

DINT in geschäumten PVC-Pasten

Gegenstand der Erfindung ist eine schäumbare Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkylmethacrylat und Copolymeren davon, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Terephthalsäurediisonylester als Weichmacher.

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

In vielen PVC-Artikeln ist es üblich, durch Aufbringen von Schaumschichten das Gewicht der Produkte und somit auch die Kosten auf Grund des geringeren Materialeinsatzes zu reduzieren. Für den Anwender kann ein geschäumtes Produkt, beispielsweise bei Fußbodenbelägen, den Vorteil einer besseren Trittschalldämmung mit sich bringen.

Die Güte der Verschäumung ist innerhalb der Formulierung von vielen Komponenten abhängig, neben Art und Menge des Schaumbildners spielen auch der verwendete PVC-Typ und der Weichmacher eine wichtige Rolle. So ist bekannt, dass besonders dann eine gute Verschäumung erreicht werden kann, wenn gut gelierende Weichmacher (sog. Schnellgelierer) zumindest anteilig in der Rezeptur verwendet werden.

Es ist bekannt, dass mit zunehmender Kettenlänge der Ester die Löse- bzw. Geliertemperaturen und somit die Verarbeitungstemperatur des Weich-PVC ansteigen. Dies kann zur Konsequenz haben, dass durch die hohen Temperaturen eine Verfärbung des PVC eintritt, die in den meisten Anwendungen unerwünscht ist. Um die Verarbeitungstemperaturen zu verringern, werden sogenannte Schnellgelierer zugesetzt. Hierzu gehört beispielsweise auch Benzoessäureisononylester. Die Schnellgelierer haben jedoch den Nachteil, aufgrund ihrer hohen Solvatationskraft mit der Zeit (auch bei Lagerung bei Raumtemperatur) zu einem starken Viskositätsanstieg (bei Plastisolen) zu führen, so dass wiederum viskositätsreduzierende Agenzien zugegeben werden müssen, um diesen Effekt zu kompensieren. Diese Maßnahmen sind kostenintensiv und machen den Verarbeitungsprozess teuer. Es ist weiterhin bekannt, dass bei vielen Verarbeitungsverfahren für Polymerplastisole / Polymerpasten, insbesondere für PVC-Plastisole / PVC-Pasten, die Verarbeitungsgeschwindigkeit insbesondere von der Plastisolviskosität abhängt, wobei eine niedrige Plastisolviskosität höhere Verarbeitungsgeschwindigkeiten ermöglicht und damit die Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses erhöht.

Es ist daher bei der Herstellung von PVC-Plastisolen eine Forderung, dass bei der Verarbeitung eine möglichst niedrige Viskosität und eine niedrige Geliertemperatur eingehalten wird. Darüber hinaus ist auch eine hohe Lagerstabilität des PVC-Plastisols erwünscht.

Weichmacher, die sowohl die Geliertemperaturen einer Formulierung signifikant absenken als auch die Viskosität des Plastisols auch nach mehrtägiger Lagerdauer auf einem niedrigen Niveau halten, sind bisher kaum bekannt.

Die EP 1 505 104 beschreibt eine schäumbare Zusammensetzung, die als Weichmacher Benzoessäureisononylester enthält. Die Verwendung von Benzoessäureisononylestern als Weichmacher hat den erheblichen Nachteil, dass Benzoessäureisononylester sehr flüchtig sind, und daher sowohl während der Verarbeitung, als auch mit zunehmender Lager- und Benutzungszeit aus dem Polymer entweichen. Dies hat insbesondere

re bei Anwendungen beispielsweise in Innenräumen erhebliche Nachteile. Es werden daher im Stand der Technik die Benzoessäureisononylester häufig als Weichmacherbeimischungen verwendet mit üblichen anderen Weichmachern wie beispielsweise Phthalsäureestern. Benzoessäureisononylester werden weiterhin auch als Schnellgelierer verwendet, wobei der Begriff Schnellgelierer für Weichmacher verwendet wird, die eine im Vergleich (z.B. zu Diisononylterephthalat) schnellere Gelierung und/oder eine Gelierung bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.

Als weitere Weichmacher sind im Stand der Technik auch Terephthalsäurealkylester für den Einsatz in PVC bekannt. So beschreibt die EP 1 808 457 A1 den Einsatz von Terephthalsäuredialkylestern, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Alkylreste eine längste Kohlenstoffkette von zumindest vier Kohlenstoffatomen aufweisen und eine Gesamtzahl an Kohlenstoffatomen pro Alkylrest von fünf aufweisen. Es wird angegeben, dass Terephthalsäureester mit vier bis fünf C-Atomen in der längsten Kohlenstoffkette des Alkohols als schnellgelierende Weichmacher für PVC gut geeignet sind. Es wird 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 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. Diese Diisononylterephthalatgemische zeichnen 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.

Ein weiterer Nachteil der Weichmacher des Standes der Technik, wenn sie in schäumbaren Zusammensetzungen verwendet werden, ist es, dass häufig nicht ausreichende

Schaumhöhen beim Schäumen der Zusammensetzung erreicht werden. Um ausreichende Schaumhöhen zu erhalten, ist es dann notwendig, höhere Temperaturen anzuwenden, wodurch aber gleichzeitig eine Erhöhung des Gelbwertes und damit eine unerwünschte Verfärbung des PVC-Schaums verursacht wird. Alternativ dazu kann auch
5 die Menge des Treibmittels in der Rezeptur bzw. Formulierung erhöht werden, was diese allerdings stark verteuert.

Die technische Aufgabe der Erfindung ist es daher, schäumbare Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die geringer flüchtige Weichmacher aufweisen, und eine
10 schnellere Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.

Diese technische Aufgabe wird gelöst durch eine schäumbare Zusammensetzung enthaltend ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkylmethacrylat und Copolymeren davon, einem
15 Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Terephthalsäurediisononylester 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 2,2, weiter bevorzugt im Bereich von 1,15 bis 1,95, besonders bevorzugt im Bereich von 1,25 bis 1,85 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,25 bis 1,45 liegt.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass eine schäumbare Zusammensetzung enthaltend einen Terephthalsäurediisononylester mit dem entsprechenden durchschnittlichen Verzweigungsgrad als Weichmacher eine schnellere Verarbeitung bei der Herstellung geschäumter Polymerzusammensetzungen aus Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass im Vergleich zu Weichmachern des
25 Standes der Technik mit den anspruchsgemäßen Weichmachern mit steigender Pastenviskosität infolge steigender Verzweigung trotzdem eine höhere Schaumhöhe erreicht wird. Das hat zur Folge, dass die entsprechenden Pasten schneller verarbeitet werden können, da sie bei kürzerer Zeit bereits höhere Schaumhöhen zeigen und / oder
30 eine Gesamtverarbeitung bei niedrigeren Temperaturen möglich ist. Dadurch erhöht

sich deutlich die Effizienz des Prozesses in Form von Raum/Zeit-Ausbeute bzw. Energieeffizienz.

Es wurde weiterhin gefunden, dass die Pastenviskosität der schäumbaren Zusammensetzung gemäß der Erfindung im Vergleich zu Pastenviskositäten mit Weichmachern des Standes der Technik zwar teilweise deutlich höher liegt, aber trotzdem eine höhere Aufschäumung erzielt werden kann. Dies ist in sofern erstaunlich, als eine höhere Pastenviskosität in der Regel auch eine höhere Zähigkeit / einen höheren „Expansionswiderstand“ bedeutet, und damit eher eine geringere Expansionsfähigkeit erwarten lässt.

Die höhere Aufschäumung ist möglicherweise auch auf die geringere Geliergeschwindigkeit der schäumbaren Zusammensetzung gemäß der Erfindung zurückzuführen, die zwar im Stand der Technik als Nachteil angesehen wird, hier aber ein deutlicher Vorteil ist. Dies bedeutet, dass trotz einer wesentlich geringeren Geliergeschwindigkeit sowie einer erhöhten Pastenviskosität im Vergleich zu schäumbaren Zusammensetzungen aus dem Stand der Technik eine schnellere Verarbeitung möglich ist.

Eine schnellere Verarbeitung ist insofern wichtig, als dass hierdurch eine preiswertere und effizientere Herstellung der Produkte erfolgen kann. Beispielsweise können bei der Plastisolverarbeitung, z. B. bei der Herstellung von Wandtapeten, Fußbodenbelägen und Kunstleder, die entsprechenden Maschinen beim Aufstreichen der Massen deutlich schneller laufen, und damit die Produktivität erhöht werden. Dabei ist insbesondere die zusätzliche Verwendung von viskositätsverringernenden Substanzen bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Terephthalsäurediisononylester nicht, oder nur in geringem Ausmaß erforderlich.

Ein weiterer Vorteil ist es, dass die schäumbaren Zusammensetzungen bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden können, und daher auch einen deutlich geringeren Gelbwert (verursacht durch thermischen Abbau) zeigen, wobei gleichzeitig ein durch das Treibmittel (insbesondere Azodicarbonamid) bzw. seine unvollständige Zersetzung

verursachter Gelbwert der geschäumten Zusammensetzung im Vergleich zu Weichmachern des Standes der Technik niedriger ausfällt.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Terephthalsäurediisononyl ester gemäß der Erfindung deutlich weniger flüchtig sind als Benzoessäurediisononyl ester, die im Stand der Technik in schäumbaren Zusammensetzungen verwendet werden. Damit wird auch der Einsatz für Anwendungen in Innenräumen erleichtert, da die erfindungsgemäßen Weichmacher weniger flüchtig sind und weniger stark aus dem Kunststoff entweichen.

- 10 Nachfolgend wird die Ermittlung des durchschnittlichen Verzweigungsgrades der Isononylgruppen des Terephthalsäurediisononyl esters beschrieben.

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

- 15 Gemäss der vorliegenden Erfindung erfolgt die Ermittlung des durchschnittlichen Verzweigungsgrades bevorzugt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie in einer Lösung der Diisononyl ester 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 Spekt-
- 25
30

ren 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

5

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

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 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Polymere, ausgewählt aus Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyacrylaten, insbesondere Poly-
15 methylmethacrylat (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 (ASA), Styrolacrylonitril (SAN), Acrylonitril-Butadien-Styrol (ABS),
20 Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMA), Styrol-Methacrylsäure-Copolymer, Polyolefine, insbesondere Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), thermoplastische Polyolefine (TPO), Polyethylen-Vinylacetat (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), Cellulose-Acetat/Butyrat (CAB), Gummi oder Silikone sowie Mischungen oder Copoly-
25 mere der genannten Polymere oder deren monomeren Einheiten enthalten.

30

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen 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 Kohlenstoffatomen, Styrol, Acrylnitril oder cyclischen Olefinen auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein Polymer, das in der schäumbaren Zusammensetzung enthalten ist ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkylmethacrylat und Copolymeren davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist mindestens ein Polymer, das in der schäumbaren Zusammensetzung enthalten ist, ein Polyvinylchlorid (Homo- oder Copolymer).

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform kann das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat sein.

In bevorzugter Weise ist die Menge an Terephthalsäurediisononylester in der schäumbaren 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 schäumbaren Zusammensetzung können gegebenenfalls weitere zusätzliche Weichmacher, ausgenommen Terephthalsäurediisononylester, enthalten sein, wobei die Solvatations- und/oder Gelierfähigkeit der zusätzlichen Weichmacher höher, gleich oder niedriger sein kann als die der erfindungsgemäßen Terephthalsäurediisononylester. Das Massenverhältnis der eingesetzten zusätzlichen Weichmacher zu den eingesetzten

erfindungsgemäßen Terephthalsäurediisononylestern liegt insbesondere zwischen 1:10 und 10:1, bevorzugt zwischen 1:10 und 8:1, besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 5:1 und insbesondere bevorzugt zwischen 1:10 und 1:1.

- 5 Insbesondere handelt es sich bei den zusätzlichen Weichmachern um Ester der ortho-Phthalsäure, der Isophthalsäure, der Terephthalsäure, der Cyclohexandicarbonsäure, der Trimellitsäure, der Zitronensäure, der Benzoesäure, der Isononansäure, der 2-Ethylhexansäure, der Octansäure, der 3,5,5-Trimethylhexansäure und/oder um Ester des Butanol, Pentanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Decanol, Dodecanol, Tri-
10 decanol, Glycerin und/oder Isosorbid sowie deren Derivate und Mischungen.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die schäumbare Zusammensetzung gemäß der Erfindung einen Schaumbildner enthält. Dieser Schaumbildner kann eine Gasblasen entwickelnde Verbindung, die optional zusammen mit einem sog. „Kicker“ verwendet wird,
15 sein. Als solche Kicker werden Katalysatoren bezeichnet, die den thermischen Zerfall der Gasblasen entwickelnden Komponente katalysieren und dazu führen, dass der Schaumbildner unter Gasentwicklung reagiert und die schäumbare Zusammensetzung aufgeschäumt wird. Schaumbildner werden auch als Treibmittel bezeichnet. Grundsätzlich kann die schäumbare Zusammensetzung chemisch (d.h. mittels Treibmittel) oder
20 mechanisch (d.h. durch Einarbeitung von Gasen, bevorzugt von Luft) aufgeschäumt werden. Als Gasblasen entwickelnde Komponente (Treibmittel) wird vorzugsweise eine Verbindung verwendet, die unter Wärmeeinfluss in gasförmige Bestandteile zerfällt, und damit ein Aufblähen der Zusammensetzung bewirkt.

- 25 Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerschäume geeigneten Treibmittel zum Aufschäumen schließen alle Typen bekannter Treibmittel, physikalische und/oder chemische Treibmittel einschließlich anorganischer Treibmittel und organischer Treibmittel, ein.

Beispiele für chemische Treibmittel sind Azodicarbonamid, Azodiisobutyronitril, Benzolsulfonylhydrazid, 4,4-Oxybenzolsulfonylsemicarbazid, 4,4-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid), Diphenylsulfon-3,3-disulfonylhydrazid, p-Toluolsulfonylsemicarbazid, N,N-Dimethyl-N,N-dinitrosoterephthalamid und Trihydrazintriazin, N=N-Dinitrosopentamethylenetetramin, Dinitrosotrimethyltriamin, Natriumhydrogencarbonat, Natriumbicarbonat, Mischungen von Natriumbicarbonat und Zitronensäure, Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Diazoaminobenzol, Diazoaminotoluol, Hydrazodicarbonamid, Diazoisobutyronitril, Bariumazodicarboxylat und 5-Hydroxytetrazol.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei mindestens einem der eingesetzten Treibmittel um Azodicarbonamid, welches bei Reaktion gasförmige Komponenten wie N_2 , CO_2 und CO freisetzt. Die Zerfallstemperatur des Treibmittels kann durch den Kicker verringert werden.

Mechanisch geschäumte Zusammensetzungen werden auch als „Schlagschaum“ bezeichnet.

Grundsätzlich kann es sich bei den erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen beispielsweise um Plastisole handeln.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die schäumbare Zusammensetzung ein Suspensions-, Masse-, 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 schäumbare Zusammensetzung ein Emulsions-PVC auf, das ein Molekulargewicht angegeben als K-Wert (Fikentscher Konstante) von 60 bis 90 und besonders bevorzugt von 65 bis 85 aufweist.

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

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

Ebenfalls eingesetzt werden können sog. Costabilisatoren mit weichmachender Wirkung, insbesondere epoxidierte Pflanzenöle. Ganz besonders bevorzugt werden epoxidiertes Leinöl oder epoxidiertes Sojaöl eingesetzt.

Die Antioxidantien sind in der Regel Substanzen, welche den z.B. durch energetische Strahlung verursachten radikalischen Polymerabbau gezielt unterbinden, indem sie beispielsweise mit den entstehenden Radikalen stabile Komplexe bilden. Insbesondere sind sterisch gehinderte Amine - sog. HALS-Stabilisatoren -, sterisch gehinderte Phenole, Phosphite, UV-Absorber wie z. B. Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole und/oder aromatische Amine eingeschlossen. Geeignete Antioxidantien für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 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 erfindungsgemä-

ßen schäumbaren Gemischen liegt insbesondere bei maximal 10 Massenanteilen, bevorzugt bei maximal 8 Massenanteilen, besonders bevorzugt bei maximal 6 Massenanteilen und insbesondere bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Massenanteilen pro 100 Massenanteilen Polymer.

5

Als Pigmente können im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl anorganische als auch organische Pigmente eingesetzt werden. Der Gehalt an Pigmenten liegt insbesondere zwischen 0,01 bis 10 Massenanteilen, bevorzugt 0,05 bis 8 Massenanteilen, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Massenanteilen pro 100 Massenteilen Polymer. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO_2 , CdS , $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 . Bekannte organische Pigmente sind beispielsweise Azofarbstoffe, Phthalocyaninpigmente, Dioxazinpigmente, Industrieruß („Carbon black“) sowie Anilinpigmente. Auch Effektpigmente z.B. auf Basis von Glimmer oder synthetischen Trägern können eingesetzt werden.

10

15

Viskositätsregulierer können sowohl eine generelle Absenkung der Pasten-/Plastisolvviskosität 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-diisobutyrate 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 Anteilen von 0,5 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 10 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer zugegeben.

20

25

Als Füllstoffe können mineralische und/oder synthetische und/oder natürliche, organische und/oder anorganische Materialien, wie z. B. Calciumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Siliziumdioxid, Schichtsilikat, Industrieruß, Bitumen, Holz (z. B. pulverisiert, als Granulat, Mikrogranulat, Fasern usw.), Papier, Natur- und/oder Syn-

30

thetikfasern eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt werden für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Calciumcarbonate, Silikate, Talkum, Kaolin, Mica, Feldspat, Wollastonit, Sulfate, Industrieruß (sog. „Carbon black“) und Microspheres (insbesondere Glas- Microspheres) eingesetzt. Insbesondere 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 insbesondere mit maximal 150 Massenanteilen, bevorzugt maximal 120, besonders bevorzugt maximal 100 und insbesondere bevorzugt maximal 80 Massenanteilen pro 100 Massenanteile Polymer eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform liegt der Anteil der insgesamt in der erfindungsgemäßen Formulierung eingesetzten Füllstoffe bei maximal 90 Massenanteilen, bevorzugt bei maximal 80, besonders bevorzugt bei maximal 70 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 60 Massenanteilen pro 100 Massenanteile Polymer.

Als Schaumstabilisatoren können handelsübliche Schaumstabilisatoren in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sein, wie sie beispielsweise in der DE 10026234 C1 genannt werden. Insbesondere enthalten die bevorzugten Schaumstabilisatoren oberflächenaktive Substanzen wie z.B. Alkali- und/oder Erdalkalisalze aromatischer Sulfonsäuren wie z.B. der Alkylbenzolsulfonsäuren sowie weitere aromatische Verbindungen. Schaumstabilisatoren können auch auf Silikonverbindungen basieren und/oder Tenside enthalten. Stabilisatoren auf Seifen-/Tensidbasis enthalten als Wirkkomponente beispielsweise Calciumdodecylbenzosulfonate. Schaumstabilisatoren auf Silikonbasis oder Seifenbasis werden beispielsweise unter den Handelsnamen Byk 8020 und Byk 8070 (Fa. Byk Chemie) angeboten. Die Schaumstabilisatoren werden in Mengen von 1 bis 10 Massenanteilen, bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 2 bis 4 Massenteilen pro 100 Massenteilen Polymer eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand des Patentes ist die Verwendung der schäumbaren Zusammensetzung für Fußbodenbeläge, Tapeten oder Kunstleder. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Fußbodenbelag enthaltend die schäumbare erfindungsgemäße Zusammensetzung, eine Wandtapete enthaltend die schäumbare erfindungsgemäße Zusammensetzung oder Kunstleder enthaltend die schäumbare 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. Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Umesterung von Terephthalsäuredimethylester 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.

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 insbesondere 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-Trimehylhexanol 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:

- 5 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 Glas-
übergangspunkte liegt unterhalb einer Temperatur von -70°C, bevorzugt unter-
halb von -72 °C, besonders bevorzugt unterhalb von -75 °C und insbesondere
10 bevorzugt unterhalb von -77 °C. In einer besonderen Ausführungsform, insbe-
sondere wenn Plastisole bzw. Polymerschäume mit besonders guter Tieftempe-
raturflexibilität hergestellt werden sollen, liegt mindestens einer der in der oben
genannten DSC-Messung detektierten Glasübergangspunkte unterhalb einer
15 Temperatur von -75°C, bevorzugt unterhalb von -77 °C, besonders bevorzugt un-
terhalb von -80 °C und insbesondere bevorzugt unterhalb von -82 °C.
3. Sie weisen in der ersten Aufheizkurve (Starttemperatur: -100 °C, Endtemperatur:
+200 °C; Heizrate: 10 K/min.) des DSC-Thermogramms kein detektierbares
Schmelzsignal (und somit eine Schmelzenthalpie von 0 J/g) auf.

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

25 Die Scherviskosität der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester bei 20°C
liegt bei maximal 142 mPa*s, bevorzugt bei maximal 140 mPa*s, besonders bevorzugt
bei maximal 138 mPa*s und insbesondere bevorzugt bei maximal 136 mPa*s. In einer
besonderen Ausführungsform, insbesondere dann, wenn besonders niederviskose
Plastisole hergestellt werden sollen, die sich z.B. für eine sehr schnelle Verarbeitung
30 eignen, liegt die Scherviskosität der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäu-

reester bei 20°C bei maximal 120 mPa*s, bevorzugt bei maximal 110 mPa*s, besonders bevorzugt bei maximal 105 mPa*s und insbesondere bevorzugt bei maximal 100 mPa*s. Die Scherviskosität der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester lässt sich durch die Verwendung von isomeren Nonylalkoholen bestimmter (durchschnittlicher)

5 Verzweigung zu Ihrer Herstellung gezielt einstellen.

Der Massenverlust der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester nach 10 Minuten bei 200°C beträgt maximal 4 Massen-%, bevorzugt maximal 3,5 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 3 Massen-% und insbesondere bevorzugt maximal 2,9
10 Massen-%. In einer besonderen Ausführungsform, insbesondere dann, wenn Polymer-schäume mit geringen Emissionen hergestellt werden sollen, beträgt der Massenverlust der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester nach 10 Minuten bei 200°C maximal 3 Massen-%, bevorzugt maximal 2,8 Massen-%, besonders bevorzugt maximal 2,6 Massen-% und insbesondere bevorzugt maximal 2,5 Massen-%. Der Massever-
15 lust lässt sich durch die Auswahl der Formulierungsbestandteile, insbesondere auch durch den Auswahl von Terephthalsäurediisononylestern mit bestimmten Verzweigungsgrad gezielt beeinflussen und/oder einstellen.

Die mittels Biegeschwinger ermittelte (Flüssigkeits-)Dichte der erfindungsgemäß ver-
20 wendeten Terephthalsäureester beträgt (bei einer Reinheit lt. GC-Analyse von mindestens 99,7 Flächen-% 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 besonderen Ausführungsform beträgt die mittels Biegeschwinger ermittelte (Flüssigkeits-)Dichte der erfindungsgemäß
25 verwendeten Terephthalsäureester (bei einer Reinheit lt. GC-Analyse von mindestens 99,7 Flächen-% 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 bevorzugt mindestens 0,9730 g/cm³. Die Dichte der erfindungsgemäßen Terephthalsäureester lässt sich durch die Verwendung von isomeren Nonylalkoholen be-
30 stimmter (durchschnittlicher) Verzweigung zu ihrer Herstellung gezielt einstellen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzung kann auf verschiedene Weisen erfolgen. In der Regel wird jedoch die Zusammensetzung durch intensives Mischen aller Komponenten in einem geeigneten Mischbehälter hergestellt.

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

Die erfindungsgemäße schäumbare Zusammensetzung kann zur Herstellung von geschäumten Formkörpern eingesetzt werden. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen zumindest ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid oder Copolymeren davon.

Als solche geschäumte Produkte sind beispielsweise Kunstleder, Fußböden oder Wandtapeten zu nennen, insbesondere bevorzugt ist die Verwendung der geschäumten Produkte in Cushion-Vinylfußböden („CV-Fußböden“) und Tapeten.

Die geschäumten Produkte aus der schäumbaren Zusammensetzung gemäß der Erfindung werden insbesondere so hergestellt, dass zunächst die schäumbare Zusammensetzung auf einen Träger oder eine weitere Polymerschicht aufgebracht wird, und die Zusammensetzung vor, während oder nach dem Aufbringen geschäumt wird, und die aufgebrachte und/oder geschäumte Zusammensetzung abschließend thermisch (d.h. unter Einwirkung thermischer Energie, z.B. durch Aufheizen / Erwärmen) verarbeitet wird.

25 Das Schäumen kann mechanisch, physikalisch oder chemisch erfolgen. Unter mechanischer Verschäumung einer Zusammensetzung oder eines Plastisols wird verstanden, dass in das Plastisol, vor dem Auftragen auf den Träger, z.B. unter genügend starkem Rühren Luft (oder andere gasförmige Stoffe) eingetragen werden (sog. „Schlagschaum“), was zum Aufschäumen führt. Zur Stabilisierung des so entstehenden

30

Schaumes ist in der Regel ein Stabilisator notwendig. Die verwendeten Schaumstabilisatoren bestimmen vor allem Zellstruktur, Farbe und Wasseraufnahmevermögen des fertigen Schaumes. Die Wahl des Stabilisatortyps hängt u.a. auch von den Weichmachern ab, die eingesetzt werden sollen.

5

Zusätzlich zum Schaumstabilisator können auch weitere Hilfsstoffe zugegeben werden, um die Schaumstruktur zu beeinflussen und/oder zusätzlich zu stabilisieren. Dabei handelt es sich insbesondere um Glykoldibenzoate. Unter Glykoldibenzoaten werden im wesentlichen Diethylenglykoldibenzoat (DEGDB), Triethylenglykoldibenzoat (TEGDB) und Dipropylenglykoldibenzoat (DPGDB) oder deren Gemische verstanden.

10

Neben der mechanischen Aufschäumung z.B. durch starkes Rühren können die erfindungsgemäßen verschäumbaren Verbindungen auch physikalisch mit Hilfe von Treibgasen aufgeschäumt werden, wobei diese zusammen mit dem erfindungsgemäßen Plastisol in einer geeigneten technischen Apparatur unter Druck gemischt und anschließend unter geringerem Druck expandiert werden. Als physikalische Treibmittel können sowohl anorganische wie auch organische Substanzen verwendet werden. Geeignete anorganische Treibmittel schließen Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Wasser, Luft, Sauerstoff und Helium ein.

15

Organische Treibmittel schließen aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 – 6 Kohlenstoffatomen, aliphatische Alkohole mit 1 – 3 Kohlenstoffatomen und vollständig oder partiell halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 – 4 Kohlenstoffatomen ein. Aliphatische Kohlenwasserstoffe schließen Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, Neopentan, Hexan, Isohexan, Heptan, Octan, Methylpentan, Dimethylpentan, Buten, Penten, 4-Methylpenten, Hexen, Hepten, 2,2-Dimethylbutan und Petrolether ein. Aliphatische Alkohole schließen Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol ein. Vollständig und teilweise halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe schließen Chlorkohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe sowie Chlorfluorkohlenwasserstoffe ein. Chlorkohlenwasserstoffe für die Verwendung in dieser Erfindung

20

25

30

schließen Methylchlorid, Methylenchlorid, Ethylchlorid, Ethylendichlorid, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlormethan und Tetrachlormethan ein. Fluorkohlenwasserstoffe zur Verwendung in dieser Erfindung schließen Methylfluorid, Methylenfluorid, Ethylfluorid, 1,1-Difluorethan (HFC-152a), 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFC-134a), 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFC-134), Pentafluorethan, 2,2-Difluorpropan, 1,1,1-Trifluorpropan und 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan ein. Teilweise hydrierte Chlorfluorkohlenwasserstoffe zur Verwendung in dieser Erfindung schließen Chlorfluormethan, Chlordifluormethan (HCFC-22), 1,1-Dichlor-1-fluorethan (HCFC-141b), 1-Chlor-1,1-difluorethan (HCFC-142b), 1,1-Dichlor-2,2,2-Trifluorethan (HCFC-123), 1,2-Dichlor-1,2,2-trifluorethan (HCFC-123a) und 1-Chlor-1,2,2,2-Tetrafluorethan (HCFC-124) ein. Vollständig halogenierte Kohlenwasserstoffe können auch verwendet werden, sind aber aus ökologischen Gründen nicht bevorzugt: Fluortrichlormethan (CFC-11), Dichlordifluormethan (CFC-12), 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (CFC-113), 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan (CFC-114), Chlor-1,1,2,2,2-pentafluorethan (CFC-115), Trichlorfluormethan. Insbesondere werden auch bei der physikalischen Aufschäumung unter Verwendung von Treibgasen Schaumstabilisatoren und/oder weitere Hilfsstoffe zur Beeinflussung der Schaumstruktur eingesetzt.

Bei der chemischen Verschäumung enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein Treibmittel, das unter Wärmeeinfluss ganz oder überwiegend in gasförmige Bestandteile zerfällt, die ein Aufblähen der Zusammensetzung bewirken. Die Zerfallstemperatur des Treibmittels kann durch Zugabe von Katalysatoren deutlich verringert werden. Diese Katalysatoren sind dem Fachmann als "Kicker" geläufig, und können entweder separat oder bevorzugt als ein System zusammen mit dem Thermostabilisator zugegeben werden. Bevorzugt beinhaltet die erfindungsgemäße Zusammensetzung mindestens eine Calcium-, Zink- oder Bariumverbindung. Auf die Verwendung eines Schaumstabilisators kann bei der chemischen Verschäumung im Gegensatz zum mechanischen Schaum gegebenenfalls verzichtet werden.

Im Unterschied zum mechanischen Schaum wird bei chemischen Schäumen der Schaum erst bei der (thermischen) Verarbeitung, in der Regel in einem beheizten Gelierkanal, gebildet, wobei zunächst die noch ungeschäumte Zusammensetzung auf den Träger, bevorzugt durch Aufstreichen, aufgebracht wird. Bei dieser Ausführungsart des Verfahrens kann eine Profilierung des Schaums durch selektive Auftragung von Inhibitorlösungen, beispielsweise über eine Rotationssiebdruckanlage, erreicht werden. An den Stellen, auf denen die Inhibitorlösung aufgetragen wurde, findet die Expansion des Plastisols während der Verarbeitung entweder überhaupt nicht, oder nur verzögert statt. In der Praxis wird die chemische Verschäumung gegenüber der mechanischen in deutlich stärkerem Masse eingesetzt. Weitere Informationen über das chemische und mechanische Schäumen können z.B. dem „Handbook of Vinyl Formulating“ (Herausgeber: R.F.Grossman; J.Wiley & Sons; New Jersey (US) 2008) oder dem technischen Lehrbuch „Polymeric Foams and Foam Technology“ (D. Klempner, V. Sendjarevic; Hanser-Verlag; München; 2004) entnommen werden. Gegebenenfalls kann auch im Anschluss durch das sogenannte mechanische Prägen bspw. mittels einer Prägewalze eine (weitere) Profilgebung erreicht werden.

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

Die abschließende thermische Verarbeitung erfolgt in beiden Fällen 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 geschäumten Schicht. Bei der chemischen Verschäumung kann der Gelierkanal mit einer Vorrichtung, die zur Erzeugung des Schaums dient, kombiniert werden. So ist es z.B. möglich, nur einen Gelierkanal zu verwenden, bei dem im vorderen Teil bei einer ersten Temperatur durch
5 Zersetzung einer gasbildenden Komponente chemisch der Schaum erzeugt wird und dieser Schaum im hinteren Teil des Gelierkanals bei einer zweiten Temperatur, die vorzugsweise höher als die erste Temperatur ist, ins Halbzeug oder Endprodukt überführt wird.

10 Je nach Zusammensetzung ist es außerdem möglich, dass Gelierung und Schaumbildung zeitgleich bei einer einzigen Temperatur erfolgen. Typische Verarbeitungstemperaturen (Geliertemperaturen) liegen im Bereich von 130 bis 280 °C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 250 °C.. Die Gelierung erfolgt vorzugsweise so, dass die geschäumte Zusammensetzung bei den genannten Geliertemperaturen für eine Dauer
15 von 0,2 bis 5 Minuten, vorzugsweise für eine Dauer von 0,5 bis 3 Minuten behandelt wird. Die Dauer der Temperaturbehandlung kann dabei bei kontinuierlich arbeitenden Verfahren durch die Länge des Gelierkanals und die Geschwindigkeit, mit der der den Schaum aufweisende Träger durch diesen hindurchläuft, eingestellt werden. Typische Schaumbildungstemperaturen (chemischer Schaum) liegen im Bereich von 160 bis 240
20 °C, bevorzugt 170 bis 220 °C und insbesondere bevorzugt zwischen 180 und 215 °C.

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

Die erfindungsgemäßen schäumbaren Zusammensetzungen haben gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass sie bei niedrigeren Temperaturen schneller verarbeitet werden können und damit die Effizienz des Herstellungsprozesses der PVC-Schäume erheblich verbessert wird. Weiterhin sind die im PVC-Schaum verwendeten
5 Weichmacher weniger flüchtig und damit der PVC-Schaum insbesondere auch für Innenraumanwendungen besonders geeignet.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungs-
10 formen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in 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.

Beispiele:**Analytik:****5 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:

10

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.

15

Eingangstemperatur Einspritzblock: 300 °C

Splitverhältnis: 200:1

Splitfluss: 121,1 ml/min

Gesamtfluss: 124,6 ml/min.

Trärgas: Helium

Injektionsvolumen: 3 Mikroliter

20

Detektortemperatur: 350 °C

Brenngas: Wasserstoff

Flussrate Wasserstoff: 40 ml/min.

Flussrate Luft: 440 ml/min.

Makeup-Gas: Helium

Fluorite Makeup-Gas: 45 ml/min.

25

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 .

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

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

6. Bestimmung des Wassergehaltes

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 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:

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).

- 5 2. Eine Frequenz-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).

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

8. Bestimmung des Massenverlustes

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

Probenmenge: 5 g

- 20 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
- 25 „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
- 30 $+200^\circ\text{C}$) aus der ersten Aufheizkurve bei einer Heizrate von 10 K/min . Vor der Mes-

sung wurden die Proben im verwendeten Messgerät auf – 100 °C abgekühlt und anschließend mit der angegebenen Heizrate aufgeheizt. Die Messung wurde unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Der Wendepunkt der Wärmestromkurve wird als Glasübergangstemperatur ausgewertet. Die Bestimmung der Schmelzenthalpie erfolgt durch Integration der Peakfläche(n) mittels Gerätesoftware.

10. Bestimmung der Plastisolviskosität

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).
2. Eine Frequenz-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.

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

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:

- 5 Modus: Temperatur-Gradient (Temperaturrampe)
 Start-Temperatur: 25 °C
 End-Temperatur: 180 °C
 Heiz/Kühlrate: 5 K/min
 Oszillations-Frequenz: 4 - 0,1 Hz Rampe (logarithmisch)
10 Kreisfrequenz Omega: 10 1/s
 Anzahl Messpunkte: 63
 Messpunktdauer: 0,5 min
 Automatische Spaltnachführung : Aus
 konstante Messpunktdauer
15 Spaltweite 0,5 mm

Durchführung der Messung:

Auf die untere Messsystemplatte wurde mit dem Spatel ein Tropfen der zu messenden Plastisolrezeptur luftblasenfrei aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, dass nach
20 dem Zusammenfahren des Messsystems etwas Plastisol gleichmäßig aus dem Messsystem herausquellen konnte (nicht mehr als ca. 6 mm rundum). Anschließend wurde die Temperierhaube über der Probe positioniert und die Messung gestartet.

Bestimmt wurde die sog. komplexe Viskosität des Plastisols in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein Einsetzen des Geliervorganges war in einem plötzlichen starken An-
25 stieg der komplexen Viskosität zu erkennen. Je früher dieser Viskositätsanstieg einsetzte, desto besser ist die Gelierfähigkeit des Systems.

Aus den erhaltenen Messkurven wurden durch Interpolation für jedes Plastisol die Temperaturen bestimmt, bei der eine komplexe Viskosität von 1000 Pa · s bzw. 10.000 Pa·s erreicht war. Zusätzlich wurde mittels Tangentenmethode die im vorliegenden

Versuchsaufbau maximal erreichte Plastisolviskosität bestimmt, sowie durch Fällen eines Lotes die Temperatur, ab der die maximale Plastisolviskosität auftritt.

12. Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung der Expansionsrate

5 Das Aufschäumverhalten wurde mit Hilfe eines Dickenschnellmessers mit Eignung für Weich-PVC Messungen (KXL047, Fa. Mitutoyo) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt. Für die Folienherstellung wurde am Rollraket eines Mathis Labcoaters (Typ: LTE-TS; Hersteller: Fa. W. Mathis AG) ein Rakelspalt von 1 mm eingestellt. Dieser wurde mit einer Fühlerblattlehre kontrolliert und ggf. nachgestellt. Die Plastisole wurden auf
10 ein in einem Rahmen plan eingespanntes Trennpapier (Warran Release Paper; Fa. Sappi Ltd.) mittels dem Rollraket des Mathis Labcoaters aufgerakelt. Um die prozentuale Aufschäumung errechnen zu können, wurde bei 200 °C / 30 Sekunden Verweilzeit zunächst eine angelierte und nicht geschäumte Folie hergestellt. Die Foliendicke (= Ausgangsdicke) dieser Folie betrug bei dem angegebenen Rakelspalt in allen Fällen
15 zwischen 0,74 und 0,77 mm. Die Messung der Dicke wurde an drei unterschiedlichen Stellen der Folie durchgeführt.

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

13. Bestimmung des Gelbwertes

25 Der Gelbwert (Index YD 1925) ist ein Maß für Gelbverfärbung eines Probekörpers. Bei der Beurteilung von Schaumfolien ist der Gelbwert in der Regel in zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen zeigt er den Zersetzungsgrad des Treibmittels Azodicarbonamid (= gelb im unzersetzten Zustand) an, zum anderen ist er ein Maß für die Thermostabilität (Verfärbungen in Folge thermischer Belastung). Die Farbmessung der Schaumfolien
30 erfolgte mit einem Spectro Guide der Fa. Byk-Gardner. Als Hintergrund für die Farb-

messungen wurde eine (handelsübliche) weiße Referenz-Kachel benutzt. Folgende Parameter wurden eingestellt:

Lichtart: C/2°

5 Anzahl Messungen: 3

Anzeige: CIE L*a*b*

Messindex: YD1925

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

Beispiel 1:

Herstellung der Terephthalsäureester

15

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-
25 %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 untersucht 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.

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-%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 $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ filtriert. Laut GC ergab sich ein Estergehalt (Reinheit) von 99,9 %.

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 Isononanol mit Terephthalsäure verestert, und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt, welches laut GC einen Estergehalt (Reinheit) von $> 99,8\text{ }%$ 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 Isononanol mit Terephthalsäure verestert, und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt, welches laut GC einen Estergehalt (Reinheit) von $> 99,5\text{ }%$ aufwies, fest.

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

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 Isononanol nach dem Polygasverfahren (Exxal 9, Fa. ExxonMobil Chemicals) und 277g 3,5,5-Trimethylhexanol (Fa. OXEA GmbH) vorgelegt, und bis $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ verestert. Nach 10,5 Stunden war die Reaktion beendet. Danach wurde der Rührkolben an einer Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen, und bis $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $< 1\text{ mbar}$ der überschüssige Alkohol abdestilliert. Anschließend wurde auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 1 ml einer 10 Massen-%igen wässrigen NaOH-Lösung neutralisiert. Im Anschluss wurde der Ansatz bei einer Temperatur von $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $< 1\text{ mbar}$ 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 %.

5 **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-
10 holgemisch aus 83g eines Isononanol nach dem Polygasverfahren (Exxal 9, Fa. ExxonMobil 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
15 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
20 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)	Rein- heit (GC) [Fl-%]	Verzwei- gungsgrad (NMR) [-]	APHA- Farbe [-]	Dichte [g/cm ³]	Säure- zahl [mg KOH/g]	Was- ser- gehalt [%]	Eigen- viskosität [mPa*s]	Massever- lust nach 10 Minuten @200 °C [Massen-%]	DSC	
									T _g [°C]	ΔH _M [J/g]
Di(n-nonyl)terephthalat (Beispiel 1.4 / Vergleichs- beispiel)	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 / erfindungs- gemäß)	99,97	1,32	2	0,9743	0,01	0,007	96	2,2	- 86	0
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.3 / erfindungs- gemäß)	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 / erfindungs- gemäß)	99,98	2,49	14	0,9704	0,013	0,019	140	2,5	- 73	0
Di(nonyl)terephthalat (Beispiel 1.6 / Vergleichs- beispiel)	99,98	2,78	90	0,9681	0,03	0,011	145	2,6	-69	44,6
Isononylbenzoat, VESTI- NOL® INB, Fa. Evonik Oxeno GmbH	99,97	1,3	7	0,9585	0,038	0,018	8,3	64,6	- 100 ***	0

(Vergleichsbeispiel)										
Di(isononyl)phthalat, VESTINOL® 9, Fa. Evo- nik Oxeno GmbH (Ver- gleichsbeispiel)	99,95	1,3	5	0,9741	0,016	0,023	76	3,7	- 86	0

n.bb. = Nicht bestimmbar (z.B.: verwendetet Bestimmungsmethode setzt flüssigen Aggregatzustand bei Raumtemperatur voraus).

n.b. = nicht bestimmt

*** = Starttemperatur (DSC): -150°C.

Der Unterschied zwischen dem im Stand der Technik für die Herstellung von Polymer-schäumen beschriebenen Isononylbenzoat (INB) und den erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäuredi(isononyl)estern wird vor allem über den drastischen Unterschied bei der Flüchtigkeit (Masseverlust nach 10 Minuten bei 200°C) deutlich. Hier wird für das Isononylbenzoat ein um den Faktor 20 höherer Wert gefunden. Diese hohe Flüchtigkeit führt dazu, dass INB in vielen Innenraumanwendungen nicht bzw. nur eingeschränkt eingesetzt werden kann.

- 10 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 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 Al-
- 15 koholkomponente 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 iso-Nonanol 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
- 20 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
- 30 Regel keine Verarbeitbarkeit unter europäischen Winterbedingungen (d.h. Temperatu-

ren 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
5 eine Verarbeitung in expandierbaren Plastisolen geeignet sind.

Beispiel 2:

Herstellung von expandierbaren / schäumbaren PVC-Plastisolen (ohne Füllstoff und/oder Pigment)

10

Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole an Hand eines ungefüllten, nicht pigmentierten thermisch expandierbaren PVC-Plastisols verdeutlicht werden. Die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole stehen dabei u.a. beispielhaft für thermisch expandierbare Plastisole, die bei der Herstellung von Fußbodenbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßen
15 Plastisole beispielhaft für Schaumschichten welche als Rückseitenschäume in mehrschichtig aufgebauten PVC-Fußböden Verwendung finden. Die dargestellten Formulierungen sind dabei allgemein gehalten, und können bzw. müssen vom Fachmann an die im jeweiligen Anwendungsbereich bestehenden spezifischen Verarbeitungs- und
20 Gebrauchsanforderungen angepasst werden.

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

Plastisolrezeptur (Bsp. 2)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Vinnolit MP 6852	100	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. 1.7				50		
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.6					50	
VESTINOL® INB						50
Unifoam AZ Ultra 7043	3	3	3	3	3	3
Zinkoxid	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

5

Die verwendeten Stoffe und Substanzen werden im Folgenden näher erläutert:

Vinnolit MP 6852: Mikrosuspensions-PVC (Homopolymer) mit K-Wert (gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 68; Fa. Vinnolit GmbH & Co KG.

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

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

Unifoam AZ Ultra 7043: Azodicarbonamid; thermisch aktivierbares Treibmittel; Fa. Hebron S.A.

15 **Zinkoxid:** ZnO; Zersetzungskatalysator für thermisches Treibmittel; setzt die substanz-eigene Zersetzungstemperatur des Treibmittels herab; wirkt gleichzeitig auch als Stabilisator; „Zinkoxid aktiv®“; Fa. Lanxess AG. Das Zinkoxid wurde mit einer ausreichenden (Teil)Menge des jeweils verwendeten Weichmachers vorvermischt und anschließend zugegeben.

Die flüssigen und festen Formulierungsbestandteile wurden getrennt in je einem geeigneten PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Das Mischen der Plastisole erfolgte mit einem Kreiss-Dissolver VDKV30-3 (Fa. Niemann). Der Mischbe-
5 cher wurde in die Klemmvorrichtung des Dissolverrührers eingespannt. Mit einer Mischerscheibe (Zahnscheibe, fein gezahnt, $\varnothing$: 50 mm) wurde die Probe homogenisiert. Dabei wurde die Drehzahl des Dissolvers von 330 U/min kontinuierlich bis 2000 U/min erhöht, und so lange gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofüh-
10 lers 30,0 °C (Temperaturerhöhung in Folge der Friktionsenergie / Energiedissipation; siehe beispielsweise N.P.Cheremisinoff: „An Introduction to Polymer Rheology and Processing“; CRC Press; London; 1993) erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort bei 25,0 °C temperiert.

15 **Beispiel 3:**

Bestimmung der Plastisolviskosität der in Beispiel 2 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C)

Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 2 hergestellten Plastisole erfolgte wie un-
20 ter Analytik, Punkt 10. (siehe oben) beschrieben, mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica). 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 24h Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 2	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	6,11	6,48	9,64	10,15	22,2	1
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	4,38	3,49	5,01	5,45	10,9	1,1
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	4,95	3,37	4,3	4,55	8,23	2
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	7,74	4,68	5,62	5,91	11,3	5,1

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester ergeben PVC-Plastisole, die im Vergleich zu Plastisolen, welche auf dem derzeitigen Standardweichmacher DINP basieren, im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten eine deutlich niedrigere Pastenviskosität aufweisen, während sie im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten auf ähnlichem Niveau wie die vergleichbare DINP-Paste bzw. leicht darüber liegen. Im Vergleich
- 10 mit dem auf Isononylbenzoat basierten Plastisol (6), weisen die erfindungsgemäßen PVC-Plastisole bei hohen Schergeschwindigkeiten eine höhere Plastisolviskosität auf, während im Bereich niedriger Schergeschwindigkeiten gleiche oder sogar niedrigere Viskositätswerte erreicht werden. Sehr gut ist die Abhängigkeit der Plastisolviskosität vom Verzweigungsgrad der verwendeten Terephthalsäureester zu erkennen. Während
- 15 die erfindungsgemäßen verwendeten Terephthalsäureester mit einem Verzweigungsgrad der Estergruppe bis 2,5 zu Plastisolen mit sehr guten Verarbeitungseigenschaften führen, zeigt das Plastisol (5), welches auf Basis des höher verzweigten Vergleichsbeispiels 1.6 hergestellt wurde, eine sehr viel höhere Scherviskosität, und lässt sich beispielsweise nicht mehr ohne weiteres mittels der gängigen Auftragstechnologien (z.B.
- 20 Rakelauftrag) verarbeiten. Das INB-Plastisol weist eine äußerst geringe Viskosität auf,

die insbesondere bei hohen Schergeschwindigkeiten auch deutlich unterhalb der Viskosität des DINP-Standardplastisols liegt. Es werden somit durch die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester expandierbare Plastisole zur Verfügung gestellt, die bei hohen Schergeschwindigkeiten eine ähnliche Verarbeitbarkeit wie die analogen
5 DINP-Plastisole aufweisen, jedoch durch ihre niedrigere Plastisolviskosität bei niedrigen Schergeschwindigkeiten einen deutlich gleichmäßigeren Verlauf z.B. beim Sprühauftrag zeigen.

Beispiel 4:

10 Bestimmung des Gelierverhaltens der in Beispiel 2 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole

Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 2 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole erfolgte wie unter Analytik, Punkt 11. (siehe oben) beschrieben,
15 mit einem Physica MCR 101 im Oszillationsmodus nach einer Lagerung der Plastisole bei 25 °C für 24h. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (4) dargestellt.

Tabelle 4: Aus den Gelierkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 2 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 2)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	80	92,5	98	100	94	65
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	83,5	124	128	131	127,5	68
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	45000	21100	17800	17200	18900	85300
Temperatur beim Erreichen der maximalen Plastisolviskosität [°C]	116	139	142	141	142	82

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

5

Die erfindungsgemäßen thermisch expandierbaren Plastisole weisen augenscheinlich einen Nachteil in Bezug auf die Geliereigenschaften im Vergleich mit dem DINP-Plastisol (= Standardweichmacher) auf. Sie gelieren einerseits langsamer bzw. bei höheren Temperaturen, andererseits erreichen sie nur knapp die Hälfte der beim vergleichbaren DINP-Plastisol erreichten Endviskosität (wiederum bei deutlich höheren Temperaturen). Nach der gängigen Lehrmeinung (z.B. F.Xing, C.B.Park in D.Klempner, V.Sendjarevic (Hrsg.); „Polymeric Foams and Foam Technology“; Hanser; Munich; 2004; Kap. 9.3.2.9) sollten Sie demnach zu Schäumen mit höherer Schaumdichte also geringerer Expansion führen. Das INB-Plastisol zeigt sowohl im Vergleich mit dem DINP-Standardplastisol, als auch im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Terephthalat-Plastisolen, eine sehr schnelle Gelierung (bzw. eine Gelierung bei deutlich niedrigeren Temperaturen) und weist dabei eine maximale Viskosität auf, die deutlich oberhalb des DINP-Standards liegt.

10

15

Beispiel 5:**Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung des Expansions- bzw. Aufschäumverhaltens der in Beispiel 2 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole bei 200 °C**

5 Die Herstellung der Schaumfolien und die Bestimmung des Expansions- / Aufschäumverhaltens erfolgte gemäß der unter Analytik, Punkt 12 beschriebenen Verfahrensweise. Der Mittelwert der Dicken und die Ausgangsdicke von 0,76 mm wurden für die Berechnung der Expansion verwendet. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Ta-

10 belle (5) dargestellt.

Tabelle 5: Expansion der aus den thermisch expandierbaren Plastisolen (gemäß Bsp. 2) bei unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten im Mathis Labcoater (bei 200 °C) hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien.

15

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 2)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Expansion nach 60 s [%]	42	35	62	49	22	8
Expansion nach 90 s [%]	400	386	393	385	420	326
Expansion nach 120 s [%]	481	508	495	522	528	420

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Im Vergleich mit dem derzeitigen Standard-Weichmacher DINP werden nach einer Verweilzeit von 120 Sekunden deutlich höhere Schaumhöhen/Expansionsraten erreicht.

20 Das entsprechende INB-Plastisol (Plastisolrezeptur 6) erreicht in allen Fällen deutlich niedrigere Expansionswerte, sowohl im Vergleich mit der DINP-Standardprobe als auch im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Plastisolen. Es werden somit thermisch expandierbare Plastisole zur Verfügung gestellt, die trotz augenscheinlicher Nachteile beim Gelierverhalten (siehe Beispiel 4) deutliche Vorteile bei der thermischen Expan-

dierbarkeit aufweisen, und somit eine schnellere Verarbeitung bzw. eine Verarbeitung bei niedrigeren Verarbeitungstemperaturen ermöglichen.

Die Vollständigkeit der Zersetzung des verwendeten Treibmittels und damit der Fortschritt des Expansionsprozesses zeigt sich auch an der Farbe des hergestellten Schaumes. Je geringer die Gelbfärbung des Schaumes, desto weiter ist der Expansionsprozess fortgeschritten. Der gemäß Analytik, Punkt 13 (siehe oben) bestimmte Gelbwert der in Beispiel 5 hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien ist in der nachfolgenden Tabelle (6) dargestellt.

10 Tabelle 6: Gelbwerte (Y_i D1925) der gemäß Beispiel 5 hergestellten Polymerschäume.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 2)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Gelbwert nach 60 s [%]	57	59,5	58,5	58,8	61,8	67,9
Gelbwert nach 90 s [%]	29	32,6	29,4	33,1	31,5	31,2
Gelbwert nach 120 s [%]	21	20	21	19,3	18,5	18,1

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Zwar liegen die erfindungsgemäß Terephthalsäureester enthaltenden expandierbaren Plastisole nach einer Verweilzeit von 90 Sekunden im Gelbwert noch teilweise deutlich höher als der vergleichbare DINP-Schaum, nach 120 Sekunden erreichen sie jedoch ein teilweise deutlich niedrigeres Niveau. Das INB-Plastisol startet von einem deutlich höheren Niveau, liegt bei einer Verweilzeit von 90 s noch höher als der DINP-Standard und endet auf vergleichbarem Niveau wie die Plastisole, welche auf Basis der erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester hergestellt wurden. Es zeigt sich somit auch hier, dass die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester und die mit ihnen hergestellten erfindungsgemäßen thermisch expandierbaren Plastisole eine im Vergleich mit dem bestehenden Standardweichmacher DINP deutlich schnellere Verarbeitung zulassen.

Beispiel 6:**Herstellung von expandierbaren / schäumbaren PVC-Plastisolen (unter Verwendung von Füllstoff und Pigment)**

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

Die Herstellung der Plastisole erfolgte analog Beispiel 2 jedoch mit veränderter Rezeptur. Die verwendeten Einwaagen der Komponenten für die verschiedenen Plastisole

15 sind der nachfolgenden Tabelle (7) zu entnehmen.

Tabelle 7: Zusammensetzung der gefüllten und pigmentierten expandierbaren PVC-Plastisole gemäß Beispiel 6. [Alle Angaben in Massenteilen]

Plastisolrezeptur (Bsp. 6)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Vinnolit MP 6852	60	60	60	60	60	60
VESTINOL® 9	45					
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		45				
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.3			45			
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.7				45		
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.6					45	
Isononylbenzoat						45
Calibrite - OG	60	60	60	60	60	60
KRONOS 2220	4	4	4	4	4	4
Isopropanol	2	2	2	2	2	2
Unifoam AZ Ultra 7043	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Zinkoxid	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

5

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

Calibrite-OG: Calciumcarbonat; Füllstoff; Fa. OMYA AG.

10 **KRONOS 2220:** Mit Al und Si stabilisiertes Rutilpigment (TiO₂); Weißpigment; Fa. Kronos Worldwide Inc.

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

Beispiel 7:

Bestimmung der Plastisolviskosität der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 6 nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C)

5

Die Messung der Viskositäten der in Beispiel 6 hergestellten Plastisole erfolgte wie unter Analytik, Punkt 10. (siehe oben) beschrieben, mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica). Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (8) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt.

10

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

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 6	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	6,5	6,7	9	8,9	n.bb.	1
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	7	6,6	8,6	9,3	n.bb.	1,3
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	10,6	8,9	11,1	12,8	306	2,4
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	21	16,4	20,2	24,4	529	6,9

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

- 15 Das auf Isononylbenzoat (INB) basierende Plastisol (Vergleichsbeispiel; Plastisolrezeptur 6) weist bei allen dargestellten Schergeschwindigkeiten die niedrigste Scherviskosität auf. Die erfindungsgemäßen Plastisole weisen im Vergleich mit dem als Standardweichmacher verwendeten DINP teilweise eine erheblich niedrigere Scherviskosität auf, was zu deutlich verbesserten Verarbeitungseigenschaften, insbesondere zu einer erheblich erhöhten Auftragsgeschwindigkeit beim Streich- und/oder Rakelauftrag führt.
- 20

Deutlich ist der Einfluss der Verzweigung auf die Plastisolviskosität erkennbar. Die als Probe 5 (Vergleichsprobe) mit einem Verzweigungsgrad von 2,8 vermessene Probe, zeigt bereits bei niedrigen Schergeschwindigkeiten eine im Vergleich mit den anderen Proben um eine Größenordnung höhere Viskosität, bei höheren Schergeschwindigkeiten musste die Messung wegen Überschreitung der Messtoleranz abgebrochen werden. Es ist somit erwiesen, dass derartige Plastisole nicht verarbeitbar sind. Hingegen werden erfindungsgemäß Plastisole zur Verfügung gestellt, die – je nach gewähltem Verzweigungsgrad- gegenüber Plastisolen, welche auf dem Standardweichmacher DINP beruhen, ähnliche oder aber deutlich verbesserte Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

10

Beispiel 8:**Bestimmung des Gelierverhaltens der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 6**

15 Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 6 hergestellten gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole 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.

20

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

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 6)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	82	113	117	118	118	67
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	100	135	138	139	140	71
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	31.300	16.400	14.900	13.900	13.700	45.200
Temperatur beim Erreichen der max. Plastisolviskosität [°C]	132	144	147	146	147	111

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Wie schon bei den ungefüllten thermisch expandierbaren Plastisolen (siehe Beispiel 4; Tabelle 4) weist das auf Basis von Isononylbenzoat (INB) hergestellte Plastisol die schnellste Gelierung bzw. die niedrigste Geliertemperatur aller dargestellter Plastisole auf. Wie ebenfalls bei den ungefüllten Plastisolen zu erkennen, ergibt sich auch bei den Plastisolen mit Füllstoff ein erheblicher Unterschied im Gelierverhalten zwischen dem DINP-Plastisol (= Standard) und den Plastisolen, welche Terephthalsäurenonylester enthalten. Die Gelierung verläuft bei den Terephthalsäureestern langsamer, und setzt erst bei deutlich höheren Temperaturen ein. Auch ist die maximal durch die Gelierung erreichbare Plastisolviskosität nur etwa halb so hoch wie beim DINP-Plastisol. Es war also auch hier davon auszugehen, dass das Verschäumungsverhalten der Plastisole, welche Terephthalsäurenonylester enthalten deutlich schlechter als das des DINP-Plastisols ausfällt.

Beispiel 9:**Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung des Expansions- bzw. Aufschäumverhaltens der in Beispiel 6 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole bei 200 °C**

Die Herstellung der Schaumfolien und die Bestimmung des Expansionsverhaltens erfolgte analog zu der unter Analytik, Punkt 12 beschriebenen Verfahrensweise jedoch unter Verwendung der in Beispiel 6 hergestellten gefüllten und pigmentierten Plastisole. Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (10) dargestellt.

Tabelle 10: Expansion der aus den gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisolen (gemäß Bsp. 6) bei unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten im Mathis Labcoater (bei 200 °C) hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 6)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Expansion nach 60 s [%]	0	0	5	0	20	8
Expansion nach 90 s [%]	230	190	250	192	300	224
Expansion nach 120 s [%]	285	300	315	300	360	184

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Wie zu erwarten, liegt die Expansion bei den Plastisolen, welche Füllstoffe enthalten, deutlich niedriger als bei denen ohne Füllstoffe (siehe Beispiel 5). Wie schon bei den Plastisolen ohne Füllstoff, werden jedoch mit den Plastisolen, welche die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester enthalten im Vergleich mit dem derzeitigen Standard-Weichmacher nach einer Verweilzeit von 120 Sekunden wiederum deutlich höhere Schaumhöhen erreicht. Die auf Isononylbenzoat (INB) basierende Plastisolrezeptur (6) weist hingegen nur bis zu einer Verweilzeit von 90 Sekunden eine Expansion auf, die auf dem Niveau des DINP-Standards (1), jedoch unterhalb der von den erfin-

dungsgemäßen Pasten erreichbaren Wertes (3) liegt, und schrumpft anschließend wieder. Die INB-Endprobe (nach 120 Sekunden) weist im Vergleich sowohl mit dem DINP-Standard als auch mit den Plastisolen welche auf den erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureestern beruhen, eine deutlich geringere und vollständig unbefriedigende Expansion auf. Die auf hochverzweigtem Diisononylterephthalat basierende Vergleichsprobe (5) weist zwar eine sehr gute Verschäumbarkeit auf, ist aber auf Grund ihres äußerst nachteiligen rheologischen Verhaltens (siehe Tab. 8) nicht für den industriellen Einsatz geeignet. Es werden somit thermisch expandierbare Plastisole mit Füllstoffen zur Verfügung gestellt, die trotz augenscheinlicher Nachteile beim Gelierverhalten (siehe Beispiel 8) deutliche Vorteile bei der thermischen Expandierbarkeit aufweisen.

Auch bei Plastisolen mit Füllstoffen lässt sich (trotz des Gehaltes an Weißpigment) die Vollständigkeit der Zersetzung des verwendeten Treibmittels Azodicarbonamid und damit der Fortschritt des Expansionsprozesses auch an der Farbe des hergestellten Schaumes ablesen. Je geringer die Gelbfärbung des Schaumes, desto weiter ist der Expansionsprozess abgeschlossen.

Der gemäß Analytik, Punkt 13 (siehe oben) bestimmte Gelbwert der in Beispiel 9 hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien ist in der nachfolgenden Tabelle (11) dargestellt.

Tabelle 11: Gelbwerte (Y_i D1925) der gemäß Beispiel 9 hergestellten Polymerschäume.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 6)	1**	2*	3*	4*	5**	6**
Gelbwert nach 60 s [%]	22,8	23,1	23,2	22,7	23,5	23,9
Gelbwert nach 90 s [%]	19,5	20	19,2	19,2	18,2	17,6
Gelbwert nach 120 s [%]	19,1	16,7	18,9	15,9	14,5	16,1

Das auf Basis Isononylbenzoat (INB) hergestellte Plastisol startet mit dem höchsten Gelbwert aller vermessenen Plastisole, sinkt aber nach 120 Sekunden Verweilzeit bei 200°C auf das Niveau der erfindungsgemäßen Plastisole ab. Bereits nach 90 Sekunden liegen die Plastisole welche die erfindungsgemäß verwendeten Terephthalsäureester
5 enthalten, auf dem Niveau des DINP-Plastisols. Nach 120 s werden deutlich niedrigere Werte als beim DINP erhalten, der Expansionsvorgang läuft also deutlich schneller ab. Es werden somit gefüllte Plastisole zur Verfügung gestellt, die trotz augenscheinlicher Nachteile bei der Gelierung eine schnellere Verarbeitungsgeschwindigkeit und/oder niedrigere Verarbeitungstemperaturen erlauben.

10

Beispiel 10:**Herstellung von gefüllten und pigmentierten expandierbaren / schäumbaren PVC-Plastisolen zur Verwendung für Effektschäume**

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

Die Herstellung der Plastisole erfolgte analog Beispiel 2 jedoch mit veränderter Rezep-
25 tur. Die verwendeten Einwaagen der Komponenten für die verschiedenen Plastisole sind der nachfolgenden Tabelle (12) zu entnehmen.

Tabelle 12: Zusammensetzung der gefüllten und pigmentierten expandierbaren PVC-Plastisole aus Beispiel 10 [Alle Angaben in Massenteilen].

Plastisolrezeptur	1**	2*	3*	4*	5*	6**
Vestolit E 7012 S	25	25	25	25	25	25
Vinnolit E 67 ST	15	15	15	15	15	15
Vinnolit EP 7060	10	10	10	10	10	10
VESTINOL® 9	25					
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		20				
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.7			20			
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.6				20		
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.3					20	
Eastman DBT		5	5	5	5	25
Unicell D200A	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Tracel OBSH 160NER	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Kronos 2220	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Microdol A1	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Baerostab KK 48-1	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Isopropanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

5

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

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

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

Vinnolit E 67 ST: Emulsions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß
5 DIN EN ISO 1628-2) von 67; Fa. Vinnolit GmbH & Co. KG.

Vinnolit EP 7060: Emulsions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (bestimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 70; Fa. Vinnolit GmbH & Co. KG.

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

10 **Unicell D200A:** Azodicarbonamid; thermisch aktivierbares Treibmittel; Fa. Tramaco GmbH.

Tracel OBSH 160NER: Phlegmatisiertes Sulfonylhydrazid (OBSH); thermisch aktivierbares Treibmittel; Fa. Tramaco GmbH.

Microdol A1: Calcium-Magnesium-Carbonat (Dolomit); Füllstoff; Fa. Omya AG.

15 **Baerostab KK 48-1:** Kalium/Zink-„Kicker“; Zersetzungskatalysator für thermische Treibmittel; setzt die substanzeigene Zersetzungstemperatur der Treibmittels herab; gleichzeitig auch stabilisierende Wirkung; Fa. Baerlocher GmbH.

Beispiel 11:

20 **Bestimmung der Plastisolviskosität der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 10 nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C)**

Die Messung der Viskosität der in Beispiel 10 hergestellten Plastisole erfolgte wie unter
25 Analytik, Punkt 10. (siehe oben) beschrieben, mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica). Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (13) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt.

Tabelle 13: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 10 nach 24h Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 10	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	9,15	7,2	8,15	14,5	8,15	n.bb.
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	10,7	6,75	7,1	12	7,5	49
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	16,6	9,7	9,6	16,7	10	146
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	34,8	20	18,2	33,9	19,4	655

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß n.bb.= nicht bestimmbar

Die Verwendung des schnell gelierenden Dibutylterephthalates (Eastman DBT) als al-

5 leiniger Weichmacher führt zu (vermutlich bereits bei Raumtemperatur vorgelierten) Plastisolen mit außerordentlich hoher Viskosität, die mit den herkömmlichen technologischen Verfahren eindeutig nicht verarbeitbar sind. Die erfindungsgemäßen Plastisole, welche Terephthalsäurediisononylestermischungen zusammen mit geringen Anteilen an Dibutylterephthalat enthalten, weisen eine im Vergleich zum auf DINP allein basierenden

10 Plastisol (1) deutlich geringere Viskosität auf, die auch deutlich geringer als die der nicht erfindungsgemäßen höher verzweigten Terephthalsäureisononylestermischung (4) ausfällt. Es werden somit erfindungsgemäße Plastisole zur Verfügung gestellt, die eine im Vergleich mit dem bekannten Standard (DINP) deutlich schneller Verarbeitung zu-

lassen.

15

Beispiel 12:

Bestimmung des Gelierverhaltens der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 10

20 Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 10 hergestellten gefüllten und

pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole, 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 (14) dargestellt.

5

Tabelle 14: Aus den Gelierkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 10 hergestellten gefüllten und pigmentierten expandierbaren Plastisole.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 10)	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	74	76	79	79	79	54
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	84	96	100	101	101	61
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	25200	21000	20000	20700	19900	98500
Temperatur beim Erreichen der maximalen Plastisolviskosität [°C]	117	125	127	127	127	78

10 ** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Auch bei der Gelierkurve ist die Sonderstellung des auf Dibutylterephthalat basierenden Plastisols deutlich erkennbar. Es startet bereits bei Raumtemperatur auf deutlich höherem Niveau (ca. Faktor 2) als alle anderen betrachteten Plastisole, was auf eine Vorge-
 15 lierung bereits bei Raumtemperatur und eine mangelhafte Verarbeitbarkeit hindeutet. Bezüglich der Anfangs-Gelertemperatur liegen die erfindungsgemäßen Plastisole

ebenso auf dem Niveau des Standard-Plastisols (DINP) wie bei der maximal erreichbaren Endviskosität, lediglich die Geschwindigkeit mit der die maximale Plastisolviskosität ausgehend von der Anfangsgelietemperatur erreicht wird, ist bei den erfindungsgemäßen Plastisolen etwas langsamer als die des DINP-Plastisols. Es werden somit Plastisole zur Herstellung von Effektschäumen zur Verfügung gestellt, die – bei verbesserten Verarbeitungseigenschaften (siehe Beispiel 11) - im Wesentlichen ähnliche Geliereigenschaften wie das derzeitige Standardsystem aufweisen, und gleichzeitig frei von ortho-Phthalaten sind.

10 **Beispiel 13:**

Herstellung und Beurteilung des Effektschaumes aus gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisolen gemäß Beispiel 10

Die in Beispiel 10 hergestellten Plastisole wurden nach einer Lagerzeit von ca. zwei Stunden in einem Mathis Labcoater (Typ LTE-TS; Hersteller: Fa. W. Mathis AG) verschäumt. Als Träger wurde ein beschichtetes Tapetenpapier (Fa. Ahlstrom GmbH) verwendet. Mit der Rakelbeschichtungseinheit wurden die Plastisole in 3 unterschiedlichen Stärken (300µm, 200µm und 100µm) aufgetragen. Es wurden jeweils 3 Plastisole nebeneinander auf ein Papier verstrichen. Das so erhaltene vorbeschichtete Papier wurde bei 210 °C für 60 Sekunden im Mathis-Ofen aufgeschäumt und geliert.

Die Ermittlung der Gelbwerte erfolgte an den ausgelierten Proben wie unter Analytik, Punkt 13 beschrieben (siehe oben).

25 Bei der *Beurteilung des Expansionsverhaltens* wird die DINP-Probe als Vergleichsstandard herangezogen. Ein normales Expansionsverhalten (= „O.K.“) entspricht also dem Verhalten der DINP-Probe. Beim sog. „Überschäumen“ kommt es zu einem Zusammenbruch der Schaumstruktur, d.h. hier liegt ein schlechtes Expansionsverhalten vor.

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

5

Hinzu kommt die *Beurteilung der Rückseite* (Papier) hinsichtlich eines Austretens bzw. einer Migration von Rezepturbestandteilen. Das der Bewertung der Oberflächenstruktur zu Grunde liegende Benotungssystem ist in der nachfolgenden Tabelle (15) abgebildet.

10 Tabelle 15: Bewertungssystem für die Beurteilung der Oberflächengüte von Effektschäumen.

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

Das der Bewertung der Rückseitenbeurteilung (Migration) zu Grunde liegende Benotungssystem ist in der nachfolgenden Tabelle (16) abgebildet.

Tabelle 16: Bewertungssystem für die Rückseitenbeurteilung von Effektschäumen.

5

Bewertung	Bedeutung
1	Sehr gut (keinerlei Diffusion bzw. Migration erkennbar; keinerlei abweichende Färbung im Randbereich).
2	Gut (keinerlei Diffusion bzw. Migration erkennbar; minimal abweichende Färbung im Randbereich).
3	Befriedigend (minimale Diffusion bzw. Migration erkennbar; leicht abweichende Färbung im Auftragsbereich).
4	Ausreichend (leichte Diffusion bzw. Migration erkennbar; eindeutig abweichende Färbung im Auftragsbereich).
5	Mangelhaft (eindeutige Migrationserscheinungen; leicht „fettige“ Haptik; starker Farbunterschied im gesamten Auftragsbereich).
6	Ungenügend (starke Migrationserscheinungen; stark „fettige“ Haptik; extremer Farbunterschied im gesamten Auftragsbereich).

Die Oberflächenstruktur eines Effektschaumes (d.h. eines Schaumes, welcher eine besondere / besonders ausgeprägte Oberflächenstrukturierung aufweisen soll) wird im Wesentlichen durch die Bestandteile und die Verarbeitungseigenschaften des zur Herstellung eingesetzten Plastisols bestimmt. Insbesondere sind hier die Plastisolviskosität, das Verlaufsverhalten des Plastisols (z.B. charakterisiert über den Verlauf der Plastisolviskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit), das Gelierverhalten des Plastisols (u.a. ausschlaggebend für die Größe und Verteilung der Gasblasen), der Einfluss der verwendeten Weichmacher auf die Zersetzung des Treibmittels (sog. „Auto-Kick-Effekte“), sowie die Wahl und Kombination von Treibmittel(n) und Zersetzungskatalysa-

10

15

tor(en) zu nennen. Diese werden wesentlich durch die Wahl der Einsatzstoffe beeinflusst und lassen sich so gezielt steuern.

Die Beurteilung der Rückseite des beschichteten Papiers erlaubt Rückschlüsse auf die
5 Permanenz der verwendeten Weichmacher und anderer Formulierungsbestandteile im
ausgelierten System. Eine starke Migration von Formulierungsbestandteilen hat neben
optischen und ästhetischen auch zahlreiche praktische Nachteile. So kommt es durch
die erhöhte Klebrigkeit zum Anhaften von Staub, welcher sich nicht oder zumindest
nicht vollständig wieder entfernen lässt und somit in sehr kurzer Zeit zu einem negati-
10 ven Erscheinungsbild führt. Hinzu kommt, dass sich Migration von Formulierungsbe-
standteilen in der Regel stark negativ auf die Bedruckbarkeit bzw. Beständigkeit einer
Bedruckung auswirkt. Weiterhin kann es durch Wechselwirkungen mit Befestigungs-
klebstoffen (z.B. Tapetenkleber) zu einem unkontrollierten Ablösen eines Wandbelages
kommen.

15 Die Ergebnisse der Oberflächen- und Rückseitenbeurteilung sind in Tabelle 17 zusam-
mengestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse der Oberflächen- und Rückseitenbeurteilung der ausgelierten
20 Effektschäume aus Beispiel 13.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 10)	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Expansionsverhalten	-	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	Überschäumt
Gelbwert	7,3	6,6	6,7	6,5	6,8	6,3
Bewertung Oberflächengüte / -struktur	2	1	1	1	1	6
Bewertung der Rückseite nach 24 h	1	1	1	1	1	1
Bewertung der Rückseite nach 7 Tagen	1	2	2	1	2	1

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

Das Expansionsverhalten aller Proben ist mit Ausnahme des Expansionsverhaltens der Probe welche nur Dibutylterephthalat (DBT) als Weichmacher enthält, gut und mit dem des DINP-Standards gleichwertig. Das DBT neigt stark zum Überschäumen, weist also ein schlechtes Expansionsverhalten auf. Der Gelbwert zeigt, dass bei den erfindungsgemäßen Plastisolen im Vergleich mit dem DINP-Standard deutlich niedrigere Werte erreicht werden, dass bedeutet, dass hier die Expansion deutlich schneller verläuft. Die Bewertung der Oberflächenstruktur zeigt für das DBT-Plastisol das Ergebnis des Expansionsverhaltens. Durch die Überschäumung kommt es zur Ausbildung einer ungenügenden Oberflächenstruktur bzw. zu deren vorzeitigem Zusammenbruch. Alle erfindungsgemäßen Plastisole weisen hingegen eine sehr gute Oberflächenstruktur auf, die überraschender Weise sogar deutliche Verbesserungen gegenüber dem DINP-Standard zeigt. Hinsichtlich offensichtlicher (d.h. optisch erkennbarer) Migrationsphänomene zeigen alle Proben nach 24h Lagerung (bei 25 °C) keinerlei Anzeichen für eine Migration. Auch nach 7 Tagen Lagerung (bei 25 °C) weisen alle erfindungsgemäßen Effektschäume keinerlei Migrationsphänomene auf. Es werden somit erfindungsgemäße Plastisole und daraus herstellbare Effektschäume zur Verfügung gestellt, die dem

bekannten Stand der Technik in optischen Belangen überlegen oder zumindest gleichwertig sind, und dabei signifikante Vorteile bei der Verarbeitbarkeit besitzen

Beispiel 14:

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

Im Folgenden sollen die Vorteile der erfindungsgemäßen Plastisole an Hand von Füllstoff und Pigment enthaltenden thermisch expandierbaren PVC-Plastisolen verdeutlicht
10 werden, die sich zur Herstellung von sog. Glattschäumen (Schäumen mit glatter Oberfläche) eignen. Die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole stehen dabei u.a. beispielhaft für thermisch expandierbare Plastisole die bei der Herstellung von Wandbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole beispielhaft für Schaumschichten welche in PVC-Tapeten Verwendung fin-
15 den.

Die Herstellung der Plastisole erfolgte analog Beispiel 2 jedoch mit veränderter Rezeptur. Die verwendeten Einwaagen der Komponenten für die verschiedenen Plastisole sind der nachfolgenden Tabelle (18) zu entnehmen.

20

Tabelle 18: Zusammensetzung der gefüllten und pigmentierten expandierbaren PVC-Plastisole aus Beispiel 14 [Alle Angaben in Massenteilen].

Plastisolrezeptur	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Vestolit E 7012 S	20	20	20	20	20	20
Vinnolit E 67 ST	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Vestolit B 6021 Ultra	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
VESTINOL® 9	30					
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.1		25				
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.7			25			
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.6				25		
Di(nonyl)terephthalat gemäß Bsp. 1.3					25	
Eastman DBT		5	5	5	5	30
Unicell D200A	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Drapex 39	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Kronos 2220	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Microdol 1	24	24	24	24	24	24
Baerostab KK 48-1	1	1	1	1	1	1

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

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

Vestolit B 6021 Ultra: Mikrosuspensions-PVC (Homopolymer) mit einem K-Wert (be-
stimmt gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 60; Fa. Vestolit GmbH.

Drapex 39: Epoxidiertes Sojabohnenöl; (Co)stabilisator mit weichmachender Wirkung; Fa. Chemtura / Galata.

Beispiel 15:

- 5 **Bestimmung der Plastisolviskosität der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 14 nach einer Lagerdauer von 24 h (bei 25°C)**

Die Messung der Viskosität der in Beispiel 14 hergestellten Plastisole erfolgte wie unter
10 Analytik, Punkt 10. (siehe oben) beschrieben, mit einem Rheometer Physica MCR 101 (Fa. Paar-Physica). Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (19) exemplarisch für die Schergeschwindigkeiten 100/s, 10/s, 1/s und 0,1/s dargestellt.

Tabelle 19: Scherviskosität der Plastisole aus Beispiel 14 nach 24h Lagerung bei 25 °C.

Plastisolrezeptur gemäß Bsp. 14	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 100/s [Pa*s]	8,2	6,9	8,2	n.bb.	8,3	10,9
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 10/s [Pa*s]	7,4	5,4	7	23,7	6,95	16,2
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 1/s [Pa*s]	8,4	5,8	7,2	23,7	6,8	29
Scherviskosität bei Schergeschwindigkeit= 0,1/s [Pa*s]	13	8,9	11,2	35,2	10,2	75

15 ** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß n.bb.= nicht bestimmbar

Alle erfindungsgemäßen Beispiele zeigen eine deutlich niedrigere Plastisolviskosität sowohl im Vergleich zu reinem DINP (= Standard) als auch im Vergleich mit reinem Di-
butylterephthalat. Das höher verzweigte Vergleichsbeispiel (4) weist ebenfalls eine
20 deutlich höhere Plastisolviskosität auf, und ist bei hohen Schergeschwindigkeiten, wie

sie bei der Verarbeitung z.B. durch Aufrakeln oder Aufsprühen vorliegen, weder vermessen- noch verarbeitbar. Es werden somit Plastisole zur Verfügung gestellt, die gegenüber dem derzeitigen Standard eine deutlich bessere und schnellere Verarbeitung zulassen.

5

Beispiel 16:**Bestimmung des Gelierverhaltens der gefüllten und pigmentierten thermisch expandierbaren Plastisole aus Beispiel 14**

- 10 Die Untersuchung des Gelierverhaltens der in Beispiel 14 hergestellten thermisch gefüllten und pigmentierten expandierbaren Plastisole 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 (20) dargestellt.

15

Tabelle 20: Aus den Geliernkurven (Viskositätskurven) bestimmte Eckpunkte des Gelierverhaltens der gemäß Beispiel 14 hergestellten gefüllten und pigmentierten expandierbaren Plastisole.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 14)	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Erreichen einer Plastisolviskosität von 1.000 Pa*s bei [°C]	81	89	93	94	93	62
Erreichen einer Plastisolviskosität von 10.000 Pa*s bei [°C]	98	120	123	123	122	66
Maximale Plastisolviskosität [Pa*s]	22700	16000	14100	14200	14700	73700
Temperatur beim Erreichen der maximalen Plastisolviskosität [°C]	125	132	132	132	134	80

** = Vergleichsbeispiel

* = erfindungsgemäß

- Das auf reinem Dibutylterephthalat basierende Plastisol zeigt, wie schon bei der Effektschaumrezeptur (siehe Bsp. 12), deutliche Anzeichen einer Vorgelierung schon bei Raumtemperatur. Dementsprechend ist trotz schneller Gelierung bei niedrigen Temperaturen eine Verarbeitbarkeit mit den herkömmlichen Technologien nicht gegeben. Die erfindungsgemäßen Plastisole weisen zwar eine etwas langsamere Gelierung bei leicht erhöhten Geliertemperaturen auf, die maximale Pastenviskosität in geliertem Zustand wird jedoch bei einer ähnlichen Temperatur erreicht, wie beim DINP-Standardplastisol.
- Es werden somit Plastisole zur Verfügung gestellt, die – bei wesentlich verbesserten Verarbeitungseigenschaften (siehe Beispiel 15) - im Wesentlichen ähnliche Geliereigenschaften wie das derzeitige Standardsystem aufweisen, und gleichzeitig frei von ortho-Phthalaten sind.

Beispiel 17:**Herstellung und Beurteilung des Glattschaumes aus thermisch expandierbaren Plastisolen gemäß Beispiel 14**

- 5 Die Herstellung der Glattschäume erfolgte analog zu der in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehensweise jedoch unter Verwendung der in Beispiel 14 hergestellten Plastisole. Die Bewertung des Expansionsverhaltens erfolgte analog zu der in Beispiel 13 beschriebenen Vorgehensweise. Die Ermittlung der Gelbwerte erfolgte an den ausgelagerten Proben wie unter Analytik, Punkt 13 beschrieben (siehe oben). Bei der Beurteilung
- 10 der Oberflächengüte bzw. der Oberflächenstruktur von Glattschäumen wird vor allem die Gleichmäßigkeit und/oder Glätte der Oberflächenstruktur bewertet. Hinzu kommt wiederum die Beurteilung der Rückseite (Papier) hinsichtlich eines Austretens / einer Migration von Rezepturbestandteilen. Das Bewertungssystem wird in der nachfolgenden Tabelle (21) dargestellt.

15

Tabelle 21: Bewertungssystem für die Oberflächengüte von Glattschäumen.

Bewertung	Bedeutung
1	Sehr gute Oberflächenstruktur (Sehr hohe Gleichmäßigkeit & Glätte; keinerlei Unregelmäßigkeiten)
2	Gute Oberflächenstruktur (Hohe Gleichmäßigkeit & Glätte; geringfügige Unregelmäßigkeiten)
3	Befriedigende Oberflächenstruktur (Gleichmäßigkeit & Glätte akzeptabel; geringe Unregelmäßigkeiten)
4	Ausreichende Oberflächenstruktur (leichte Ungleichmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur & reduzierte Glätte; eindeutige aber homogen verteilte Unregelmäßigkeiten)
5	Mangelhafte Oberflächenstruktur (deutliche Ungleichmäßigkeiten in der Oberflächenstruktur & deutlich reduzierte Glätte; deutliche Unregelmäßigkeiten erkennbar)
6	Ungenügende Oberflächenstruktur (stark ungleichmäßige Oberflächenstruktur, deutlich raue und/oder körnige und /oder gewellte Oberfläche, stark inhomogene Verteilung der Unregelmäßigkeiten)

Die Bewertung der Rückseiten erfolgte analog zu den Bewertungen bei Effektschäumen (siehe Beispiel 13 / Tabelle 16).

- Die Oberflächenstruktur eines Glattschaumes (d.h. eines Schaumes, welcher eine glatte Oberflächenstrukturierung aufweisen soll) wird, wie auch beim Effektschaum, im Wesentlichen durch die Verarbeitungseigenschaften des zur Herstellung eingesetzten Plastisols bestimmt. Insbesondere sind wiederum die Plastisolviskosität, das Verlaufs-
- 5 verhalten des Plastisols (z.B. charakterisiert über den Verlauf der Plastisolviskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit), das Gelierverhalten des Plastisols (u.a. ausschlaggebend für die Größe und Verteilung der Gasblasen), die Geschwindigkeit der Gasblasenkoaleszenz sowie der Einfluss der verwendeten Weichmacher auf die Zersetzung des Treibmittels (sog. „Auto-Kick-Effekte“), sowie die Wahl und Kombination
- 10 von Treibmittel(n) und Zersetzungskatalysator(en) zu nennen. Durch den gezielten Einsatz oberflächenaktiver Substanzen (wie z.B. Dispergier- und oder Netzmittel) kann man zudem die Offen- bzw. Geschlossenzelligkeit des Schaumes steuern. Die Wahl der Einsatzstoffe beeinflusst also auch in diesem Fall im Wesentlichen das Endergebnis.
- 15 Die Beurteilung der Rückseite des beschichteten Papiers erlaubt wiederum Rückschlüsse auf die Permanenz der verwendeten Weichmacher und anderer Formulierungsbestandteile im ausgelierten System. Eine starke Migration von Formulierungsbestandteilen hat wie bereits besprochen zahlreiche Nachteile und stellt in der Regel ein „K.O.-Kriterium“ für den Einsatz der entsprechenden Rezeptur dar.
- 20 Die Ergebnisse der Oberflächenbeurteilung sind in der nachfolgenden Tabelle (22) zusammengestellt.

Tabelle 22: Ergebnisse der Oberflächen- und Rückseitenbeurteilung der ausgelierten Effektschäume aus Beispiel 14.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. 14)	1**	2*	3*	4**	5*	6**
Expansionsverhalten	-	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
Gelbwert	8,8	8,2	8,5	8,4	8,4	8,7
Bewertung Oberflächengüte / -struktur	2	2	2,5	2,5	2	2
Bewertung der Rückseite nach 24 h	1	1	1	1	1	1
Bewertung der Rückseite nach 7 Tagen.	1	2	2	2	2	1

Alle erfindungsgemäßen Beispiele zeigen ein dem DINP-Standard vergleichbares Expansionsverhalten, sowie einen Gelbwert der durchweg unterhalb des Wertes des DINP-Standards liegt. Auch die Oberflächengüte der hergestellten Glattschäume ist der des DINP-Standard-Glattschaumes gleichwertig, ebenso wird keinerlei Migration ins Tapetenpapier beobachtet. Es werden somit Plastisole und Schäume zu Verfügung gestellt, die gegenüber dem bekannten Stand der Technik deutlich verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche:

1. Schäumbare Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt
aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyhydroxyal-
5 kanoat, Polyalkylmethacrylat, Polyvinylidenchlorid und Copolymeren davon, ei-
nen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und Terephthalsäurediisonony-
lester als Weichmacher, wobei der durchschnittliche Verzweigungsgrad der Iso-
nonylgruppen des Esters im Bereich von 1,15 bis 2,5 liegt.
- 10 2. Schäumbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer Polyvinylchlorid ist.
3. Schäumbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Polymer ein Copolymer von Vinylchlorid mit einem oder mehreren Mo-
15 nomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Vinylace-
tat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Methylacrylat, Ethylacrylat, oder
Butylacrylat ist.
4. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
20 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Terephthalsäurediisononylester
5 bis 120 Massenteile pro 100 Massenteile Polymer beträgt.
5. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere Weichmacher ausgenom-
25 men Terephthalsäurediisononylester in der schäumbaren Zusammensetzung
enthalten sind.
6. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung eine Gasblasen entwi-
30 ckelnde Komponente als Schaumbildner und optional einen Kicker enthält.

7. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Mikrosuspensions- und / oder Emulsions-PVC enthält.
- 5
8. Schäumbare Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitere Bestandteile enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln, Thermostabilisatoren, Costabilisatoren, Antioxidantien, Viskositätsregulierer, Schaumstabilisatoren, Prozesshilfs- und Gleitmitteln.
- 10
9. Verwendung der schäumbaren Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 für Fußbodenbeläge, Tapeten oder Kunstleder.
- 15
10. Geschäumter Formkörper enthaltend die schäumbare Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
11. Fußbodenbelag enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
- 20
12. Wandtapete enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
13. Kunstleder enthaltend die schäumbare Zusammensetzung in geschäumtem Zustand gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
- 25