

Polymer-Zusammensetzung enthaltend DINT als Weichmacher

Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, Terephthalsäurediisnonylester (DINT) als Weichmacher und mindestens einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt.

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 (ortho)-Phthalsäureester wie Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP), Diisnonylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP). Ortho-Phthalsäureester geraten jedoch wegen ihrer toxikologischen Eigenschaften zunehmend in Bedrängnis. Als alternative Weichmacher sind in daher neuerer Zeit Cyclohexandicarbonsäureester beschrieben worden, wie beispielsweise Diisnonylcyclohexancarbonsäureester (DINCH).

Es ist bekannt, dass mit zunehmender Kettenlänge der Ester die Unverträglichkeit des Weichmachers mit dem PVC ansteigt. Dies kann zur Konsequenz haben, dass PVC-Zusammensetzungen wie z.B. PVC-Plastisole atypische (z.B. ungewöhnlich hohe) und nicht vorhersehbare Viskositätsverläufe (z.B. in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit) zeigen, die die Verarbeitung der PVC-Plastisole erschweren. Bei der Herstellung von Folien zeigt sich oftmals, dass diese zunehmend intransparent erscheinen und/oder eine Verfärbung der Folie eintritt, die sich beispielsweise in einem erhöhten Gelbwert widerspiegelt, und die in den meisten Anwendungen unerwünscht ist.

Hinzu kommt, dass durch die geringere Verträglichkeit von Weichmachern und PVC die Permanenz der Weichmacher verringert wird, d. h. dass diese relativ schnell aus dem

PVC-Halbzeug, -Fertigzeug bzw. -Produkt austreten, wodurch eine starke Funktions- und Wertminderung des entsprechenden Teils entsteht. In einigen dieser Fälle kann das Verhalten des Weichmachers plakativ als „ausbluten“ oder „ausschwitzen“ bezeichnet werden.

5

Es ist daher bei der Herstellung von PVC-Plastisolen eine Forderung, dass bei der Verarbeitung eine möglichst niedrige Viskosität eingehalten wird. Darüber hinaus ist auch eine hohe Lagerstabilität des PVC-Plastisols erwünscht. Aus PVC-Plastisolen hergestellte Folien sollen transparent sein und einen möglichst niedrigen Gelbwert aufweisen.

10 Der Weichmacher soll zudem eine hohe Permanenz aufweisen.

Zusammensetzungen, die die oben genannten Forderungen erfüllen und vorteilhafterweise gleichzeitig keine *ortho*-Phthalate enthalten, sind bisher kaum bekannt.

15 Als weitere Weichmacher sind im Stand der Technik auch Terephthalsäuralkyl-ester 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,
20 dass Terephthalsäureester mit vier bis fünf C-Atomen in der längsten Kohlenstoffkette des Alkohols als Weichmacher für PVC gut geeignet sind. Es wird auch angegeben, 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 Terephthalsäuredialkylester auch in chemisch oder mechanisch
25 geschäumten Schichten oder in Kompaktschichten bzw. Grundierungen eingesetzt werden können.

Die WO 2009/095126 A1 beschreibt Gemische von Diisononylestern der Terephthalsäure sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Diisononylterephthalatgemische zeichnen
30 sich durch einen bestimmten durchschnittlichen Verzweigungsgrad der Isononylreste

aus, der im Bereich von 1,0 bis 2,2 liegt. Die Verbindungen werden als Weichmacher für PVC eingesetzt. Nachteilig bei solchen langkettigen Terephthalaten ist allerdings ihre im Vergleich mit *ortho*-Phthalaten bekannt niedrigere Verträglichkeit mit der Polymermatrix, die sich u.a. durch die geringere Polarisierbarkeit der Weichmachermoleküle in Folge der höheren Molekülsymmetrie ergibt.

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, lagerstabile PVC-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die toxikologisch unbedenkliche Weichmacher aufweisen, die als Plastisole niedrigviskos sind, um eine schnelle Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen zu ermöglichen, und die Formkörper mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften ergeben.

Diese technische Aufgabe wird gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, Terephthalsäurediisononylester (DINT) als Weichmacher, wobei der durchschnittliche Verzweigungsgrad der Isononylgruppen des Esters im Bereich von 1,15 bis 2,5, bevorzugt im Bereich von 1,15 bis 2,3, besonders bevorzugt im Bereich von 1,25 bis 2,2, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,25 bis 2 und ganz besonders insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,25 bis 1,45 liegt, und einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass die Unverträglichkeiten zwischen Polymer und Weichmacher, die zu den beschriebenen unerwünschten Effekten führen, sofern sie von der Verarbeitungstemperatur abhängen, insbesondere dann auftreten, wenn die Gelierung und damit die Ausbildung einer quasi-homogenen Phase erst bei hohen Temperaturen erfolgt, wie dies auch für die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester der Fall ist.

Es wurde zudem überraschenderweise festgestellt, dass mit einer Zusammensetzung enthaltend einen Terephthalsäurediisononylester mit dem entsprechenden durchschnittlichen Verzweigungsgrad als Weichmacher und einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, trotz der im Vergleich mit Weichmachern des Standes der Technik deutlich langsameren Gelierung der Terephthalsäurediisononylester und der geringeren Weichmachereffizienz Folien erhalten werden, die weder bei der Transparenz, noch beim Gelwert Abweichungen gegenüber dem Stand der Technik zeigen. Dabei war insbesondere überraschend, dass sich einerseits eine Vielzahl unterschiedlicher zusätzlicher Weichmacher, die die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, einsetzen lässt, andererseits nur geringe Mengen an diesen zusätzlichen Weichmachern benötigt werden, um die gewünschte Wirkung zu erzielen.

Der Verzweigungsgrad der verwendeten Terephthalsäureester ist dabei insbesondere für die Steuerung bzw. Einstellung der Weichmacherviskosität, der Plastisolviskosität, der Verarbeitungsfähigkeit (insbesondere bei Streichauftragsverfahren) sowie der Weichmacherverträglichkeit von besonderer Bedeutung.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass eine Zusammensetzung enthaltend einen Terephthalsäurediisononylester mit dem entsprechenden durchschnittlichen Verzweigungsgrad als Weichmacher und einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, eine deutlich verbesserte Thermostabilität, d. h. eine deutlich spätere Verfärbung bei Lagerung bei erhöhter Temperatur zeigt als Zusammensetzungen des Standes der Technik.

Nachfolgend wird die Ermittlung des durchschnittlichen Verzweigungsgrades der Isononylgruppen des Terephthalsäurediisononylesters beschrieben.

Die Ermittlung des durchschnittlichen Verzweigungsgrades der Isononylreste im Terephthalsäurediestergemisch kann durch ^1H -NMR- oder ^{13}C -NMR-Methoden erfolgen. Gemäss der vorliegenden Erfindung erfolgt die Ermittlung des durchschnittlichen Ver-

zweigungsgrades bevorzugt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie in einer Lösung der Diisononylester in Deuteriochloroform (CDCl_3). Für die Aufnahme der Spektren werden 20 mg Substanz in 0,6 ml CDCl_3 (enthaltend 1 Massen-% TMS) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm gefüllt. Sowohl die zu untersuchende Substanz als auch das verwendete CDCl_3 können zunächst über ein Molekularsieb getrocknet werden, um Verfälschungen der Messwerte durch evtl. vorhandenes Wasser auszuschliessen.

Die Methode der Bestimmung des durchschnittlichen Verzweigungsgrades ist gegenüber anderen Methoden zur Charakterisierung von Alkoholresten, wie sie z. B. in WO 03/029339 beschrieben werden vorteilhaft, da Verunreinigungen mit Wasser im wesentlichen keinen Einfluss auf die Messergebnisse und deren Auswertung haben. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen können prinzipiell mit jedem handelsüblichen NMR-Gerät durchgeführt werden. Für die vorliegenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Gerät vom Typ Avance 500 der Firma Bruker eingesetzt. Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 300 K mit einem Delay (Verzögerung) von $d1 = 5$ Sekunden, 32 Scans (Durchgänge), einer Pulslänge von $9,7 \mu\text{s}$ und einer Sweep Width (Spektrale Breite) von 10000 Hz mit einem 5 mm BBO-Probenkopf (broad band observer; Breitbandbeobachtung) aufgenommen. Die Resonanzsignale werden gegen die chemischen Verschiebungen von Tetramethylsilan (TMS = 0 ppm) als internen Standard aufgezeichnet. Mit anderen handelsüblichen NMR-Geräten werden mit den gleichen Betriebsparametern vergleichbare Ergebnisse erhalten. Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren der Gemische von Diisononylestern der Terephthalsäure weisen im Bereich von 0,5 ppm bis zum Minimum des niedrigsten Tals im Bereich von 0,9 bis 1,1 ppm Resonanzsignale auf, die im wesentlichen durch die Signale der Wasserstoffatome der Methylgruppe(n) der Isononylgruppen gebildet werden. Die Signale im Bereich der chemischen Verschiebungen von 3,6 bis 4,4 ppm können im wesentlichen den Wasserstoffatomen der Methylengruppe, die dem Sauerstoff des Alkohols bzw. des Alkoholrests benachbart ist, zugeordnet werden. Die Quantifizierung erfolgt durch Bestimmung

der Fläche unter den jeweiligen Resonanzsignalen, d. h. der vom Signal von der Grundlinie eingeschlossenen Fläche.

Handelsübliche NMR-Geräte verfügen über Vorrichtungen zur Integration der Signalfäche. In den vorliegenden NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde die Integration mit Hilfe der Software "xwinnmr", Version 3.5 durchgeführt. Anschliessend wird der Integralwert der Signale im Bereich von 0,5 bis zum Minimum des niedrigsten Tals im Bereich von 0,9 bis 1,1 ppm durch den Integralwert der Signale im Bereich von 3,6 bis 4,4 ppm dividiert und man erhält so ein Intensitätsverhältnis, dass das Verhältnis der Anzahl der Wasserstoffatome, die in einer Methylgruppe vorhanden sind, zur Anzahl der Wasserstoffatome, die in einer einem Sauerstoff benachbarten Methylengruppe vorhanden sind, angibt. Da pro Methylgruppe drei Wasserstoffatome und in jeder einem Sauerstoff benachbarten Methylengruppe zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, müssen die Intensitäten jeweils durch 3 bzw. 2 geteilt werden, um das Verhältnis der Anzahl der Methylgruppen zur Anzahl der einem Sauerstoff benachbarten Methylengruppe im Isononylrest zu erhalten. Da ein lineares primäres Nonanol, welches nur eine Methylgruppe und eine einen Sauerstoff benachbarte Methylengruppe aufweist, keine Verzweigung enthält und demnach einen durchschnittlichen Verzweigungsgrad von 0 aufweisen muss, muss von dem Verhältnis noch der Betrag 1 subtrahiert werden. Der durchschnittliche Verzweigungsgrad V kann also gemäss der Formel

$$V = 2/3 * I(\text{CH}_3)/I(\text{OCH}_2) - 1$$

aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis berechnet werden. Hierin bedeutet V = Verzweigungsgrad, $I(\text{CH}_3)$ = Flächenintegral, welches im Wesentlichen den Methylwasserstoffatomen zugeordnet ist, und $I(\text{OCH}_2)$ = Flächenintegral der Methylenwasserstoffatome in Nachbarschaft zum Sauerstoff.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat,

Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon. In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein Polymer, das in der Zusammensetzung enthalten ist, ein Polyvinylchlorid. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylbutyrat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat.

In bevorzugter Weise ist die Menge an Terephthalsäurediisononylester in der Zusammensetzung 5 bis 120 Massenteile, bevorzugt 10 bis 100 Massenteile, besonders bevorzugt 15 bis 90 Massenteile und ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer.

In der Zusammensetzung können gegebenenfalls weitere zusätzliche Weichmacher, ausgenommen Terephthalsäurediisononylester, enthalten sein.

Es ist essentiell, dass die Zusammensetzung gemäß der Erfindung mindestens einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, enthält. Die Verarbeitungstemperatur wird dabei insbesondere im anwendungstechnischen Bereich der Polymerplastisole vor allem durch die Temperatur gekennzeichnet, ab der bei der Gelierung ein signifikanter Anstieg der Plastisolviskosität erfolgt, sowie durch die Temperatur, ab der die (für das jeweilige System) maximal erreichbare Plastisolviskosität erreicht wird. Als erfindungsgemäß gelten somit alle Weichmacher, bei deren Zusatz mindestens eine der beiden Temperaturen im Vergleich zu einer analogen Probe, die nur die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester als Weichmacher enthält, zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Insbesondere bevorzugt sind dabei solche zusätzlichen Weichmacher, die gleichzeitig eine niedrigere Eigenviskosität als die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester aufweisen und/oder zu einer im Vergleich zu einer analogen Probe, die nur die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester als Weichmacher enthält, niedrigeren Plastisolviskosität führen. Solche zusätzlichen Weichmacher sind beispielsweise ausgewählt aus folgender Liste:

Phthalsäuredialkylester, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen in der Alkylkette; Trimellitsäuretrialkylester, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen in der Seitenkette; Adipinsäuredialkylester, bevorzugt mit 4 bis 9 C-Atomen; Terephthalsäuredialkylester, jeweils bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, insbesondere 4 bis 7 C-Atomen in der Seitenkette; 1,2-

- 5 Cyclohexandisäurealkylester, 1,3-Cyclohexandisäurealkylester und 1,4-Cyclohexandisäurealkylester, hierbei bevorzugt 1,2-Cyclohexandisäurealkylester, jeweils bevorzugt mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette; Dibenzoesäureester von Glykolen; Alkylsulfonsäureester von Phenol mit vorzugsweise einem Alkylrest, der 8 bis 22 C-Atome enthält; Glycerinester, Isosorbidester, Citronensäuretriester mit freier
10 oder carboxylierter OH-Gruppe und beispielsweise Alkylresten von 4 bis 8 C-Atomen, epoxidierte Öle, insbesondere epoxidiertes Sojaöl und/oder epoxidiertes Leinöl, 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.

- 15 Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Mischungen kein *ortho*-Phthalat als zusätzlicher Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, eingesetzt.

- In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der in der
20 erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um ein Trimellitsäuretrialkylester. Bevorzugt weist dieser Trimellitsäuretrialkylester Esterseitenketten mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen auf, wobei die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich
25 bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine Gruppe mit maximal 7 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 6 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 5 Kohlenstoffatomen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um ein Adipinsäuredialkylester. Bevorzugt weist dieser Adipinsäuredialkylester Esterseitenketten mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen auf, wobei auch hier die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine Gruppe mit maximal 8 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 7 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 6 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei mindestens einem der verwendeten Adipinsäuredialkylester um Dioctyladipat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um ein Terephthalsäuredialkylester. Bevorzugt weist dieser Terephthalsäuredialkylester Esterseitenketten mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen auf, wobei wiederum die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine Gruppe mit maximal 9 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 8 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 7 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei mindestens einem der verwendeten Terephthalsäuredialkylester um Di-*n*-heptylterephthalat, Di-*iso*-heptylterephthalat, Di-*n*-butylterephthalat, Di-(3-methylbutyl)terephthalat, Di-(2-methylbutyl)terephthalat oder Di-*n*-pentylterephthalat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um einen Dialkylester der Cyclohexandicarbonsäure, besonders bevorzugt um einen Dialkylester der 1,2-

Cyclohexandicarbonsäure. Bevorzugt weist dieser Cyclohexandicarbonsäuredialkylester Esterseitenketten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen auf, wobei wiederum die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens
5 einer der vorhandenen Estergruppen um eine Gruppe mit maximal 8 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 7 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 6 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei mindestens einem der verwendeten Cyclohexandicarbonsäuredialkylester um 1,2-Cyclohexansäuredi-*n*-pentylester, 1,2-
10 Cyclohexansäuredi-*n*-heptylester, 1,2-Cyclohexansäuredi-*iso*-heptylester, 1,2-Cyclohexansäuredi-*n*-butylester, 1,4-Cyclohexansäuredi-*n*-butylester, 1,3-Cyclohexansäuredi-*n*-butylester oder 1,2-Cyclohexansäuredi(-3-methylbutyl)ester.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem
15 der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um einen Glycerinester, besonders bevorzugt um einen Glycerintriester. Die Estergruppen können dabei sowohl von aliphatischer als auch aromatischer Struktur, linear und/oder verzweigt sein und zusätzlich zu ihrer Esterfunktion auch weitere funktionale Gruppen wie z.B. Epoxy- und/oder Hydro-
20 xygruppen enthalten. Im letzteren Fall sind diese bevorzugt carboxyliert, insbesondere acetyliert. Bevorzugt weist dieser Glycerinester Esterseitenketten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen auf, wobei wiederum die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine
25 Gruppe mit maximal 15 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 12 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 9 Kohlenstoffatomen. Insbesondere besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine lineare aliphatische Estergruppe mit maximal 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt maximal 12
30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt maximal 9 Kohlenstoffatomen und insbeson-

dere bevorzugt maximal 7 Kohlenstoffatomen. In einer besonderen, bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine Acetylgruppe (d.h. einen Essigsäureester). In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der verwendeten Glycerinester um ein Glycerintriacetat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform handelt es sich bei mindestens einem der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, um einen Citronensäuretriester mit freier oder carboxylierter OH-Gruppe. Die Estergruppen können dabei auch hier sowohl von aliphatischer als auch aromatischer Struktur sein. Insbesondere bevorzugt handelt es sich um einen Citronensäuretrialkylester mit carboxylierter OH-Gruppe. Bevorzugt weist dieser Citronensäuretrialkylester Esterseitenketten mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen auf, wobei wiederum die Estergruppen entweder die gleiche oder eine voneinander verschiedene Anzahl an Kohlenstoffatomen aufweisen können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einer der vorhandenen Estergruppen um eine Gruppe mit maximal 9 Kohlenstoffatomen pro Estergruppe, insbesondere bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 8 Kohlenstoffatomen und ganz besonders bevorzugt um eine Gruppe mit maximal 7 Kohlenstoffatomen. Insbesondere handelt es sich bei mindestens einem der verwendeten Citronensäureestern um Acetyl-tri-iso-butylcitrat, Acetyl-tri-*n*-butylcitrat, Acetyl-tri-*n*-pentylcitrat oder Acetyl-tri-*iso*-heptylcitrat.

Es ist bevorzugt, dass das Massenverhältnis aus eingesetzten zusätzlichen Weichmachern, die die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, und Diisononylterephthalat zwischen 1:20 und 2:1 liegt, wobei die Bereiche von 1:20 bis 1:15, von 1:17 bis 1:14, von 1:15 bis 1:9, von 1:12 bis 1:8, von 1:10 bis 1:5 und von 1:6 bis 1:1 besonders bevorzugt sind.

Grundsätzlich kann es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beispielsweise um Plastisole handeln. Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Zusammensetzung

zung ein Suspensions-, Masse-, Suspensions-, Mikrosuspensions- oder Emulsions-PVC enthält. Besonders bevorzugt ist mindestens eines der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen PVC-Polymere ein Mikrosuspensions-PVC oder ein Emulsions-PVC. Ganz besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Zusammen-
5 setzung ein PVC auf, das ein Molekulargewicht angegeben als K-Wert (Fikentscher Konstante) von 60 bis 90 und besonders bevorzugt von 65 bis 85 aufweist.

Die Zusammensetzung kann weiterhin bevorzugt Additive enthalten, die insbesondere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen/Verstärkungsmitteln, Pig-
10 menten, Mattierungsmitteln, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Costabilisatoren, Lösungsmitteln, Viskositätsregulierer, Entlüfter, Flammenschutzmitteln, Haftvermittlern und Verarbeitungs- bzw. Prozesshilfsstoffen (wie z.B. Gleitmitteln).

Die Thermostabilisatoren neutralisieren u.a. während und/oder nach der Verarbeitung
15 des PVCs abgespaltene Salzsäure, und verhindern bzw. verzögern 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 insbe-
20 sondere einen Gehalt von 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1,5 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer an Thermostabilisator aufweisen.

Ebenfalls eingesetzt werden können sog. Costabilisatoren mit weichmachender Wir-
kung, insbesondere epoxidierte Pflanzenöle. Ganz besonders bevorzugt werden epoxi-
25 diertes 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 bei-
spielsweise mit den entstehenden Radikalen stabile Komplexe bilden. Insbesondere
30 sind sterisch gehinderte Amine - sog. HALS-Stabilisatoren -, sterisch gehinderte Pheno-

le, Phosphite, UV-Absorber wie z. B. Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole und/oder aromatische Amine eingeschlossen. Geeignete Antioxidantien für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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 Gemischen liegt in vorteilhafter Weise 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.

10

Als Pigmente können im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl anorganische als auch organische Pigmente eingesetzt werden. 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, Industrieruß („Carbon black“) sowie Anilinpigmente. Auch Effektpigmente z.B. auf Basis von Glimmer oder synthetischen Trägern können eingesetzt werden. Der Gehalt an Pigmenten liegt in vorteilhafter Weise bei maximal 10 Massenanteilen, bevorzugt zwischen 0,01 und 8 Massenanteilen, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Massenanteilen pro 100 Massenteilen Polymer.

20

Viskositätsregulierer können sowohl eine generelle Absenkung der Pasten-/ Plastisolviskosität bewirken (viskositätssenkende Reagenzien bzw. Additive) als auch den (Kurven-)Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit verändern. 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-diisobutytrat oder auch Mischungen von Carbonsäureestern, Netz- und Dispergiermitteln, wie sie beispielsweise unter den Produkt-/Handelsnamen Byk, Viskobyk und Disperplast (Fa. Byk Chemie) bekannt sind, eingesetzt werden. Viskositätssenkende Reagenzien werden in vorteilhafter Weise in

25

Anteilen von 0,5 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 10 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer zugegeben.

Als Füllstoffe können mineralische und/oder synthetische und/oder natürliche, organi-
5 sche 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 eingesetzt werden. Bevorzugt werden für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Calciumcarbonate, Silikate, Talkum, Kaolin, Mica, Feldspat, Wollastonit,
10 Sulfate, Industrieruß (sog. „Carbon black“) und Microspheres (insbesondere Glas-Microspheres) eingesetzt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einem der eingesetzten Füllstoffe um ein Calciumcarbonat. Gängige Füllstoffe und Verstärkungsmittel für PVC-Formulierungen werden z.B. auch im „Handbook of Vinyl Formulating“ (Herausgeber: R.F.Grossman; J.Wiley & Sons; New Jersey (US) 2008) beschrieben. Füllstoffe werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in vorteilhafter
15 Weise mit maximal 150 Massenanteilen, bevorzugt maximal 120, besonders bevorzugt maximal 100 und insbesondere bevorzugt maximal 80 Massenanteilen pro 100 Massenanteile Polymer eingesetzt. In einer vorteilhaften Ausführungsform liegt der Anteil der insgesamt in der erfindungsgemäßen Formulierung eingesetzten Füllstoffe bei ma-
20 ximal 90 Massenanteilen, bevorzugt bei maximal 80, besonders bevorzugt bei maximal 70 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 60 Massenanteilen pro 100 Massenanteile Polymer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen
25 Zusammensetzung für bzw. zur Herstellung von Fußbodenbelägen, Wandbelägen (wie z.B. Tapeten), Planen oder beschichteten Geweben.

Darüber hinaus ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein Fußbodenbelag enthaltend die erfindungsgemäße Zusammensetzung, ein Wandbelag (z.B. eine Tapete) enthaltend die erfindungsgemäße Zusammensetzung, eine Plane enthaltend die erfin-
30

dungsgemäße Zusammensetzung oder ein beschichtetes Gewebe enthaltend die erfindungsgemäße Zusammensetzung.

Die Terephthalsäurediisononylester mit einem durchschnittlichen Verzweigungsgrad von 1,15 bis 2,5 werden hergestellt gemäß der Beschreibung in der WO 2009/095126 A1. Dies erfolgt bevorzugt durch Umesterung von Terephthalsäureestern mit Alkylresten, die weniger als acht C-Atome aufweisen, mit einem Gemisch isomerer primärer Nonanole. Alternativ kann der Terephthalsäurediisononylester auch durch Veresterung von Terephthalsäure mit einem Gemisch primärer Nonanole mit den entsprechenden oben erwähnten Verzweigungsgraden hergestellt werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Umesterung von Terephthalsäuredimethylester mit einem Gemisch isomerer primärer Nonanole. Am Markt erhältlich sind beispielsweise zur Herstellung der Terephthalsäurediisononylester besonders geeignete Nonanolgemische der Firma Evonik Oxeno, die in der Regel einen durchschnittlichen Verzweigungsgrad von 1,1 bis 1,4, insbesondere 1,2 bis 1,35 aufweisen, sowie Nonanolgemische der Firma Exxon Mobil (Exxal 9), die einen Verzweigungsgrad von bis zu 2,4 aufweisen. Weiterhin ist auch der Einsatz von Mischungen niedrig verzweigter Nonanole, insbesondere von Nonanolmischungen mit einem Verzweigungsgrad von maximal 1,5, und/oder Nonanolgemischen mit marktgängigen hochverzweigten Nonanolen, wie z.B. 3,5,5-Trimethylhexanol, möglich. Durch letztere Vorgehensweise lässt sich der durchschnittliche Verzweigungsgrad im Rahmen der gegebenen Grenzen gezielt einstellen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäurenonylester zeichnen sich hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften (ermittelt durch Differentialkalorimetrie / DSC) wie folgt aus:

1. Sie weisen in der ersten Aufheizkurve (Starttemperatur: -100 °C, Endtemperatur: + 200 °C; 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 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt unterhalb von $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt unterhalb von $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt unterhalb von $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$. In einer vorteilhaften Ausführungsform, insbesondere wenn aus den Plastisolen Formkörper, Halb- bzw. Fertigteile mit besonders guter Tieftemperaturflexibilität hergestellt werden sollen, liegt mindestens einer der in der oben genannten DSC-Messung detektierten Glasübergangspunkte unterhalb einer Temperatur von $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, bevorzugt unterhalb von $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt unterhalb von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt unterhalb von $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Sie weisen in der ersten Aufheizkurve (Starttemperatur: $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, Endtemperatur: $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$; Heizrate: 10 K/min.) des DSC-Thermogramms kein detektierbares Schmelzsignal (und somit eine Schmelzenthalpie von 0 J/g) auf.

- 15 Die Glasübergangstemperatur sowie die Schmelzenthalpie lassen sich über die Wahl des zur Veresterung verwendeten Alkoholkomponente bzw. der zur Veresterung verwendeten Alkoholmischung einstellen.

Das beschriebene thermische Verhalten der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester wirkt sich insbesondere günstig auf die Eigenschaften der unter ihrer Verwendung hergestellten Polymer-Plastisole, insbesondere auf ihre Lager- und Verarbeitungsfähigkeit aus. Die Scherviskosität der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt bei maximal $142\text{ mPa}\cdot\text{s}$, bevorzugt bei maximal $140\text{ mPa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt bei maximal $138\text{ mPa}\cdot\text{s}$ und insbesondere bevorzugt bei maximal $136\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

- 25 In einer vorteilhaften Ausführungsform, insbesondere dann, wenn besonders niederviskose Plastisole hergestellt werden sollen, die sich z.B. für eine sehr schnelle Verarbeitung eignen, liegt die Scherviskosität der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei maximal $120\text{ mPa}\cdot\text{s}$, bevorzugt bei maximal $110\text{ mPa}\cdot\text{s}$, besonders bevorzugt bei maximal $105\text{ mPa}\cdot\text{s}$ und insbesondere bevorzugt bei maximal $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die Scherviskosität der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester lässt

sich durch die Verwendung von isomeren Nonylalkoholen bestimmter (durchschnittlicher) Verzweigung zu Ihrer Herstellung gezielt einstellen.

Der Massenverlust der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester nach 10
5 Minuten bei 200 °C beträgt maximal 4 ma%, bevorzugt maximal 3,5 ma%, besonders bevorzugt maximal 3 ma% und insbesondere bevorzugt maximal 2,9 ma%. In einer vorteilhaften Ausführungsform, insbesondere dann, wenn Polymerschäume mit geringen Emissionen hergestellt werden sollen, beträgt der Massenverlust der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester nach 10 Minuten bei 200 °C maximal 3 ma%, be-
10 vorzugt maximal 2,8 ma%, besonders bevorzugt maximal 2,6 ma% und insbesondere bevorzugt maximal 2,5 ma%. Der Masseverlust lässt sich durch die Auswahl der Formulierungsbestandteile, insbesondere auch durch die Auswahl von Terephthalsäurediisobutylestern mit bestimmten Verzweigungsgrad gezielt beeinflussen und/oder einstellen.

15 Die mittels Biegeschwinger ermittelte (Flüssigkeits-)Dichte der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester beträgt (bei einer Reinheit lt. GC-Analyse von mindestens 99,7 FI% und einer Temperatur von 20 °C) mindestens 0,9685 g/cm³, bevorzugt mindestens 0,9690 g/cm³, besonders bevorzugt mindestens 0,9695 g/cm³ und insbesondere bevorzugt mindestens 0,9700 g/cm³. In einer vorteilhaften Ausführungsform beträgt die mittels Biegeschwinger ermittelte (Flüssigkeits-)Dichte der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester (bei einer Reinheit lt. GC-Analyse von mindestens 99,7 FI% und einer Temperatur von 20 °C) mindestens 0,9700 g/cm³, bevorzugt mindestens 0,9710 g/cm³, besonders bevorzugt mindestens 0,9720 g/cm³ und insbesondere
25 re bevorzugt mindestens 0,9730 g/cm³. Die Dichte der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester lässt sich durch die Verwendung von isomeren Nonylalkoholen bestimmter (durchschnittlicher) Verzweigung zu ihrer Herstellung gezielt einstellen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann auf verschiedene
30 Weisen erfolgen. In der Regel wird jedoch die Zusammensetzung durch intensives Mi-

schen aller Komponenten in einem geeigneten Mischbehälter hergestellt. Hierbei werden die Komponenten bevorzugt nacheinander zugegeben (siehe auch: „Handbook of Vinyl Formulating“ (Herausgeber: R.F.Grossman; J.Wiley & Sons; New Jersey (US) 2008)).

5

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zur Herstellung von Halbzeugen, Fertigzeugen, Formkörpern und/oder anderen Produkten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dabei zumindest ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid oder

10 Copolymeren davon.

Als (End)Produkte sind beispielsweise Fußböden, Folien, Planen und beschichtete Gewebe zu nennen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Herstellung eines transparenten Deckstriches (transparente

15 Deckschicht) eines Fußbodenbelages eingesetzt.

Die Produkte aus der Zusammensetzung gemäß der Erfindung werden insbesondere so hergestellt, dass zunächst die Zusammensetzung auf einen Träger oder eine weitere Polymerschicht aufgebracht wird und die Zusammensetzung abschließend thermisch

20 (d.h. unter Einwirkung thermischer Energie, z.B. durch Aufheizen / Erwärmen) verarbeitet wird.

Als Träger können solche Materialien verwendet werden, die mit dem hergestellten Formkörper dauerhaft verbunden bleiben, wie z.B. Gewebe- oder Vliesbahnen. Ebenso

25 können die Träger aber auch nur temporäre Träger sein, von denen die hergestellten Formkörper 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 (= vorgelierte) ausgelierte Polymerschicht als Träger fungieren. Dies wird insbesondere bei Cushion-Vinylfußböden (CV-Fußböden) praktiziert, die aus mehreren

30 Schichten aufgebaut sind.

Gegebenenfalls kann auch im Anschluss durch das sogenannte mechanische Prägen, beispielsweise mittels einer Prägewalze, eine Profilgebung erreicht werden.

5 Die abschließende thermische Verarbeitung erfolgt in einem sogenannten Gelierkanal, in der Regel ein Ofen, der von der auf dem Träger aufgetragenen 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 (Gelierung) der aufgetragenen Zusammensetzung. Typische Verarbeitungstemperaturen (Geliertemperaturen) liegen im Bereich von 130 bis
10 280 °C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 250 °C und insbesondere bevorzugt im Bereich zwischen 155 und 230 °C, wobei weitere Vorzugsbereiche zwischen 150 und 175 °C, zwischen 160 und 180 °C und zwischen 180 und 220 °C liegen. Die Gelierung erfolgt vorzugsweise so, dass die Zusammensetzung bei den genannten Geliertemperaturen für eine Dauer von maximal 5 Minuten, vorzugsweise für eine Dauer von 0,5 bis
15 3 Minuten behandelt wird. Die Dauer der Temperaturbehandlung kann dabei bei kontinuierlich arbeitenden Verfahren durch die Länge des Gelierkanals und die Geschwindigkeit, mit der die Zusammensetzung aufweisende Träger durch diesen hindurchläuft, eingestellt werden.

20 Die zur abschließenden thermischen Verarbeitung notwendige Temperatur und Zeit lässt sich insbesondere auch über den Anteil an weiteren Weichmachern, insbesondere an solchen, welche die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, sowie über das Verhältnis von erfindungsgemäßen Terephthalsäureestern zu diesen weiteren Weichmachern
25 gezielt einstellen.

Bei mehrschichtigen Systemen werden in der Regel die einzelnen Schichten zuerst durch eine sogenannte Vorgelierung des aufgetragenen Plastisols bei einer Temperatur in ihrer Form fixiert, danach können weitere Schichten aufgetragen werden. Wenn alle
30 Schichten aufgetragen sind, wird bei einer höheren Temperatur die Gelierung durchge-

führt. Durch diese Verfahrensweise kann die gewünschte Profilierung auch an die Deckschicht übertragen werden. Im Anschluss an die letzte Schicht, welche die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthält (z.B. einen transparenten Deckstrich) kann eine abschließende Beschichtung zur Oberflächenversiegelung, beispielsweise unter Verwendung von Zusammensetzungen mit Isocyanathaltigen Bindemitteln (z.B. Polyurethan) erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass die Permanenz der eingesetzten Mischung im Vergleich zu Diisononylterephthalat allein deutlich verbessert ist. Bei Wasserlagerung (bei 30 °C) des ausgelierten Polymerfilms, welcher die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthält, beträgt die Wasseraufnahme innerhalb von 7 Tagen weniger als 10 Massen-%, bevorzugt weniger als 8 Massen-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Massen-% und insbesondere bevorzugt weniger als 4 Massen-%, der Massenverlust nach 7 Tagen bei 30 °C weniger als 10 Massen-%, bevorzugt weniger als 8 Massen-%, besonders bevorzugt weniger als 6 Massen-% und insbesondere bevorzugt weniger als 4 Massen-%. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt nach einer Wasserlagerung des ausgelierten Polymerfilms, welcher die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthält, von 7 Tagen bei 30 °C die Wasseraufnahme bei maximal 2 Massen-%, bevorzugt maximal 1,5 Massen-%, während gleichzeitig der Massenverlust nach Trocknung bei maximal 1 Massen-%, bevorzugt bei maximal 0,5 Massen-% liegt. In Bezug auf ein eventuelles Ausbluten bzw. Ausschwitzen sind keine sichtbaren Migrationsphänomene aus dem ausgelierten Polymerfilm, welcher die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthält, nach 4 Wochen Lagerung bei 30 °C zu beobachten.

Terephthalsäurediisononylester (DINT) kann als Weichmacher auch in Zusammensetzungen weiterer Polymere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyacrylaten, insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyalkylmethacrylat (PAMA), Fluorpolymeren, insbesondere Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylacetat (PVAc), Polyvinylalkohol

(PVA), Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyral (PVB), Polystyrolpolymere, insbesondere Polystyrol (PS), expandierbares Polystyrol (EPS), Acrylonitril-Styrol-Acrylat-Copolymere (A/S/A), Styrolacrylonitril-Copolymere (S/AN), Acrylonitril-Butadien-Styrol-Copolymere bzw. -Blockcopolymere (ABS), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere (S/MSA), Styrol-Methacrylsäure-Copolymere, Polyolefine, insbesondere Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), thermoplastische Polyolefine (TPO), Polyethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polycarbonate, Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polyoxymethylen (POM), Polyamid (PA), Polyethylenglykol (PEG), Polyurethan (PU), Thermoplastisches Polyurethan (TPU), Polysulfide (PSu), Biopolymere, insbesondere Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybuttersäure (PHB), Polyhydroxyvaleriansäure (PHV), Polyester, Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, insbesondere Nitrocellulose (NC), Ethylcellulose (EC), Celluloseacetat (CA), Celluloseacetat/Butyrat (CAB), Gummi oder Silikone sowie Mischungen oder Copolymere der genannten Polymere oder deren monomeren Einheiten verwendet werden. Vorzugsweise weisen diese Zusammensetzungen PVC oder Homo- oder Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Methacrylaten, Acrylaten, Acrylaten oder Methacrylaten mit am Sauerstoffatom der Estergruppe gebundenen Alkylresten von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit einem bis zehn Kohlenstoffatome(n), Styrol, Acrylnitril oder cyclischen Olefinen auf.

20

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

25

Analytik:**1. Bestimmung der Reinheit**

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.

Gesamtlaufzeit: 27 min.

Eingangstemperatur Einspritzblock: 300 °C

Splitverhältnis: 200:1

Splitfluss: 121,1 ml/min

Gesamtfluss: 124,6 ml/min.

Trärgas: 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.

Die Auswertung der erhaltenen Gaschromatogramme erfolgt manuell gegen vorhandene Vergleichssubstanzen (Di(isononyl)orthophthalat / DINP, Di(isononyl)terephthalat / DINT), 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. Bestimmung des Verzweigungsgrades

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades der hergestellten Ester mittels NMR-Spektroskopie erfolgt mittels des zuvor detailliert beschriebenen Verfahrens.

3. Bestimmung der APHA-Farbzahl

Die Bestimmung der Farbzahl der hergestellten Ester erfolgte gemäß DIN EN ISO 6271-2 .

5 4. Bestimmung der Dichte

Die Bestimmung der Dichte der hergestellten Ester erfolgt bei 20 °C mittels Biegeschwinger gemäß DIN 51757 – Verfahren 4.

5. Bestimmung der Säurezahl

10 Die Bestimmung der Säurezahl der hergestellten Ester erfolgte gemäß DIN EN ISO 2114.

6. Bestimmung des Wassergehaltes

15 Die Bestimmung des Wassergehaltes der hergestellten Ester erfolgte gemäß DIN 51777 Teil 1 (Direktes Verfahren).

7. Bestimmung der Eigenviskosität

Die Bestimmung der Eigenviskosität (Scherviskosität) der hergestellten Ester erfolgte unter Verwendung eines Physia MCR 101 (Fa. Anton-Paar) mit Z3-Meßsystem (DIN 25
20 mm) im Rotationsmodus über folgendes Verfahren:

Ester und Meßsystem wurden zunächst auf eine Temperatur von 20°C temperiert, anschließend wurden folgende Punkte von der Software „Rheoplus“ angesteuert:

25 1. Eine Vorscherung von 100 s^{-1} für den Zeitraum von 60 s, bei der keine Messwerte aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte und zur besseren Temperaturverteilung).

2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 500 s^{-1} und endend bei 10 s^{-1} , aufgeteilt in eine logarithmische Reihe mit 20 Schritten mit jeweils 5 s Messpunktdauer (Verifizierung des newtonschen Verhaltens).

- 5 Alle Ester zeigten ein newtonsches Fließverhalten. Die Angabe der Viskositätswerte erfolgte exemplarisch bei einer Schergeschwindigkeit von 42 s^{-1} .

8. Bestimmung des Massenverlustes bei erhöhter Temperatur

Die Bestimmung des Massenverlustes der hergestellten Ester bei 200°C erfolgte mit Hilfe eines Mettler Halogentrockners (HB43S). Folgende Messparameter wurden eingestellt:

Temperaturrampe: konstant 200°C

Messwertaufzeichnung: 30 s

Messdauer: 10 min

- 15 Probenmenge: 5 g

Für die Messung wurden Einwegschalen aus Aluminium (Fa. Mettler) und HS 1 Fiberfilter (Glasvlies Fa. Mettler) verwendet. Nach Nivellierung und Tarierung der Waage wurden die Proben (5 g) mit Hilfe einer Einwegpipette gleichmäßig auf dem Fiberfilter verteilt und die Messung gestartet. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt die Messwerte wurden gemittelt. Der letzte Messwert nach 10 min wird als „Masseverlust nach 10 Minuten bei 200°C “ angegeben.

9. Durchführung der DSC-Analytik, Bestimmung der Schmelzenthalpie

Die Bestimmung der Schmelzenthalpie und der Glasübergangstemperatur erfolgt über Differentialkalorimetrie (DSC) gemäß DIN 51007 (Temperaturbereich von -100°C bis $+200^\circ\text{C}$) 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 Wärmestrom-

kurve wird als Glasübergangstemperatur ausgewertet. Die Bestimmung der Schmelzenthalpie erfolgt durch Integration der Peakfläche(n) mittels Gerätesoftware.

10. Bestimmung der Plastisolviskosität

- 5 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.

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

1. Eine Vorscherung von 100 s^{-1} für den Zeitraum von 60 s, bei der keine Messwerte aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte).

- 15 2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 200 s^{-1} und endend bei $0,1 \text{ s}^{-1}$, aufgeteilt in eine logarithmische Reihe mit 30 Schritten mit jeweils 5 Sekunden Messpunktdauer.

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

11. Bestimmung der Geliergeschwindigkeit

- 25 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)
Start-Temperatur: 25 °C
End-Temperatur: 180 °C
5 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
10 Keine Automatische Spaltnachführung
konstante Messpunktdauer
Spaltweite 0,5 mm

Durchführung der Messung:

- 15 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.
- 20 Bestimmt wurde die sog. komplexe Viskosität des Plastisols in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein Einsetzen des Geliervorganges war in einem plötzlichen starken Anstieg der komplexen Viskosität zu erkennen. Je früher dieser Viskositätsanstieg einsetzte, desto niedriger kann die Verarbeitungstemperatur für das System gewählt werden. Aus den erhaltenen Messkurven wurden durch Interpolation für jedes Plastisol die
- 25 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.

12. Bestimmung des Gelbwertes an Folien

Der Gelbwert (Index YD 1925) ist ein Maß für Gelbverfärbung eines Probekörpers. Die Farbmessung erfolgte mit einem „Spectro Guide“ Gerät der Fa. Byk-Gardner. Als Hintergrund für die Farbmessungen wurde eine weiße Referenz-Kachel benutzt. Folgende

5 Parameter wurden eingestellt:

Lichtart: C/2°

Anzahl Messungen: 3

Anzeige: CIE L*a*b*

Messindex: YD1925

10 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 wurde gemittelt.

13. Bestimmung der Shore Härte (Weichmachereffizienz)

15 Die Härte-Messungen wurden nach DIN 53 505 mit einem Shore-A-Messgerät und einem Shore-D-Meßgerät der Fa. Zwick-Roell durchgeführt, der Messwert jeweils nach 3 Sekunden abgelesen. An jedem Probekörper (z.B. Gießling) wurden Messungen an drei verschiedenen Stellen durchgeführt, und ein Mittelwert gebildet.

20 14. Bestimmung der Opazität von Deckstrichfolien

Die Bestimmung der Opazität erfolgte mit einem „Spectro Guide“ Gerät der Fa. Byk Gardner. Als Hintergrund für die Opazitätsmessungen wurden eine weiße Kachel und eine schwarze Kachel benutzt. Über das Menü am Farbmessgerät wurde die Opazitätsmessung angewählt. Die Messungen selbst wurden an 3 unterschiedlichen Stellen

25 der Proben durchgeführt und automatisch ausgewertet.

15. Bestimmung der Wasseraufnahme und des Massenverlustes durch Wasserlagerung bei 30 °C

Wasseraufnahme und Auswaschverhalten (= Massenverlust durch Wasserlagerung)

5 sind zwei wesentliche Kriterien bei der Beurteilung der Güte von Kunststoff-Fußbodenbelägen aber auch von beschichteten Geweben wie z.B. Planen. Nimmt ein Kunststoff-Fußboden in größerem Umfang Wasser auf, so verändern sich dadurch einerseits seine Materialeigenschaften, andererseits auch sein optisches Aussehen (z.B. Eintrübung). Eine hohe Wasseraufnahme ist demnach in der Regel unerwünscht. Das
10 Auswaschverhalten ist ein zusätzliches Kriterium für die Permanenz der Formulierungsbestandteile unter Gebrauchsbedingungen. Dies gilt insbesondere für Stabilisatoren, Weichmacher und/oder ihre Bestandteile, da eine Konzentrationsminderung im Kunststoff-Fußboden bei diesen Rezepturbestandteilen sowohl die Materialeigenschaften verschlechtern als auch die Lebensdauer des Fußbodenbelages dramatisch reduzieren
15 kann.

Als Prüfkörper werden ausgelierte Polymerfilme (200°C, 2 min.) verwendet, aus denen Kreise geeigneter Größe (Durchmesser z.B. 3 cm) ausgeschnitten werden. Vor der Wasserlagerung wurden die Kreise für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen, Fa. BASF SE) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert. Das Ausgangsgewicht (Einwage) wurde mit einer Analysenwaage auf 0,1 mg genau bestimmt.
20 Die Kreise wurden nun in einem mit VE-Wasser gefülltem Schüttelbad (Typ „WNB 22“ mit Peltierkühlvorrichtung „CDP“; Fa. Memmert GmbH) bei einer Temperatur von 30 °C für 7 Tage mit geeigneten Probenhaltern unter der Wasseroberfläche gelagert und kontinuierlich bewegt. Nach der Lagerung wurden die Kreise dem Wasserbad entnommen,
25 abgetrocknet und ausgewogen (= Gewicht nach 7 Tagen). Aus der Differenz zur Einwage wurde die Wasseraufnahme berechnet. Nach der Auswage wurden die Kreise wiederum für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert und anschließend nochmals ausgewogen (Endauswaage = Gewicht nach Trocknung). Aus der Differenz zur Einwage wurde der Massenverlust
30 durch Wasserlagerung berechnet.

Beispiel 1:**Herstellung der Terephthalsäureester****1.1 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure und Isononanol der Firma Evonik Oxeno GmbH (erfindungsgemäß)**

In einem 4-Liter Rührkolben mit Wasserauskreiser, aufgesetztem Intensivkühler, Rührer, Tauchrohr, Tropftrichter und Thermometer wurden 644 g Terephthalsäure (Fa. Sigma Aldrich Co.), 1,59 g Tetrabutyl-orthotitanat (Vertec TNBT, Fa. Johnson Matthey Catalysts) und 1440 g eines über den OCTOL-Prozess hergestellten Isononanols (Fa. Evonik OXENO GmbH) vorgelegt, und bis 240 °C verestert. Nach 8,5 Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde bis 190 °C und <1 mbar der überschüssige Alkohol abdestilliert. Anschließend wurde auf 80 °C abgekühlt und mit 8 ml einer 10 Massen-%igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Im Anschluss wurde bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck zwischen 20 und 5 mbar eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Danach wurde der Ansatz auf 130°C abgekühlt und bei dieser Temperatur bei 5 mbar getrocknet. Nach Abkühlen auf < 100 °C wurde der Ansatz über Filterhilfsmittel (Perlite) filtriert. Laut GC ergab sich ein Estergehalt (Reinheit) von 99,9 %.

1.2 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Dimethylterephthalat (DMT) und Isononanol der Firma Evonik Oxeno GmbH (erfindungsgemäß)

In einem 4-Liter Rührkolben mit Destillationsbrücke mit Rücklaufteiler, 20cm Multifill Kolonne, Rührer, Tauchrohr, Tropftrichter und Thermometer wurden 776 g Dimethylterephthalat / DMT (Fa. Oxxynova), 1,16g Tetrabutyl-orthotitanat (Vertec TNBT, Fa. Johnson Matthey Catalysts) und zunächst 576 g von insgesamt 1440 g Isononanol (Fa. Evonik OXENO GmbH) vorgelegt. Es wurde unter rühren langsam aufgeheizt bis kein Feststoff mehr sichtbar war. Es wurde weiter geheizt bis Methanol am Rücklaufteiler anfiel. Der Rücklaufteiler wurde so eingestellt, dass die Kopftemperatur bei ca. 65 °C konstant blieb. Ab einer Sumpftemperatur von ca. 240 °C wurde langsam der restliche Alkohol so zugegeben, dass die Temperatur im Kolben konstant blieb, und ein ausreichender Rückfluss erhalten blieb. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe mittels GC unter-

sucht und der Gehalt an Diisononylterephthalat und der Gehalt an Methyl-isononylterephthalat bestimmt. Die Umesterung wurde bei einem Gehalt $< 0,2$ Flächen% (GC) an Methyl-isononylterephthalat abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur im Beispiel 1.1 beschriebenen Aufarbeitung.

5

1.3 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure und Isononanol der Firma ExxonMobil (erfindungsgemäß)

In einem 4-Liter Rührkolben mit Wasserauskreiser, aufgesetztem Intensivkühler, Rührer, Tauchrohr, Tropftrichter und Thermometer wurden 830 g Terephthalsäure (Fa. Sigma Aldrich Co.), 2,08 g Tetrabutyl-orthotitanat (Vertec TNBT, Fa. Johnson Matthey Catalysts) und 1728 g eines Isononanols nach dem Polygasverfahren (Exxal 9, Fa. ExxonMobil Chemicals) vorgelegt, und bei 245 °C verestert. Nach 10,5 Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde bei 180 °C und 3 mbar der überschüssige Alkohol abdestilliert. Anschließend wurde auf 80 °C abgekühlt und mit 12 ml einer 10 Massen-

10 %igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Im Anschluss wurde bei einer Temperatur von 180 °C bei einem Druck zwischen 20 und 5 mbar eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Danach wurde der Ansatz bei dieser Temperatur bei 5 mbar getrocknet und nach Abkühlen auf < 100 °C filtriert. Laut GC ergab sich ein Estergehalt (Reinheit) von 99,9 %.

20

1.4 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure und n-Nonanol (Vergleichsbeispiel)

In Analogie zu Beispiel 1.1 wurde n-Nonanol (Fa. Sigma Aldrich Co.) statt des Isononanols mit Terephthalsäure verestert, und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Beim Ab-

25 kühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt, welches laut GC einen Estergehalt (Reinheit) von $> 99,8$ % aufwies, fest.

1.5 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure und 3,5,5-Trimethylhexanol (Vergleichsbeispiel)

In Analogie zu Beispiel 1.1 wurde 3,5,5-Trimethylhexanol (Fa. OXEA GmbH) statt des Isononanols mit Terephthalsäure verestert, und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

- 5 Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt, welches laut GC einen Estergehalt (Reinheit) von > 99,5 % aufwies, fest.

1.6 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure, Isononanol und 3,5,5-Trimethylhexanol (Vergleichsbeispiel)

- 10 In einem 2-Liter Rührkolben mit Wasserauskreiser, Intensivkühler, Rührer, Tauchrohr, Tropftrichter und Thermometer wurden 166 g Terephthalsäure (Fa. Sigma Aldrich Co.), 0,10 g Tetrabutyl-orthotitanat (Vertec TNBT, Fa. Johnson Matthey Catalysts) und ein Alkoholgemisch aus 207g eines Isononanols nach dem Polygasverfahren (Exxal 9, Fa. ExxonMobil Chemicals) und 277g 3,5,5-Trimethylhexanol (Fa. OXEA GmbH) vorgelegt, 15 und bis 240 °C verestert. Nach 10,5 Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde der Rührkolben an einer Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen, und bis 190 °C und <1 mbar der überschüssige Alkohol abdestilliert. Anschließend wurde auf 80 °C abgekühlt und mit 1 ml einer 10 Massen-%igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Im Anschluss wurde der Ansatz bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 20 <1 mbar durch durchleiten von Stickstoff (sog. „Strippen“) gereinigt. Danach wurde der Ansatz auf 130°C abgekühlt, und bei dieser Temperatur bei <1 mbar getrocknet und nach Abkühlen auf 100 °C filtriert. Laut GC ergab sich ein Estergehalt (Reinheit) von 99,98 %.

25 1.7 Herstellung von Diisononylterephthalat (DINT) aus Terephthalsäure, Isononanol und 3,5,5-Trimethylhexanol (erfindungsgemäß)

- In einem 2-Liter Rührkolben mit Wasserauskreiser, Intensivkühler, Rührer, Tauchrohr, Tropftrichter und Thermometer wurden 166 g Terephthalsäure (Fa. Sigma Aldrich), 0,10 g Tetrabutyl-orthotitanat (Vertec TNBT, Fa. Johnson Matthey Catalysts) und ein Alko- 30 holgemisch aus 83g eines Isononanols nach dem Polygasverfahren (Exxal 9, Fa. Ex-

xonMobil Chemicals) und 153g 3,5,5-Trimethylhexanol (Fa. OXEA GmbH) vorgelegt, und bis 240 °C verestert. Nach 10,5 Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde der Rührkolben an einer Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen, und bis 190 °C und <1 mbar der überschüssige Alkohol abdestilliert. Anschließend wurde auf 80 °C
5 abgekühlt und mit 1 ml einer 10 Massen-%igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Im Anschluss wurde der Ansatz bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von <1 mbar durch durchleiten von Stickstoff (sog. „Strippen“) gereinigt. Danach wurde der Ansatz auf 130°C abgekühlt, und bei dieser Temperatur bei <1 mbar getrocknet und nach Abkühlen auf 100 °C filtriert. Laut GC ergab sich ein Estergehalt (Reinheit) von
10 99,98 %.

Charakteristische Materialparameter zu den unter 1 erhaltenen Estern sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Materialparameter der in Beispiel 1 hergestellten Terephthalsäureester (erfindungsgemäße und Vergleichsbeispiele)

Produkt (gemäß Beispiel)	Reinheit (GC) [FI-%]	Verzweigungs- grad (NMR) [-]	APHA- Farbe [-]	Dichte [g/cm ³]	Säure- zahl [mg KOH/g]	Wasser- gehalt [%]	Eigen- viskosität [mPa*s]	Masseverlust nach 10 Minu- ten @200 °C [ma%]	DSC	
									T _g [°C]	ΔH _M [J/g]
Di(n-nonyl)terephthalat (Beispiel 1.4 / Ver- gleichsbeispiel)	99,75	0	n.bb.	n.bb. (Feststoff)	0,013	0,035	n.bb. (Feststoff)	1,2	kein	158,2
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.1 / erfin- dungsgemäß)	99,97	1,32	2	0,9743	0,01	0,007	96	2,2	- 86	0
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.3 / erfin- dungsgemäß)	99,8	2,13	29	0,9724	0,001	0,003	136	2,2	- 78	0
Di(3,5,5-trimethylhexyl)- terephthalat (Beispiel 1.5 / Vergleichsbeispiel)	99,76	2,99	n.bb.	n.bb. (Feststoff)	0,016	0,01	n.bb. (Feststoff)	2,7	kein	107,4
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.7 / erfin- dungsgemäß)	99,98	2,49	14	0,9704	0,013	0,019	140	2,5	- 73	0
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.6 / Ver- gleichs-beispiel)	99,98	2,78	90	0,9681	0,03	0,011	145	2,6	-69	44,6
Di(isononyl)phthalat, VESTINOL® 9, Fa. Evonik Oxeno GmbH (Vergleichsbeispiel)	99,95	1,3	5	0,9741	0,016	0,023	76	3,7	- 86	0

n.bb. = Nicht bestimmbar (z.B.: verwendete Bestimmungsmethode setzt flüssigen Aggregatzustand bei Raumtemperatur vor-
aus).

Im Unterschied zum derzeitigen Standardweichmacher Diisononyl(ortho)phthalat weisen die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen eine deutlich niedrigere Flüchtigkeit (zu erkennen am Masseverlust nach 10 Minuten bei 200°C) auf. Bei Verwendung von unverzweigtem Alkohol (n-Nonanol; Verzweigungsgrad = 0) zur Herstellung der Terephthalsäureester erhält man, wie zu erwarten, das unverzweigte Terephthalat. Dies ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, mit dem sich auf herkömmliche Weise kein verarbeitungs- bzw. lagerfähiges Plastisol herstellen lässt. Auch bei einem hohem Verzweigungsgrad von ca. 3 wie er z.B. bei der ausschließlichen Verwendung von 3,5,5-Trimethylhexanol als Alkoholkomponente der Veresterung mit Terephthalsäure erhalten wird, liegt das Terephthalat bei Raumtemperatur als Feststoff vor, und kann im herkömmlichen Sinn nicht mehr verarbeitet werden. Verwendet man eine Mischung aus Isononanol und 3,5,5-Trimethylhexanol zur Herstellung der Terephthalsäureester (siehe Beispiele 1.6 und 1.7), so erhält man je nach durchschnittlichem Verzweigungsgrad Produkte, die bei Raumtemperatur fest oder flüssig sind. Die Verfestigung geschieht dabei in der Regel zeitverzögert, setzt also nicht unmittelbar nach bzw. während des Abkühlvorganges, sondern erst nach mehreren Stunden bzw. mehreren Tagen ein. Ester, die bei der Vermessung in der DSC keine Schmelzsignale aufweisen und einen Glasübergang weit unterhalb der Raumtemperatur zeigen, sind hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit am besten zu bewerten, da sie z.B. weltweit zu jeder Jahreszeit in unbeheizten Außentanks gelagert, und ohne Probleme durch Pumpen gefördert werden können. Bei Estern, die sowohl einen Glasübergang als auch ein oder mehrere Schmelzsignale im DSC-Thermogramm zeigen, die also ein teilkristallines Verhalten zeigen, ist in der Regel keine Verarbeitbarkeit unter europäischen Winterbedingungen (d.h. Temperaturen bis -20°C) mehr gegeben, da die Erstarrung zu früh einsetzt. Ob Schmelzpunkte vorliegen, hängt nach den vorliegenden Ergebnissen vorwiegend vom Verzweigungsgrad der Estergruppen ab. Liegt dieser unter 2,5 aber über 1, so werden Ester erhalten, die im DSC-Thermogramm keine Schmelzsignale aufweisen, und in idealer Weise für eine Verarbeitung in Plastisolen geeignet sind.

Beispiel 2 : Prinzipielle Eignung von Terephthalsäurenonylestern für den Einsatz in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen: Herstellung von Deckstrichplastisolen.

5

Im Folgenden soll zunächst die prinzipielle Eignung von Terephthalsäurenonylestern unterschiedlicher Verzweigung für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen am Beispiel einer unadditivierten Deckstrichrezeptur aufgezeigt werden. Dabei wird zunächst bewusst auf den erfindungsgemäßen Einsatz weiterer (die Verarbeitungstemperatur absenkender) Weichmacher verzichtet, um die Effekte der Molekülverzweigung einerseits, und die Performance bei alleiniger Verwendung der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester im Vergleich mit dem Standardweichmacher Diisononyl(ortho)phthalat (DINP) andererseits, aufzuzeigen.

15

Tabelle 2: Zusammensetzung der PVC-Plastisole aus Beispiel 2. [Alle Angaben in Massenteilen]

Plastisolrezeptur (Bsp. 2)	1**	2*	3*	4**	5*
Vestolit B 7021 -Ultra	100	100	100	100	100
VESTINOL® 9	50				
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		50			
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.3			50		
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.6				50	
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.7					50
Drapex 39	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäße Ester

20 Die verwendeten Stoffe und Substanzen werden im Folgenden näher erläutert:

Vestolit B 7021–Ultra: Mikrosuspensions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 70; Fa. Vestolit GmbH & Co. KG.

VESTINOL® 9: Diisononyl(ortho)phthalat (DINP), Weichmacher; Fa. Evonik Oxeno GmbH.

Drapex 39: Epoxidiertes Sojabohnenöl; Costabilisator mit weichmachender Wirkung; Fa. Chemtura / Galata Chemicals.

5

Mark CZ 149: Calcium/Zink-Stabilisator; , Fa. Chemtura / Galata Chemicals.

Die Herstellung des Plastisols erfolgte mit einem Kreiss Dissolver VDKV30-3 (Fa.Niemann). Vor den festen Bestandteile wurden die flüssigen Bestandteile der
10 Rezeptur in einem Mischbecher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Der Mischbecher wurde dann in die Klemmvorrichtung des Dissolverrührers eingespannt. Mit der geeigneten Mischerscheibe (D: 50mm) wurde die Probe homogenisiert. Während der Homogenisierung wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe
15 im Mischgefäß ein Vakuum erzeugt. Der Druck im Mischbehälter wurde mit einem Vakuummeter (DVR 2 Fa. Vakuubrand) kontrolliert. Es wurde ein Druck (abs.) von unter 10 mbar erreicht.

Des weiteren wurde die Drehzahl von 330 U/min bis 2000 U/min erhöht, und so lange gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30 °C
20 erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol für weitere 10 min bei einer Drehzahl von 330 U/min gerührt und entlüftet. Nach Fertigstellung des Plastisols wurde es sofort bei 25 °C temperiert.

25 **Beispiel 3 :**

Bestimmung der Plastisolviskosität der Deckstrichplastisole nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C).

Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 2 hergestellten Plastisole erfolgte
30 mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica), gemäß der unter Analytik, Punkt 10 beschriebenen Vorgehensweise. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (3) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt.

Tabelle 3: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 2 nach 7 Tagen Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 2	1**	2*	3*	4**	5*
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	6,4	8,7	12,1	n.bb.	13,7
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	3,25	3,25	5	n.bb.	6
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	3,1	2,34	3	n.bb.	3,2
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	4,05	2,74	3,3	n.bb.	3,4

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäße Ester n.bb.= nicht bestimmbar

5

Das Plastisol nach Rezeptur 4 (Verzweigungsgrad 2,78) kristallisiert während der Lagerung und ist nach 7 Tagen fest und nicht mehr verarbeitbar. Bei den übrigen Proben deutlich erkennbar ist sowohl der Einfluss der Schergeschwindigkeit als auch der Einfluss des Verzweigungsgrades auf die Plastisolviskosität. Proben mit höherer Verzweigung führen in der Regel auch zu einer höheren Plastisolviskosität, wobei der Viskositätsunterschied zwischen niedriger und hoher Schergeschwindigkeit prinzipiell mit steigender Verzweigung zunimmt. Die Probe mit der niedrigsten Verzweigung zeigt eine mit dem DINP-Plastisol (= Standard) vergleichbaren Viskositätsverlauf. Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Plastisole ist damit klar, dass mit zunehmendem Verzweigungsgrad des eingesetzten Nonylterephthalates eine größere Menge an zusätzlichem Weichmacher notwendig sein dürfte, um die Verarbeitungsbedingungen des DINP-Plastisols zu erreichen. Die Grenze für eine Eignung im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt bei einem Verzweigungsgrad von > 2,5.

10

15

Beispiel 4: Bestimmung der weichmachenden Wirkung bzw. der Weichmachereffizienz an Gießlingen durch Bestimmung der Shore-Härte (Shore A, Shore D)

5

Die Shore-Härte ist ein Maß für die Weichheit eines Probekörpers. Je weiter bei einer bestimmten Messdauer eine genormte Nadel in den Probenkörper eindringen kann, desto niedriger fällt der Messwert aus. Der Weichmacher mit der höchsten Effizienz ergibt bei gleicher Weichmachermenge den niedrigsten Wert für die Shore Härte. Da in der Praxis Formulierungen / Rezepturen häufig auf eine bestimmte Shorehärte hin eingestellt bzw. optimiert werden, kann bei sehr effizienten Weichmachern demnach ein bestimmter Anteil in der Rezeptur eingespart werden, was eine Kostenreduktion für den Verarbeiter bedeutet.

Zur Bestimmung der Shore-Härten wurden die gemäß Beispiel 2 hergestellten Plastisole in runde Gießformen aus Messing mit einem Durchmesser von 42 mm gegossen (Einwaage: 20,0 g). Dann wurden die Plastisole in den Formen im Umlufttrockenschrank 30 min bei 200 °C geliert, nach Abkühlung entnommen und vor der Messung mindestens 24 Stunden im Trockenschrank (25 °C) gelagert. Die Dicke der Scheiben betrug ca. 12 mm. Die Messung selbst wurde gemäß Analytik Punkt 13 durchgeführt. Die Ergebnisse der Härtebestimmung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Härte nach Shore A & D an Gießlingen hergestellt aus Deckstrichplastisolen (gemäß Beispiel 2).

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 2	1**	2*	3*	4**	5*
Shore A	80	86	91	92	90
Shore D	25	30	35	38	36

25 ** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäße Ester

Im Vergleich mit DINP (=Standard) ist in der vorliegenden Formulierung eine deutlich verringerte Weichmachereffizienz bei den erfindungsgemäßen Terephthalsäureestern zu erkennen. Die Effizienz hängt dabei deutlich auch vom Verzweigungsgrad ab und weist im günstigsten der erfindungsgemäßen Beispiele (2) eine

Abweichung von unter 10% im Vergleich mit dem DINP-Plastisol auf. Wie schon in Beispiel 3 für die Plastisolviskosität zeigen sich auch hier für die Weichmachereffizienz Vorteile für die erfindungsgemäßen Terephthalsäureester mit niedriger Verzweigung. Die Härte lässt sich demnach einfach über die Verzweigung der verwendeten erfindungsgemäßen Terephthalsäureester steuern, als eine weitere einfache Möglichkeit bietet sich dem Fachmann, die Härte über eine Erhöhung der Weichmachermenge (sog. „Effizienzausgleich“) zu erreichen.

Beispiel 5: Herstellung der (Deckstrich) Folien aus den in Beispiel 2 hergestellten Plastisolen sowie Bestimmung von Opazität, Gelbwert und Aus-
schwitzverhalten der Deckstrichfolien.

Die Herstellung der Folien erfolgte nach einer Reifezeit von 24 Stunden (bei 25 °C). Für die Folienherstellung wurde am Rollraker eines Mathis Labcoaters (Hersteller: Fa. W. Mathis AG) ein Rakelspalt von 1,40 mm eingestellt. Dieser wurde mit einer Fühlerblattlehre kontrolliert und ggf. nachgestellt. Die hergestellten Plastisole wurden auf ein in einem Rahmen plan eingespanntes Hochglanzpapier (Ultracast Patent; Fa. Sappi Ltd.) mittels dem Rollraker des Mathis Labcoaters aufgerakelt. Das aufgerakelte Plastisol wurde nun für 2 min im Mathis Ofen bei 200°C ausgekühlt. Nach Abkühlung wurde die Foliendicke mit Hilfe eines Dicken-schnellmessers (KXL047; Fa. Mitutoyo) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt. Die Foliendicke dieser Folie betrug bei dem angegebenen Rakelspalt in allen Fällen zwischen 0,95 und 1,05 mm. Die Messung der Dicke wurde an drei unterschiedlichen Stellen der Folie durchgeführt.

Die Transparenz ist ein wesentliches Kriterium zur Qualitätsbeurteilung von PVC-Deckstrichen im Fußbodenbereich, da nur bei hoher Transparenz (= geringer Opazität) ein optimales Gesamterscheinungsbild erzielt werden kann. Die Transparenz einer PVC-Deckstrichfolie gilt auch als Maß für die Verträglichkeit der zur Folienherstellung verwendeten Rezepturbestandteile, insbesondere als Maß zur Bewertung der Verträglichkeit von PVC-Matrix und Weichmacher. Hohe Transparenz (= geringe Opazität) bedeutet in der Regel eine gute Verträglichkeit. Die Bestimmung der Opazität erfolgte wie unter Analytik, Punkt 14 beschrieben.

Der Gelbwert ist ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium. Eine Gelbfärbung im Deckstrich kann zu einer erheblichen optischen Beeinträchtigung eines Fußbodendekors führen, weshalb beim PVC-Deckstrich in der Regel nur sehr geringe Gelbwerte toleriert werden können. Die Gelbverfärbung kann einerseits durch Rezepturbestandteile (wie auch durch ihre Neben- und Abbauprodukte) hervorgerufen werden, andererseits durch (z.B. thermooxidativen) Abbau während des Herstellprozesses und/oder während der Verwendung des Deckstriches bzw. des Fußbodenbelages auftreten. Die Bestimmung des Gelbwertes erfolgte wie unter Analytik, Punkt 12 beschrieben.

10

Die Beurteilung des Ausschwitzverhaltens der Deckstrichfolien erlaubt Rückschlüsse auf die Permanenz der verwendeten Weichmacher und anderer Formulierungsbestandteile im ausgelierten System. Eine starke Migration von Formulierungsbestandteilen (welche sich z.B. in der Bildung von Schmierfilmen und/oder Tröpfchen auf der Folienoberfläche äußern kann) hat neben optischen und ästhetischen auch zahlreiche praktische Nachteile. So kommt es durch die erhöhte Klebrigkeit zum Anhaften von Staub und/oder Schmutz, welcher sich nicht oder zumindest nicht vollständig wieder entfernen lässt, und somit in sehr kurzer Zeit zu einem negativen Erscheinungsbild führt. Außerdem wird die Oberflächenhaptik stark beeinträchtigt, es besteht zusätzlich erhöhte Rutschgefahr. Weiterhin kann es durch Wechselwirkungen mit Befestigungsklebstoffen zu einem unkontrollierten Ablösen des Fußbodenbelages kommen. Zur Beurteilung des Ausschwitzverhaltens wird das in Tabelle 5 abgebildete Benotungssystem verwendet. Da es sich beim Ausschwitzen in der Regel um ein sog. „K.O.“-Kriterium handelt, ist bei der Bewertung nur eine geringe Abstufung sinnvoll. Die Folien werden im Zeitraum zwischen den Bewertungen bei 25 °C gelagert.

20
25

Tabelle 5: Bewertungssystem für die Bewertung des Ausschwitzverhaltens bei Deckstrichfolien.

Bewertung	Bedeutung
1	Sehr gut (keinerlei Diffusion bzw. Migration erkennbar; keinerlei Filmbildung an der Oberfläche).
3	Gut - Befriedigend (keine offensichtliche Diffusion bzw. Migration erkennbar; minimale Filmbildung an der Oberfläche).
5	Mangelhaft (eindeutige Migrationserscheinungen; „fettige“ Haptik; Tröpfchenbildung; Trübung durch Ausscheidung).

- 5 Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der ausgelagerten Deckstrichfolien aus Beispiel 5.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 2)	1**	2*	3*	4**	5*
Opazität [-]	10,8	10,7	10,9	n.bb.	11,2
Gelbwert [-]	8,9	9,1	9,4	n.bb.	9,7
Beurteilung Ausschwitz- verhalten nach 24 h	1	1	1	5	1
Beurteilung Ausschwitz- verhalten nach 4 Wochen	1	3	3	5	3

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäße Ester

- 10 Mit Ausnahme der (Vergleichs)Probe, welche Terephthalsäureester mit einer Ver-
zweigung von 2,78 enthält (4) weisen alle anderen (erfindungsgemäßen) Te-
rephthalsäureester einen dem DINP-Standard vergleichbare, tendenziell leicht
verschlechterte Transparenz bzw. einen vergleichbaren tendenziell leicht ver-
schlechterten Gelbwert auf. Bei der Probe 4 bildet sich bereits nach 24 h Lager-
15 dauer ein leichter Schmierfilm, der eine Vermessung verhindert. Bezüglich des
Ausschwitzverhaltens zeigen sich durch die im Vergleich zum DINP verringerte
Verträglichkeit von Weichmacher und PVC bei der Verwendung der erfindungs-
gemäßen Terephthalsäureester als alleinige Weichmacher Nachteile gegenüber
dem DINP-Standard.

20

Es ist deutlich zu erkennen, dass einerseits der Verzweigungsgrad der Te-
rephthalsäureester einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der unter
ihrer Verwendung hergestellten Plastisole und Formkörper bzw. Folien hat, ande-

rerseits aber auch eine klare Beschränkung hinsichtlich der technischen Einsetzbarkeit beinhaltet. So sind die in als Vergleichbeispiel aufgeführten Terephthalsäureester mit einem Verzweigungsgrad von 2,78 auf Grund ihrer schlechten Eigenschaften nicht mehr ohne weiteres einsetzbar. Weiterhin zeigt sich deutlich,
5 dass die alleinige Verwendung der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester als Weichmacher zu im Vergleich mit analogen DINP-Proben verschlechterten Eigenschaften führt.

Beispiel 6: Einsatz von Terephthalsäurenonylestern zusammen mit weiteren Weichmachern, die die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, in ungefüllten nicht pigmentierten PVC-Plastisolen
10

Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole an Hand eines ungefüllten, nicht pigmentierten PVC-Plastisols verdeutlicht werden. Die
15 nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole stehen dabei u.a. beispielhaft für Plastisole, die bei der Herstellung von Fußbodenbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole beispielhaft für transparente Deckschichten (sog. Transparente Deckstriche) welche als obere Schicht in mehrschichtig aufgebauten PVC-Fußböden Verwendung finden. Die
20 dargestellten Formulierungen sind dabei allgemein gehalten, und können bzw. müssen vom Fachmann an die im jeweiligen Anwendungsbereich bestehenden spezifischen Verarbeitungs- und Gebrauchsanforderungen angepasst werden. Insbesondere soll gezeigt werden, dass durch Verwendung von zusätzlichen Weichmachern (neben den erfindungsgemäßen Terephthalsäureestern), welche
25 die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, die Nachteile der Terephthalsäureester (siehe Beispiele 2 bis 5) kompensiert werden können.

Tabelle 7: Zusammensetzung der PVC-Plastisole aus Beispiel 6. [Alle Angaben in Massenteilen]

Rezeptur:	1**	2**	3*	4*	5*	6*
Vestolit B 7021 -- Ultra	100	100	100	100	100	100
Vestinol 9	50					
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		50	40	40	40	40
Eastman DBT			10			
Vestinol INB				10		
Citrofol B II					10	
Santicizer 9201						10
Drapex 39	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2

** = Vergleichsbeispiel

* = Erfindungsgemäß

5

Die verwendeten Stoffe und Substanzen welche sich nicht bereits aus den vorangegangenen Beispielen ergeben, werden im Folgenden näher erläutert:

Eastman DBT: Di-n-butylterephthalat; Weichmacher; Fa. Eastman Chemical Co.

10

VESTINOL® INB: Isononylbenzoat; Weichmacher; Fa. Evonik Oxeno GmbH.

Citrofol B II: Acetyltributylcitrat; Weichmacher; Fa. Jungbunzlauer AG.

15 **Santicizer 9201:** Modifiziertes Dibenzoat, Weichmacher; Fa. Ferro Corp.

Die Herstellung der Plastisole erfolgte gemäß der in Beispiel 2 dargestellten Vorgehensweise jedoch unter Verwendung der in Tabelle 7 aufgeführten Rezepturen.

Beispiel 7 :**Bestimmung der Plastisolviskosität der Deckstrichplastisole nach einer Lagerdauer von 24 h und 7 Tagen (bei 25°C).**

- 5 Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 6 hergestellten Plastisole erfolgte mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica), gemäß der unter Analytik, Punkt 10 beschriebenen Vorgehensweise. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (8) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt. Um die Lagerstabilität der Plastisole beurteilen zu
- 10 können, wurden die Messungen je 2 mal (nach 24h und 7 Tagen Lagerdauer bei 25 °C) durchgeführt.

Tabelle 8: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 6 nach 24h und 7 Tagen Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	Lager- dauer	1**	2**	3*	4*	5*	6*
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	24 h	6	8,9	6	4,3	7,3	8,7
	7 Tage	6,5	8,5	6,2	4,2	7,4	9
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	24 h	2,8	3,5	2,3	1,7	2,7	3,2
	7 Tage	3,2	3,2	2,4	1,7	2,8	3,3
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	24 h	2,6	2,3	1,9	1,4	2,2	2,6
	7 Tage	3	2,3	2	1,5	2,3	2,8
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	24 h	3,1	2,4	2,3	1,6	2,7	3,4
	7 Tage	3,8	2,6	2,5	1,8	2,8	3,8

- 15 ** = Vergleichsbeispiel * = Erfindungsgemäß

Bei hohen Schergeschwindigkeiten liegt die Plastisolviskosität der Mischungen, welche neben DINT INB bzw. DBT enthalten auf (3) dem Niveau des DINP (=

Standard) bzw. deutlich darunter (6). Die Plastisole welche neben DINT Citrofol B II bzw. Santicizer 9201 enthalten liegen leicht über DINP-Niveau. Die Unterschiede nivellieren sich bei geringen Schergeschwindigkeiten. Alle erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine exzellente Lagerstabilität auf, zeigen also nur
5 äußerst geringe Veränderungen in der Plastisolviskosität mit zunehmender Lagerdauer.

Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die im Vergleich mit dem derzeitigen Standard DINP eine bessere oder ähnliche Verarbeitbarkeit im Hinblick auf die Beschichtungsgeschwindigkeit sowie eine exzellente Lager-
10 stabilität aufweisen.

Beispiel 8:

Bestimmung des Gelierverhaltens der Deckstrichplastisole aus Beispiel 6

15 Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 6 hergestellten Deckstrichplastisole, erfolgte wie unter Analytik, Punkt 11. (siehe oben) beschrieben, mit einem Physica MCR 101 im Oszillationsmodus nach einer Lagerung der Plastisole bei 25 °C für 24h. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (9) dargestellt.

Tabelle 9: Aus den Gelierkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 6 hergestellten Plastisole.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	1**	2**	3*	4*	5*	6*
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	87	121	97	107	99	95
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	102	137	122	127	125	120
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	27700	16000	22200	15800	17200	21800
Temperatur beim Erreichen der maximalen Plastisolviskosität [°C]	137	147	139	134	142	142

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

5

Im Vergleich zu reinem DINT führen alle eingesetzten zusätzlichen Weichmacher zu einer signifikanten Verringerung sowohl der Temperatur ab der es zu einem signifikanten Anstieg der Plastisolviskosität in Folge des einsetzenden Geliervorganges („Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s“) kommt, als auch der Temperatur bei der die maximale Plastisolviskosität erreicht wird, und somit zu einer signifikant verringerten Verarbeitungstemperatur. Bezüglich der Temperatur, bei der die maximale Plastisolviskosität erreicht wird, liegen die erfindungsgemäßen Plastisole auf dem Niveau des DINP-Plastisols (= Standard) bzw. darunter. Gleichzeitig liegt die durch die Gelierung zu erreichende maximale Plastisolviskosität teilweise deutlich höher als beim reinen DINT, d.h. bei gleicher Temperatur verläuft die Gelierung bei der Verwendung der zusätzlichen Weichmacher vollständiger und führt zu einem Endprodukt mit verbesserten Materialeigenschaften.

Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die im Vergleich mit der ausschließlichen Verwendung von DINT als Weichmacher zu einer signifi-

20

kanten Verringerung der Verarbeitungstemperatur führen, und ähnliche Verarbeitungseigenschaften wie das DINP-Standardplastisol aufweisen.

Beispiel 9 :

5 Bestimmung der weichmachenden Wirkung bzw. der Weichmachereffizienz an Gießlingen durch Bestimmung der Shore-Härte (Shore A & Shore D)

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte gemäß der in Beispiel 4 dargestellten Vorgehensweise, jedoch unter Verwendung der in Beispiel 6 hergestellten Plastisole.

- 10 Die Durchführung der Messungen erfolgte gemäß der unter Analytik, Punkt 13 dargestellten Vorgehensweise. Die Ergebnisse der Härtebestimmung sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Härte nach Shore A und Shore D bestimmt an Gießlingen hergestellt

- 15 aus Deckstrichplastisolen (gemäß Beispiel 6).

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	1**	2**	3*	4*	5*	6*
Shore A	80	89	83	83	84	86
Shore D	27	32	28	28	28	29

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Im Vergleich zu reinem DINT bewirken die zusätzlich eingesetzten Weichmacher eine Reduktion der Shorehärte, d.h. eine Erhöhung der Weichmachereffizienz. Dabei wird insbesondere bei Shore D ein dem DINP (= Standard) ähnliches Niveau erreicht.

20

Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die eine im Vergleich mit der ausschließlichen Verwendung von DINT als Weichmacher deutlich gesteigerte Weichmachereffizienz aufweisen.

Beispiel 10:**Bestimmung von Opazität, Gelbwert, Thermostabilität, Wasserlagerverhalten und Ausschwitzverhalten der Deckstrichfolien.**

5

Die Herstellung der Deckstrichfolien erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch unter Verwendung der Plastisole aus Beispiel 6.

Die Bestimmung der Opazität erfolgte wie unter Analytik, Punkt 14 beschrieben.

Die Bestimmung des Gelbwertes erfolgte wie unter Analytik, Punkt 12 beschrieben. Zusätzlich zu dem Gelbwert unmittelbar nach Herstellung der Deckstrichfolie wurde der Gelbwert ein zweites Mal nach einer Lagerung der Folie für 10 Minuten bei 200 °C (im Mathis-Ofen) bestimmt, um eine Aussage über die Thermostabilität zu erhalten.

10 Zur Beurteilung des Ausschwitzverhaltens wird das in Tabelle 5 abgebildete Benotungssystem verwendet. Die Folien werden im Zeitraum zwischen den Bewertungen bei 25 °C gelagert.

Die Durchführung der Wasserlagerung und die Berechnung von Wasseraufnahme und Massenverlust durch Wasserlagerung wurde gemäß der unter Analytik, Punkt 15 dargestellten Vorgehensweise durchgeführt.

20 Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Untersuchungen der ausgelagerten Deckstrichfolien (Plastisole aus Beispiel 6).

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	1**	2**	3*	4*	5*	6*
Opazität [-]	10,4	10,7	10,8	11	10,5	11,3
Gelbwert nach Herstellung [-]	9	9	9	9	8,8	9
Gelbwert nach 10 min. @ 200 °C	41	18	14	12	14	22,6
Beurteilung Ausschwitz- verhalten nach 24 h	1	1	1	1	1	1
Beurteilung Ausschwitzverhal- ten nach 4 Wochen	1	3	1	3	1	1
Wasseraufnahme nach 7 Ta- gen Lagedauer @ 30°C [ma%]	+ 1,2	+ 1,2	+ 1,1	+ 1,2	+ 0,6	- 1,2
Massenverlust durch 7 Tage Wasserlagerung bei 30 °C [ma%]	+ 0,1	+ 0,1	- 0,1	0	- 0,5	- 2,3

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

- 5 Bezüglich der Opazität liegen alle Folien auf einem sehr guten der DINP-Probe (1) vergleichbarem Niveau, gleiches gilt für den Gelbwert unmittelbar nach Herstellung der Deckstrichfolien. Nach einer Verweilzeit von 10 Minuten bei 200 °C hingegen weisen die Proben, welche die erfindungsgemäßen Weichmachermischungen enthalten teilweise deutlich bessere (d.h. niedrigere) Gelbwerte auf,
- 10 sind also deutlich thermostabiler als DINP und teilweise auch als DINT alleine (2). Das Ausschwitzverhalten ist in allen Fällen sehr gut bis gut, die Verwendung der zusätzlichen Weichmacher bewirkt eine teilweise deutlich verbesserte Verträglichkeit, die wiederum zu einer Minimierung des Ausschwitzens führt. Die Wasserlagerung zeigt deutlich die unterschiedliche Hydrophilie der zur Herabsetzung der
- 15 Verarbeitungstemperatur eingesetzten Weichmacher. Während Dibutylterephthalat (3) und Isononylbenzoat (4) keine wesentliche Abweichung zu den vom DINP-Standard (1) bekannten Werten zeigen, ist beim Citronensäureester (5) und beim

Dibenzoat (6) ein deutlicher Masseverlust erkennbar. In den letzten beiden Fällen steht es dem Fachmann anheim, durch einfache Maßnahmen, wie z.B. die Verwendung einer Oberflächenversiegelung (z.B. auf Polyurethanbasis) gegen zu steuern.

- 5 Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die sich zu Deckstrichfolien verarbeiten lassen, welche sich (bei gleichzeitiger Abwesenheit von ortho-Phthalaten) hinsichtlich ihrer Opazität/Transparenz auf dem Niveau des DINP-Standards befinden. Hinsichtlich der Thermostabilität werden im Vergleich mit dem DINP-Standard durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammen-
- 10 mensetzungen deutlich bessere Ergebnisse erzielt, was zu einer signifikanten Verringerung der Rezepturkosten (durch Verringerung des Stabilisatoranteils) führt. Hinsichtlich der Lagerstabilität im wässrigen Medium hängt das erzielbare Ergebnis von den zusätzlich verwendeten Weichmachern ab.

15 **Beispiel 11 : Herstellung von gefüllten und pigmentierten Plastisolen zur Gewebebeschichtung (Herstellung von Planen).**

- Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole an Hand eines gefüllten, pigmentierten PVC-Plastisols verdeutlicht werden. Die nachstehen-
- 20 den erfindungsgemäßen Plastisole stehen dabei u.a. beispielhaft für Plastisole, die bei der Herstellung von Planen (z.B. LKW-Planen) zum Einsatz kommen. Die dargestellten Formulierungen sind dabei allgemein gehalten, und können bzw. müssen vom Fachmann an die im jeweiligen Anwendungsbereich bestehenden spezifischen Verarbeitungs- und Gebrauchsanforderungen angepasst werden.

Tabelle 12: Zusammensetzung der gefüllten und pigmentierten PVC-Plastisole
[Alle Angaben in Massenteilen].

Rezeptur:	1**	2**	3*	4*	5*	6*	7*	8*
P 1430 K70	100	100	100	100	100	100	100	100
Vestinol 9	65							
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		75	50	50	50	50	45	35
Eastman DBT			20				20	30
Santicizer 9201				20				
Vestinol INB					20			
Citrofol B II						20		
Calcilit 6G	15	15	15	15	15	15	15	15
Kronos 2220	3	3	3	3	3	3	3	3
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark BZ 561	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

5

Die verwendeten Stoffe und Substanzen, welche sich nicht bereits aus den vorangegangenen Beispielen ergeben, werden im Folgenden näher erläutert:

- | | |
|--|---|
| <p>P 1430 K 70:</p> <p>10</p> <p>Calcilit 6G:</p> <p>KRONOS 2220:</p> <p>15 Mark BZ 561:</p> | <p>Mikrosuspensions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 70; Fa. Vestolit GmbH & Co. KG.</p> <p>Calciumcarbonat; Füllstoff; Fa. Alpha Calcit.</p> <p>Mit Al und Si stabilisiertes Rutilpigment (TiO₂); Weißpigment; Fa. Kronos Worldwide Inc.</p> <p>Barium/Zink-Stabilisator; Fa. Chemtura / Galata Chemicals.</p> |
|--|---|

Beispiel 12 :

Bestimmung der Plastisolviskosität der gefüllten und pigmentierten Plastisole nach einer Lagerdauer von 24 h und 7 Tagen (bei 25°C).

5

Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 11 hergestellten Plastisole erfolgte mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica), gemäß der unter Analytik, Punkt 10 beschriebenen Vorgehensweise. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (13) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt. Um die Lagerstabilität der Plastisole beurteilen zu können, werden die Messungen je 2 Mal (nach 24h und 7 Tagen Lagerdauer) durchgeführt.

Tabelle 13: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 11 nach 24h und 7 Tagen Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 11	Lagerdauer	1**	2**	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 100/s [Pa*s]	24 h	2,8	3,4	1,6	2,3	1	2,1	2	1,7
	7 Tage	2,9	2,7	1,6	2,5	1	2	2,2	2
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 10/s [Pa*s]	24 h	2,1	1,7	1,2	1,6	0,85	1,5	1,5	1,4
	7 Tage	2,4	1,7	1,4	1,8	0,95	1,6	1,7	1,7
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 1/s [Pa*s]	24 h	2,6	1,7	1,6	1,9	1,2	1,8	1,9	1,8
	7 Tage	3,1	2	1,9	2,2	1,4	2,2	2,3	2,3
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit = 0,1/s [Pa*s]	24 h	4,7	2,9	3	3,2	2,4	3,4	3,9	3,8
	7 Tage	5,8	3,6	3,7	4,1	3	4,3	4,8	4,8

** = Vergleichsbeispiel * = Erfindungsgemäß

Alle erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen nach 24 h Lagerdauer über den gesamten betrachteten Schergeschwindigkeitsbereich eine niedrigere Plastisolviskosität sowohl als das DINP-Plastisol (=Standard) als auch als das vergleichbare Plastisol mit reinem DINT auf. Sie sind somit für eine deutlich höhere Verarbeitungsgeschwindigkeit, insbesondere bei Streichverarbeitung geeignet. Hinzu kommt, dass sie durch ihre niedrigere Viskosität deutlich besser in die zur Herstellung der Planen verwendeten textilen Gewebe bzw. Gelege einpenetrieren können, und somit zu festeren Verbünden führen. Im Hinblick auf die teilweise deutlich niedrigere Plastisolviskosität ist auch eine deutliche Verringerung der Weichmachermenge möglich, ohne diese beiden Vorteile ganz zu verlieren. Alle erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine exzellente Lagerstabilität auf, zeigen also nur äußerst geringe Veränderungen in der Plastisolviskosität. Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die auf Grund ihrer geringen Plastisolviskosität eine schnellere Verarbeitung ermöglichen, gleichzeitig zu deutlich verbesserten Produkten (Planen) führen, und dabei auch noch einen deutlich verringerten Gesamtweichmacherbedarf sowie eine exzellente Lagerstabilität aufweisen.

Beispiel 13:

20 Bestimmung des Gelierverhaltens von gefüllten und pigmentierten Plastisolen aus Beispiel 11

Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 11 hergestellten Plastisole, erfolgte wie unter Analytik, Punkt 10. (siehe oben) beschrieben, mit einem Physica MCR 101 im Oszillationsmodus nach einer Lagerung der Plastisole bei 25 °C für 24h. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (14) dargestellt.

Tabelle 14: Aus den Gelierkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 11 hergestellten gefüllten und pigmentierten Plastisole.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 11	1**	2**	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	93	134	112	107	120	115	101	82
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	125	-	134	132	-	136	130	120
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	17300	6800	11200	11700	9800	11400	13200	16000
Temperatur beim Erreichen der maximalen Plastisolviskosität [°C]	140	151	139	138	144	142	139	132

5 ** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen sowohl gegenüber reinem DINT aber auch zumindest teilweise gegenüber reinem DINP Vorteile hinsichtlich der Verarbeitungstemperatur auf. Je nach verwendetem zusätzlichen Weichmacher und dem Mengenverhältnis zum DINT lässt sich das Gelierverhalten gezielt
 10 einstellen. Gleiches gilt für die maximal durch den Geliervorgang erreichbare Plastisolviskosität.

Es werden somit Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die eine deutlich schnellere Verarbeitung zulassen und/oder eine Verarbeitung bei niedrigeren Verarbeitungstemperaturen ermöglichen und dabei ähnliche oder bessere Materialei-
 15 genschaften wie die bekannten Standard-Plastisole hervorbringen.

Beispiel 14 :**Bestimmung der weichmachenden Wirkung bzw. der Weichmachereffizienz an Gießlingen durch Bestimmung der Shore-Härte (Shore A & Shore D)**

- 5 Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte gemäß der in Beispiel 4 dargestellten Vorgehensweise jedoch unter Verwendung der in Beispiel 11 hergestellten Plastisole. Die Durchführung der Messungen erfolgte gemäß der unter Analytik, Punkt 13 dargestellten Vorgehensweise. Die Ergebnisse der Härtebestimmung sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

10

Tabelle 15: Härte nach Shore A und Shore D bestimmt an Gießlingen hergestellt aus Plastisolen (aus Beispiel 11).

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 11	1	2	3	4	5	6	7	8
Shore A	72	71	67	72	70	70	72	69
Shore D	19	18	17	18	17	17	18	17

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen im Vergleich zur alleinigen
- 15 Verwendung von DINP (1) bzw. DINT (2) als Weichmacher eine teilweise erheblich verbesserte Weichmachereffizienz auf. Dies ermöglicht eine Reduktion der Gesamtweichmachermenge und damit eine deutliche Verringerung der Rezepturkosten.

20

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkyl(meth)acrylat und Copolymeren davon, Terephthalsäurediisononylester als Weichmacher, wobei der durchschnittliche Verzweigungsgrad der Isononylgruppen des Esters im Bereich von 1,15 bis 2,5 liegt, und mindestens einen zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt.
5
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Polyvinylchlorid ist.
10
3. 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, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Butyl(meth)acrylat ist.
15
4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Terephthalsäurediisononylester 5 bis 90 Massen-% pro 100 Massenteile Polymer beträgt.
20
5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere Weichmacher ausgenommen Terephthalsäurediisononylester in der Zusammensetzung enthalten sind.
25
6. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als zusätzlichen Weichmacher, der die Verarbeitungstemperatur herabsetzt, mindestens einen Weichmacher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäuredialkylestern, Trimellitsäuretrialkylestern, Adipinsäuredialkylestern, Terephthalsäuredialkylestern, Cyclohexandisäuredialkylestern, Benzoesäureestern, Glykolestern, Alkylsulfonsäureestern, Glycerinestern, Isosorbi-
30

destern, Citronensäureestern, Alkylpyrrolidonen und epoxidierten Ölen enthält.

- 5 7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis aus eingesetzten zusätzlichen Weichmachern, die die Verarbeitungstemperatur herabsetzen, und Diisononylterephthalat zwischen 1:20 und 2:1 liegt.
- 10 8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Suspensions-PVC, Mikrosuspensions-PVC und/oder Emulsions-PVC enthält.
- 15 9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung mindestens ein Additiv enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Flammenschutzmitteln, Viskositätsregulierer, Lösungsmitteln, Entlüftern, Haftvermittlern, Prozesshilfsmitteln und Gleitmitteln.
- 20 10. Verwendung der Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 für Fußbodenbeläge, Wandbelägen, Tapeten, Planen oder beschichtete Gewebe.
- 25 11. Formkörper enthaltend die Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
12. Fußbodenbelag enthaltend die Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 30 13. Tapete enthaltend die Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.

14. Plane enthaltend die Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
 15. Beschichtetes Gewebe enthaltend die Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 5