute Ergebnisse beim Durchgangswiderstand, allerdings Schwächen in der Flüchtigkeit. Demgegenüber zeigt DINT sowohl beim Durchgangswiderstand als auch bei der Flüchtigkeit bessere Ergebnisse als die Standard-Weichmacher DPHP und DIDP.

15

5. Verhalten in der Kälte

Zur Bestimmung der Tieftemperaturflexibilität wurden die Prüfkörper mit Hilfe der Torsionsschwingungsanalyse vermessen. Aus den 1 mm dicken Folien wurden 60 mm lange, 80 mm breite und 1 mm dicke Stücke ausgestanzt und von diesen in einem Torsionspendel vom Typ MYRENNE ATM III nach DIN EN ISO 6721 (Teil 2) bei

Temperaturen von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Frequenz von 1 s^{-1} jeweils der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' bestimmt.

Aus dem Maximum von G'' wurde die Glasübergangstemperatur T_g bestimmt. Diese ist
5 ein Maß für die Flexibilität bei tiefen Temperaturen.

Die Glasübergangstemperaturen der Prüfkörper sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5:

Rezeptur	A (DINT, erfindungsgemäß)	B (DINP)	C (DIDP)	D (DPHP)	E (DEHT)
Glasübergangstemperatur in $^{\circ}\text{C}$	-36	-36	-29	-30	-34

10

Die Kälteflexibilisierung unter Verwendung der DINT enthaltenden
erfindungsgemäßen Mischung ist praktisch identisch mit der unter Verwendung von
DINP erzielten. Gegenüber den C10-Phthalaten ist eine deutliche Steigerung zu
15 erkennen, auch gegenüber DEHT wird eine Verbesserung erzielt.

Bedingt durch die äußerst niedrige Flüchtigkeit, den verbesserten
Durchgangswiderstand und die exzellente Kälteflexibilisierung, dargestellt am
Glasübergangspunkt der entsprechenden Folie, ist die Verwendung von DINT für
20 thermoplastische Anwendungen eine klare Verbesserung gegenüber dem Stand der
Technik.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Diisononylterephthalat (DINT) als Weichmacher zur Erhöhung der Tieftemperaturflexibilisierung und/oder zur Erhöhung der Permanenz in Polymer-
5 Zusammensetzungen für thermoplastische Anwendungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen zur Herstellung von Fußbodenbelägen, Dachfolien oder Dachbahnen und Kabelummantelungen verwendet werden.
- 10 3. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und Copolymeren davon, oder Poylalkylmethacrylat (PAMA), enthält.
- 15 4. Verwendung nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Polyvinylchlorid ist.
5. Verwendung nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein
20 Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Methylacrylat, Ethylacrylat, oder Butylacrylat ist.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Menge an Diisononylterephthalat (DINT) in der Zusammensetzung 5 bis 90 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer beträgt.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere Weichmacher ausgenommen

Terephthalsäurediisononyl ester in der Zusammensetzung enthalten sind.

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen weiteren Weichmacher enthält, wobei das Massenverhältnis aus eingesetztem weiteren Weichmacher und Diisononylterephthalat zwischen 1:20 und 2:1 liegt.

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Suspensions-PVC enthält.

10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Additive aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Viskositätsregulierer und Gleitmittel.

11. Durch thermoplastische Verarbeitung hergestelltes Kunststoff-Produkt enthaltend eine Polymer-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Torsionsschwingungsanalyse oder DMTA bestimmte Glasübergangstemperatur der Polymer-Zusammensetzung bei maximal -30 °C, vorzugsweise im Bereich von -45 bis -30 °C liegt.

12. Polymer-Zusammensetzung enthaltend ein Diisononylterephthalat, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine niedrigere Flüchtigkeit aufweist als dieselbe Zusammensetzung, die anstelle eines Diisononylterephthalats ein C10-Phthalat enthält.