



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 061 503 A1** 2009.06.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 061 503.7**

(22) Anmeldetag: **18.12.2007**

(43) Offenlegungstag: **25.06.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 21/00** (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 101/14 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

D06M 15/21 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

**Schmidt, Andreas, Dr., 40764 Langenfeld, DE;
Franklin, Jutta, 40789 Monheim, DE; Schönfeld,
Rainer, Dr., 40221 Düsseldorf, DE; Ferencz,
Andreas, Dr., 40223 Düsseldorf, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 17 592 A1

DE 196 20 893 A1

DE 196 42 355 A1

EP 06 94 574 A1

WO 02/68 061 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Flammfeste Plastisole enthaltend Blähgraphit**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flammfeste Plastisole, enthaltend Blähgraphit, sowie deren Verwendung und Herstellung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flammfeste Plastisole enthaltend Blähgraphit sowie deren Verwendung und Herstellung.

[0002] Unter Plastisolen werden allgemein Dispersionen von organischen Kunststoffen in Weichmachern verstanden, welche beim Erwärmen auf höhere Temperatur gelieren und beim Abkühlen zum Plastigel aushärten. Die in der Praxis heute am weitesten verbreiteten Plastisole enthalten ganz überwiegend feinpulvriges Polyvinylchlorid und/oder Copolymere des Vinylchlorids. Diese feinpulvrigen Polymeren sind in einem flüssigen Weichmacher dispergiert und bilden das pastenförmige Plastisol. Derartige Plastisole finden für die verschiedensten Zwecke Anwendung. Sie werden zum Beispiel eingesetzt als Dichtungsmassen, zum Imprägnieren und Beschichten von Substraten aus textilen Materialien, als Kabelisolierungen sowie als Klebstoff. In der Automobilindustrie werden Plastisole zum Unterbodenschutz, zur Nahtabdichtung und – versiegelung, zur Haubenunterfütterung, als Antidröhnmasse oder als Klebstoff verwendet. Je nach Anwendungszweck enthalten diese Plastisole neben den feinteiligen Polymerpulvern und den flüssigen Weichmachern weitere Zuschlagstoffe.

[0003] PVC als polymere Komponente in Plastisolen ist mit dem großen Vorteil verbunden, dass diese Plastisole auf Grund des hohen Halogengehalts gute bis sehr gute Flammseigenschaften aufweisen, was für viele Einsatzgebiete, wie etwa in der Automobilindustrie, von großer Bedeutung ist.

[0004] Allerdings wird es zunehmend als Nachteil empfunden, dass PVC-basierte Polymere beim Erhitzen Chlorwasserstoff abspalten, der bei Fertigungsverfahren, bei denen Hitze angewendet wird, zur Korrosion führen kann oder der im Falle eines Brandes oder bei der Abfallverbrennung oft in gefährlich hohen Konzentrationen auftritt. Diese Instabilität des PVC, die neben Salzsäureabspaltung zur Versprödung und Verfärbung führt, erfordert die Verwendung z. T. toxischer Stabilisatoren, wie z. B. Blei- und Cadmium-Verbindungen.

[0005] Als Alternative wurden daher Plastisole von Acrylesterpolymeren ("Acrylatplastisole") vorgeschlagen. In den DE-PS 2 454 235 und 2 529 732 wird der Einsatz von Acrylpolymerisaten mit einer $T_g > 35^\circ\text{C}$ mit einer Abstimmung von T_g , Teilchendurchmesser und Zusammensetzung des dispergierten Polymerteilchens und speziellen Weichmachermischungen beschrieben.

[0006] In der US-PS 4 071 653 sowie in den DE-PS 2 543 542, 2 722 752 und 2 949 954 werden speziell aufgebaute Methacrylatteilchen beschrieben, die dadurch, dass sie aus einem besonders gut weichmacherverträglichen Kern und einer schlecht weichmacherverträglichen Schale aufgebaut sind, gute Lagerstabilität des flüssigen Plastisols zeigen. Den US-PS 4 176 028, GB-PS 1 598 579, DE-PS 2 812 014, 2 812 015 und 2 812 016 ist die Verwendung von Acryl- oder Methacrylpolymerisaten zu entnehmen.

[0007] Problematisch bei Plastisolen auf Basis von Acrylesterpolymeren ist aber nach wie vor das Brandverhalten. Aufgrund des fehlenden Halogengehalts weisen die genannten Plastisole ein schlechtes bis sehr schlechtes Flammverhalten auf, wodurch ihre Verwendung in technischen Bereichen, die hohe Anforderungen an den Brandschutz stellen, wie etwa im Kraftfahrzeuginnenausbau, nur äußerst eingeschränkt möglich ist.

[0008] Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines überwiegend PVC-freien, insbesondere eines überwiegend halogenatomfreien Plastisols, das sich durch seine guten Flammseigenschaften auszeichnet.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Plastisole, die neben mindestens einem phosphoratomfreien Weichmacher, Blähgraphit, mindestens eine phosphoratomhaltige Verbindung und mindestens ein bestimmtes Metallhydroxid enthalten, hervorragende Flammseigenschaften besitzen.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Plastisol enthaltend,

- a) 10 bis 30 Gew.-% Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer,
- b) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher,
- c) 2 bis 20 Gew.-% mindestens einer phosphoratomhaltigen Verbindung,
- d) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallhydroxids der allgemeinen Formel $M(\text{OH})_x$, wobei das Metall M ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, ($x = 1$) Magnesium, Calcium ($x = 2$), Aluminium, Gallium ($x = 3$),
- e) 1 bis 10 Gew.-% Blähgraphit,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Plastisols.

[0011] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein ist davon auszugehen, dass u. a. durch die physikalische und/oder chemische Wechselwirkung der phosphoratomhaltigen Verbindung, des erfindungsgemäßen Metallhydroxids und des Blähgraphits während des Brennvorgangs eine höchst vorteilhafte Intumeszenzschicht entsteht, die den Zutritt von Sauerstoff oder Wärme zur Flammstelle erschwert. Die synergistische Wechselwirkung der genannten drei Komponenten verleiht dem erfindungsgemäßen Plastisol besondere Flammseigenschaften, wobei zu beachten ist, dass der Wegfall nur einer der genannten Komponenten zu einer signifikanten Beschleunigung der Brenngeschwindigkeit führt. Dies unterstreicht die höchst vorteilhafte Wechselwirkung der phosphoratomhaltigen Verbindung, des erfindungsgemäßen Metallhydroxids und des Blähgraphits.

[0012] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das erfindungsgemäße Plastisol PVC-frei, insbesondere halogenatomfrei. Dies hat den Vorteil, dass beim Erhitzen des erfindungsgemäßen Plastisols, etwa bei hitzebasierenden Fertigungsverfahren oder im Brandfall kein Chlorwasserstoff abgespalten wird, wodurch die Belastung für Mensch und Umwelt im Vergleich zu herkömmlichen PVC-Plastisolen deutlich reduziert wird.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80%, vorzugsweise mindestens 90% und überaus bevorzugt mindestens 94% der erfindungsgemäßen Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer, eine maximale Ausdehnung in jede Raumrichtung von 250 nm bis 500 µm auf. Besonders bevorzugt ist eine maximale Ausdehnung der erfindungsgemäßen Partikel in jede Raumrichtung von 500 nm bis 250 µm, vorzugsweise von 750 nm bis 100 µm und überaus bevorzugt von 900 nm bis 90 µm.

[0014] Die Partikelgröße kann dabei mittels geeigneter, dem Fachmann bekannter Verfahren wie etwa der Laserbeugung oder TEM (Transmission Electron Microscopy) bestimmt werden.

[0015] Das genannte erfindungsgemäße halogenatomfreie Polymer ist bevorzugt ein Methylmethacrylathomopolymer und/oder Copolymer von Methylmethacrylat und mindestens einem weiteren copolymerisierbaren Monomer, wobei das copolymerisierbare Monomer vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe der (Meth)acrylsäureester aliphatischer C₂ bis C₈ Alkohole, (Meth)acrylsäureester aromatischer Alkohole, polymerisierbaren Monomere, die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen umfassen, und/oder aus deren beliebigen Mischungen.

[0016] Unter der Bezeichnung (Meth)acrylsäureester sind sowohl Methacrylsäureester als auch Acrylsäureester zu verstehen.

[0017] Geeignete (Meth)acrylsäureester aliphatischer C₂ bis C₈ Alkohole und/oder aromatischer Alkohole sind vorzugsweise die (Meth)acrylsäureester aliphatischer Alkohole, wie beispielsweise (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butyl-ester, (Meth)acrylsäure-i-butyl-ester, (Meth)acrylsäure-t-butyl-ester, (Meth)acrylsäurehexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäureoctylester, die (Meth)acrylsäureester cyclischer, aliphatischer Alkohole, wie beispielsweise (Meth)acrylsäurecyclohexylester und die (Meth)acrylsäureester aromatischer Alkohole, wie beispielsweise (Meth)acrylsäurephenylester oder (Meth)acrylsäurebenzylester.

[0018] Besonders bevorzugte (Meth)acrylsäureester sind (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-butyl-ester, (Meth)acrylsäure-i-butyl-ester und/oder (Meth)acrylsäure-t-butyl-ester und/oder deren beliebige Mischungen.

[0019] Geeignete polymerisierbare Monomere, die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen umfassen, werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Allylsulfonsäure, deren Salzen und/oder aus deren beliebigen Mischungen.

[0020] Methylmethacrylsäure ist dabei im Sinne der Erfindung ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Monomer, das Carbonsäuregruppen umfasst.

[0021] Ebenfalls bevorzugt im Sinne der Erfindung ist ein Copolymer aus Methylmethacrylat und verschiedenen copolymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise etwa Mischungen aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäure-n-butyl-ester.

[0022] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer, sind Alkylmethacrylat-Copolymere, die von Mitsubishi Rayon Co., Ltd, Tokio, Japan unter dem Handelsnamen Di-anal LP-3105 bzw. 3106 oder von Degussa Deutschland unter dem Handelsnamen Degalan® vertrieben werden.

[0023] Der Anteil der erfindungsgemäßen Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer, an der Gesamtmenge des Plastisols beträgt dabei 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und überaus bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%.

[0024] Als mindestens eine phosphoratomfreie Verbindung als Weichmacher kann vorzugsweise jede flüssige oder feste, indifferente organische Substanz angesehen werden, welche ohne chemische Reaktion mit hochpolymeren Stoffen in physikalische Wechselwirkung tritt und ein homogenes System mit diesen bilden kann; wichtig ist die sehr geringe Flüchtigkeit (niedriger Dampfdruck) des Weichmachers, da dieser sonst bei Lagerung der ausgelagerten Plastisole allmählich entweichen könnte, wodurch unerwünschte Eigenschaftsänderungen auftraten.

[0025] Ausführliche Definitionen des Begriffs Weichmacher und der physikalischen Wechselwirkung zwischen Weichmacher und hochpolymeren Stoffen gibt K. Weinmann in "Beschichten mit Lacken und Kunststoffen", Verlag W. A. Colomb, Stuttgart 1967, Seite 47 bis 158.

[0026] Zur Verträglichkeit einer großen Zahl technisch gebräuchlicher Weichmacher mit verschiedenen Polymerisattypen siehe F. Stuehlen und L. Meier in der "Kunststoff-Rundschau", 19, S. 251 bis 260 und 316 bis 319 (1972).

[0027] Bei den in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Weichmachern handelt es sich bevorzugt um solche aus der Gruppe der Ester. Unter dem Begriff Ester sind auch flüssige Polyester und natürliche Öle, sofern diese über eine Esterbindung verfügen, zu verstehen. Wenn die natürlichen Öle über Doppelbindungen verfügen ist es ebenfalls bevorzugt, dass die Doppelbindung zumindest teilweise in epoxidierter Form vorliegt.

[0028] Vorzugsweise sind die Weichmacher aus der Gruppe der Ester Teil- oder Vollester aus ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren und aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen. Die genannten Alkohole können dabei eine gesättigte oder ungesättigte Struktur aufweisen.

[0029] Werden aliphatische Carbonsäuren eingesetzt, so beinhalten diese vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 4 bis 25 Kohlenstoffatome. Werden ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole zur Esterbildung eingesetzt, so besitzen diese Alkohole vorzugsweise 3 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 30 Kohlenstoffatome. Werden cycloaliphatische Alkohole eingesetzt so enthalten diese vorzugsweise 4 bis 12, besonders bevorzugt 5 bis 10 Kohlenstoffatome. Werden aromatische Alkohole eingesetzt, so beträgt deren Kohlenstoffatomzahl im Alkoholmolekül vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome.

[0030] Besonders bevorzugte Weichmacher im Sinne der Erfindung sind Ester der Phthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Zitronensäure, Cyclohexancarbonsäure und/oder deren beliebigen Mischungen.

[0031] Ganz besonders bevorzugt sind Phthalsäuredialkylester oder Cyclohexandicarbonsäuredialkylester, wobei die Alkylgruppe 6 bis 30 C-Atome, insbesondere 8 bis 12 C-Atome und ganz besonders bevorzugt 8 bis 10 C-Atome umfasst. Überaus bevorzugte erfindungsgemäße Weichmacher sind beispielsweise C8 bis C10 Dialkylphthalsäureester, wie etwa Diisononylphthalat (ex Renntag GmbH, Mülheim an der Ruhr, Deutschland).

[0032] Der Anteil der mindestens einen phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher an der Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Plastisols beträgt dabei 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% und überaus bevorzugt 34 bis 39 Gew.-%.

[0033] Die mindestens eine phosphoratomhaltige Verbindung, das mindestens eine erfindungsgemäße Metallhydroxid und Blähgraphit zeigen in den genannten Konzentrationsbereichen eine synergistische Wechselwirkung, wodurch dem Plastisol besondere Flammseigenschaften verliehen werden. Dabei ist zu beachten, dass der Wegfall nur einer der genannten Komponenten zu einer signifikanten Beschleunigung der Brenngeschwindigkeit bei bestimmten Testkörpern führt (s. Ausführungsbeispiele).

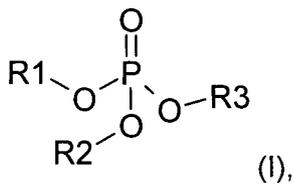
[0034] Als phosphoratomhaltige Verbindung im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise alle Substanzen anzusehen, in denen der Anteil des Phosphors bezogen auf die Molekularmasse der phosphoratomhaltigen Ver-

bindung mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 4 Gew.-% und überaus bevorzugt mindestens 6 Gew.-% beträgt.

[0035] Als phosphoratomhaltige Verbindung können anorganische oder organische Phosphate, Phosphite oder Phosphonate sowie roter Phosphor und/oder deren beliebige Mischungen eingesetzt werden.

[0036] Vorzugsweise handelt es sich bei der mindestens einen phosphoratomhaltigen Verbindung um einen Weichmacher. Dies ist besonders vorteilhaft, da so, bei gleich bleibenden Materialeigenschaften des Plastisols, der Gesamtanteil der mindestens einen phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher gesenkt und der Gesamtanteil der phosphoratomhaltigen Verbindungen erhöht werden kann, was zu einer Verbesserung der Brandschutzeigenschaften des Plastisols führt.

[0037] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die phosphoratomhaltige Verbindung ein Triorganophosphat. Unter dem Begriff Triorganophosphat sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder deren beliebige Mischungen zu verstehen,



wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte, verzweigte oder lineare Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, oder Aralkyl-Gruppe stehen.

[0038] Ist R1, R2 oder R3 ein Alkyl-Rest, so enthält dieser vorzugsweise 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome. Wenn R1, R2 oder R3 ein Aryl-Rest ist, so enthält dieser vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Alkyl-substituierte Aryl-Reste sind ebenfalls bevorzugt. Die Herstellung der genannten Verbindungen ist dem Fachmann bekannt und kann leicht der einschlägigen Literatur entnommen werden.

[0039] Besonders bevorzugte Triorganophosphate sind beispielsweise Trialkylphosphate, wie Tri-2-ethylhexylphosphat (Disflamoll® TOF ex Lanxess Deutschland), Triarylphosphate, wie Trikresylphosphat (Disflamoll® TKP ex Lanxess Deutschland), Triphenylphosphat (Disflamoll® TP ex Lanxess Deutschland), Diphenylkresylphosphat (Disflamoll® DPK ex Lanxess Deutschland) und Alkylarylphosphate, wie Diphenyl-2-ethylhexylphosphat (Disflamoll® DPO ex Lanxess Deutschland).

[0040] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die phosphoratomhaltige Verbindung ein Polyphosphat, insbesondere ein Ammonium- und/oder Natriumpolyphosphat (z. B. Natriumtripolyphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)).

[0041] Der Anteil der mindestens einen phosphoratomhaltigen Verbindung an der Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Plastisols beträgt dabei 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 16 Gew.-% und überaus bevorzugt 9 bis 15 Gew.-%.

[0042] Als mindestens ein Metallhydroxid im Sinne der Erfindung werden Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{OH})_x$ verwendet, wobei das Metall M ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium ($x = 1$), Magnesium, Calcium ($x = 2$), Aluminium, Gallium ($x = 3$). Mischungen der genannten Metallhydroxide sind ebenfalls bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Metallhydroxide sind Calciumhydroxid und/oder Aluminiumhydroxid.

[0043] Der Anteil des erfindungsgemäßen Metallhydroxids an der Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Plastisols beträgt dabei 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% und überaus bevorzugt 20 bis 25 Gew.-%.

[0044] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein ist davon auszugehen, dass bei höheren Temperaturen, etwa im Falle eines Brandes, sich die erfindungsgemäßen Metallhydroxide unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Oxiden umwandeln. Dabei wird die Brandstelle gekühlt und der entstandene Wasserdampf bildet eine abschirmende Gasschicht. Das zurückbleibende Metalloxid legt sich zusätzlich isolierend um die Brandstelle. Das Metallhydroxid alleine genügt jedoch nicht, um dem erfindungsgemäßen Plastisol ausreichende Flammschutzeigenschaften zu verleihen. Die gewünschten Eigenschaften werden erst durch die syn-

ergistische Wechselwirkung der phosphoratomhaltigen Verbindung, des erfindungsgemäßen Metallhydroxids und des Blähgraphits erreicht.

[0045] Unter Blähgraphit versteht man spezielle Graphitverbindungen. Aufgrund der Schichtstruktur von Graphit können Fremdatome oder -moleküle z. T. in stöchiometrischen Mengen zwischen die Kohlenstoffschichten eingelagert (interkaliert) werden. Diese Graphitverbindungen, z. B. mit Schwefel oder Stickstoffverbindungen als Fremdmolekül, die auch in technischem Maßstab hergestellt werden, werden als Blähgraphit bezeichnet. Unter Hitzeeinwirkung werden die Schichten durch Thermolyse auseinandergetrieben, wobei die Eigenschaften des Blähgraphits vom Interkalationsmittel bestimmt werden. Die Dichte des Blähgraphits liegt im Bereich von 1,5 bis 2,1 g/cm³, wobei vorzugsweise mindestens 80% der Blähgraphitteilchen eine maximale Ausdehnung in jede Raumrichtung von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise von 20 bis 500 µm aufweisen. Die Teilchengröße kann dabei mittels geeigneter, dem Fachmann bekannter Verfahren wie etwa der Laserbeugung oder TEM (Transmission Electron Microscopy) leicht bestimmt werden.

[0046] Besonders bevorzugte Blähgraphite werden beispielsweise von der Firma Georg H. Luh GmbH, Deutschland unter den Markennamen Expofoil GHX PX 955 und Expofoil GHX PX 9011 vertrieben.

[0047] Der Anteil des Blähgraphits an der Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Plastisols beträgt dabei 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% und überaus bevorzugt 2,5 bis 4 Gew.-%.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Plastisol mindestens ein weiteres Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Viskositätsreglern, Sedimentationsinhibitoren, Verlaufsverbesserern, Riechstoffen, Netzmitteln, Streckmitteln, Haftvermittlern, Alterungs-, Oxidations- oder UV-Schutzmitteln, Mattierungsmitteln, Wachsen und/oder Pigmenten.

[0049] Als Füllstoffe kommen organische und anorganische Pulver oder Faserstoffe, sowie Mischungen davon in Betracht. Als organische Füllstoffe können z. B. Stärke, Flachs-, Hanf-, Baumwoll-, Cellulose- und/oder Aramidfasern eingesetzt werden. Als anorganische Füllstoffe können z. B. Carbonate, Hydrogencarbonate, Silikate, Zeolithe, Glaskugeln, Glasfasern, Metalloxide und/oder Ruß eingesetzt werden. Bevorzugt sind pulverförmige anorganische Stoffe, wie Ruß, Talk, Kreide, Aluminiumnitrit, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Kieselsäure, Quarzmehl, Tonerde, wobei Ruß als Füllstoff ganz besonders bevorzugt ist.

[0050] Der Anteil der Füllstoffe an der Gesamtmenge des erfindungsgemäßen Plastisols beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% und überaus bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%.

[0051] Geeignete Viskositätsregler, Sedimentationsinhibitoren, Verlaufsverbesserer, Riechstoffe, Netzmittel, Streckmittel, Haftvermittler, Alterungs-, Oxidations- oder UV-Schutzmittel, Mattierungsmittel, Wachse und/oder Pigmente sind dem Fachmann bekannt und deren Mengen können von diesem leicht, ohne großen experimentellen Aufwand, bestimmt werden.

[0052] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Plastisols, wobei zu einer Mischung von mindestens einer phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher und mindestens einer phosphoratomhaltigen Verbindung sukzessive Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer, mindestens ein erfindungsgemäßes Metallhydroxid sowie Blähgraphit und optional weitere der oben genannten Additive gegeben werden. Dabei wird die Mischung der genannten Komponenten vorzugsweise so lange gerührt, bis eine homogene Verteilung aller Komponenten erreicht ist. Anschließend ist es vorteilhaft die eingerührte Luft aus der Mischung durch das Anlegen eines Vakuums zu entfernen.

[0053] Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten Plastisole erfolgt nach der üblichen Plastisol-Technologie (s. z. B. H. A. Sarretnick, "Plastisols and Organosols", van Nostrand Reinhold Company, New York, 1972).

[0054] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Plastisols zur Beschichtung von Oberflächen. Geeignete Oberflächen sind beispielsweise Papier-, Pappe-, Glas-, Leder-, Metall-, Textil-, Holz- oder Kunststoffstoffoberflächen.

[0055] Typische Verwendungsbeispiele in diesem Zusammenhang sind die Verwendung des erfindungsgemäßen Plastisols zur Beschichtung von textilen Geweben, wie etwa von Planen oder Bekleidungsstoffen, wobei die im Vergleich zum PVC bessere Lichtbeständigkeit des Plastisols besonders vorteilhaft ist. Die Verwen-

ung als Antidröhnmasse und/oder als Nahtabdichtung- und Verklebung im Automobilbau sowie die Verwendung als Beschichtungs- und Abdeckmasse für Klebstoffe ist ebenfalls möglich.

[0056] Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Plastisols zur Beschichtung von Textilien, insbesondere zur Beschichtung von Textilien, die aus Natur – und/oder Kunstfasern gefertigt wurden.

[0057] In allen Anwendungsbereichen sind die besonderen Flammsechutzeigenschaften des erfindungsgemäßen, vorzugsweise halogenatomfreien Plastisols von großem Vorteil, da auf diese Weise die Materialsicherheit der jeweiligen Erzeugnisse deutlich verbessert wird.

[0058] Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind

- das Produkt der thermischen Aushärtung des erfindungsgemäßen Plastisols,
- ein flammfestes Textilerzeugnis, umfassend eine Textilfaser und das genannte Produkt der thermischen Aushärtung, sowie
- ein Verfahren zur Herstellung des genannten flammfesten Textilerzeugnisses, umfassend folgende Schritte:
 - a) Auftragung einer homogenen Schicht des Plastisols auf eine Textiloberfläche;
 - b) Thermische Aushärtung der gemäß a) behandelten Textiloberfläche.

[0059] Die thermische Aushärtung erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 350°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 250°C und überaus bevorzugt bei 110 bis 150°C, wobei die Aushärtzeit so zu wählen ist, dass das erfindungsgemäße Plastisol vollständig aushärtet, so dass später keine signifikante Nachhärtung mehr auftritt.

[0060] Als Textilfasern im Sinne der Erfindung sind alle im Stand der Technik bekannten Natur- und/oder Kunstfasern zu verstehen.

[0061] Als Naturfasern werden Fasern verstanden, die dieselbe Herkunft haben, beispielsweise im Falle pflanzlicher Herkunft aus Baumwolle, oder Hanf oder Leinen oder einer anderen Pflanzenart gewonnen wurden. Im Falle tierischer Herkunft einer Naturfaser werden als zu einem Fasertyp zugehörig Fasern verstanden, die beispielsweise vom Schaf oder Lama oder Kaninchen oder einer anderen Tierart stammen. Dabei zählt nicht die individuelle oder betriebliche oder lokale Herkunft sondern lediglich die biologische Gattung des Herkunftsorganismus.

[0062] Als ein Kunstfasertyp werden Fasern verstanden, die einen bestimmten chemischen Grundaufbau teilen, beispielsweise Polyester oder Polyurethan.

Ausführungsbeispiele

1. Plastisol-Herstellung

[0063] In einem Planschliffbecher werden die flüssigen Rezepturbestandteile vorgelegt. Unter Rühren wird portionsweise das halogenfreie Polymer zugegeben. Anschließend wird die Mischung mit dem erfindungsgemäßen Metallhydroxid versetzt. Sobald eine Homogenisierung der Mischung erreicht ist, werden das Blähgraphit und optional Additive zugegeben. Man rührt für weitere 5 Minuten bei mittlerer Rührerleistung und für eine Minute bei voller Leistung des Rührers (RW 45, Firma IKA, Staufen) nach. Anschließend wird die Apparatur evakuiert, um eingerührte Luft aus der Mischung zu entfernen.

2. Präparation der Probenkörper

[0064] Auf einer Seite eines Textilstreifen aus Polyester (Flächengewicht 120 g/m², Fadenzahl 209/10 cm, Fadenfeinheit 310 dtex, 101 mm × 400 mm × ca. 10–20 µm) wird mittels einer Rakelvorrichtung das jeweilige Plastisol in der Weise aufgetragen, dass eine homogene Plastisolschicht auf der Textiloberfläche entsteht, deren Schichtdicke 250 µm (± 10%) beträgt. Anschließend erfolgt die thermische Aushärtung der Plastisolschicht, indem der Probenkörper für 20 min bei 140°C in einem Trockenschrank (T 6030, Firma Heraeus, Hanau) gestellt wird.

3. Flammenschutzprüfung

[0065] Die Prüfung des Brennverhaltens der präparierten Probenkörper (s. Punkt 2) erfolgt nach der DIN 75 200 vom September 1980.

[0066] Die genannte Norm dient dazu, die Brenngeschwindigkeit von Werkstoffen der Kraftfahrzeuginnenausstattung bei Einwirkung einer kleinen Zündflamme zu bestimmen, wobei die Prüfung bei einer waagerechten Probenanordnung durchgeführt wird.

[0067] Die Brenngeschwindigkeit in mm/min ist der Quotient aus der nach der o. g. Norm gemessenen Brennweite und der zum Zurücklegen dieser Strecke von der Flamme benötigten Zeit.

[0068] In einem Brennkasten (HMV, Firma Atlas, Linsengericht) wird ein waagrecht angeordneter, in einem U-förmigen Halterahmen (355 × 102 × 20 mm) eingespannter Probenkörper der Einwirkung einer definierten Flamme mit mäßiger Flammbeanspruchung über 15 Sekunden an einem Ende des Probekörpers ausgesetzt. Es wird festgestellt, ob und wann die Flamme erlischt oder in welcher Zeit die Flammenfront eine zwischen zwei Messmarken liegende Brennweite durchläuft.

[0069] Um eine für den jeweiligen Einsatzbereich (z. B. Kraftfahrzeuginnenausstattung) ausreichende Flammfestigkeit zu belegen, muss der arithmetische Mittelwert der Brenngeschwindigkeit von fünf identischen Probenkörpern kleiner 110 mm/min sein.

[0070] Es wurden die in der nachfolgenden Tabelle gezeigten Plastisole (PL) 1 bis 6 hergestellt (s. Punkt 1).

Komponenten in Gramm [g]	EPL 1	EPL 2	EPL 3	VPL 1	VPL 2	VPL 3
Halogenatomfreies Polymer Methylmethacrylatat-Copolymer (Dianal LP 3105)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Phosphoratomfreie Verbindung als Weichmacher Di-Isononylphthalat (DINP)	160,0	160,0	160,0	160,0	160,0	160,0
Phosphoratomhaltige Verbindung Diphenyl-2-ethylhexylphosphat (Disflamoll DPO)	50,0	65,4	40,0	-	50,0	50,0
Blähgraphit	12,0	9,3	12,0	12,0	-	12,0
Metallhydroxid Calciumhydroxid	100,0	95,5	90,0	100,0	100,0	-
Füllstoff Ruß	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0

EPL = erfindungsgemäßes Plastisol; VPL = Vergleichs-Plastisol

Dianal LP-3105: Mitsubishi Rayon Co., Ltd, Tokio, Japan

DINP: Brenntag GmbH, Mülheim an der Ruhr, Deutschland

Disflamoll DPO: Lanxess, Deutschland

Blähgraphit Expofoil GHL PX 955, Firma Georg H. Luh GmbH, Deutschland

Calciumhydroxid: Mallinckrodt, Niederlande

Ruß: Handelsware

[0071] Mit den Plastisolen wurden o. g. Textilstreifen aus Polyester beschichtet und anschließend thermisch ausgehärtet (s. Punkt 2); das Brennverhalten der so hergestellten Probenkörper 1 bis 6 wurde gemäß DIN 75 200 bestimmt.

Probenkörper (EPK 1): Polyester + EPL 1; Schichtdicke 250 µm

Probenkörper (EPK 2): Polyester + EPL 2; Schichtdicke 250 µm

Probenkörper (EPK 3): Polyester + EPL 3; Schichtdicke 250 µm

Probenkörper (VPK 1): Polyester + VPL 1; Schichtdicke 250 µm

Probenkörper (VPK 2): Polyester + VPL 2; Schichtdicke 250 µm

Probenkörper (VPK 3): Polyester + VPL 3; Schichtdicke 250 µm

[0072] Die bestimmten Brenngeschwindigkeiten können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

	EPK 1	EPK 2	EPK 3	VPK 1	VPK 2	VPK 3
Brenngeschwindigkeit mm/min	80 ±5	70 ±8	73 ±6	125 ±13	115 ±8	145 ±10

EPK = erfindungsgemäßer Probenkörper

VPK = Vergleichs-Probenkörper

[0073] Die niedrigen Brenngeschwindigkeiten der EPK 1 bis 3 zeigen, dass nur mit Plastisolen, die eine phosphoratomhaltige Verbindung, ein erfindungsgemäßes Metallhydroxid und Blähgraphit enthalten gute bis sehr gute Flammgeschutzeigenschaften erreicht werden können.

[0074] In den VPK 1 bis 3 werden Plastisolbeschichtungen verwendet, die jeweils nur zwei der drei genannten Komponenten enthalten. Als Folge kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Brenngeschwindigkeit. Dies zeigt die positive synergistische Wechselwirkung der phosphoratomhaltigen Verbindung, des erfindungsgemäßen Metallhydroxids und des Blähgraphit bei der Reduktion der Brenngeschwindigkeit.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- DE 2454235 [\[0005\]](#)
- DE 2529732 [\[0005\]](#)
- US 4071653 [\[0006\]](#)
- DE 2543542 [\[0006\]](#)
- DE 2722752 [\[0006\]](#)
- DE 2949954 [\[0006\]](#)
- US 4176028 [\[0006\]](#)
- GB 1598579 [\[0006\]](#)
- DE 2812014 [\[0006\]](#)
- DE 2812015 [\[0006\]](#)
- DE 2812016 [\[0006\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. Weinmann in "Beschichten mit Lacken und Kunststoffen", Verlag W. A. Colomb, Stuttgart 1967, Seite 47 bis 158 [\[0025\]](#)
- F. Stuehlen und L. Meier in der "Kunststoff-Rundschau", 19, S. 251 bis 260 und 316 bis 319 (1972) [\[0026\]](#)
- H. A. Sarretnick, "Plastisols and Organosols", van Nostrand Reinhold Company, New York. 1972 [\[0053\]](#)
- DIN 75 200 [\[0065\]](#)
- DIN 75 200 [\[0071\]](#)

Patentansprüche

1. Plastisol enthaltend,
 - a) 10 bis 30 Gew.-% Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer,
 - b) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher,
 - c) 2 bis 20 Gew.-% mindestens einer phosphoratomhaltigen Verbindung,
 - d) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines Metallhydroxids der allgemeinen Formel $M(OH)_x$, wobei das Metall M ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium ($x = 1$), Magnesium, Calcium ($x = 2$), Aluminium, Gallium ($x = 3$),
 - e) 1 bis 10 Gew.-% Blähgraphit,jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Plastisols.
2. Plastisol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastisol halogenatomfrei ist.
3. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenatomfreie Polymer gemäß Anspruch 1 ein Methylmethacrylathomopolymer ist und/oder ein Copolymer von Methylmethacrylat und mindestens einem weiteren copolymerisierbaren Monomer darstellt.
4. Plastisol nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle eines Copolymers das genannte copolymerisierbare Monomer ausgewählt wird aus der Gruppe der (Meth)acrylsäureester aliphatischer C_2 bis C_8 Alkohole, (Meth)acrylsäureester aromatischer Alkohole, polymerisierbaren Monomere, die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen umfassen oder aus deren beliebigen Mischungen.
5. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle eines Copolymers die Partikel eine Kern-Hülle (Core-Shell) Struktur aufweisen, die genannte Kern-Hülle-Struktur ein Kern-Polymer und ein Hüllen-Polymer umfasst, wobei das Kern-Polymer und das Hüllen-Polymer nicht identisch sind und jeweils ein Copolymer gemäß Anspruch 3 umfassen.
6. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 80% der Partikel eine maximale Ausdehnung in jede Raumrichtung von 250 nm bis 500 μ m aufweisen.
7. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine phosphoratomfreie Verbindung als Weichmacher gemäß Anspruch 1 ausgewählt wird aus der Gruppe der Ester.
8. Plastisol nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester ein Teil- oder Vollester aus ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren und aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen ist.
9. Plastisol nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und die ein- oder mehrwertigen Alkohole aliphatische Alkohole mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen oder aromatische Alkohole mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen sind.
10. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester ausgewählt wird aus Phthalsäureestern, Adipinsäureestern, Sebacinsäureestern, Azelainsäureestern, Zitronensäureestern, Cyclohexancarbonsäureestern und/oder aus deren beliebigen Mischungen.
11. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester ein Phthalsäuredialkylester oder Cyclohexandicarbonsäuredialkylester ist, wobei die Alkylgruppe 6 bis 30 C-Atome, insbesondere 8 bis 12 C-Atome umfasst.
12. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen phosphoratomhaltigen Verbindung um einen Weichmacher handelt.
13. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen phosphoratomhaltigen Verbindung um ein Triorganophosphat, insbesondere um ein Triarylphosphat, Trialkylphosphat oder Alkylarylphosphat handelt.
14. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen phosphoratomhaltigen Verbindung um ein Polyphosphat, insbesondere um Natrium- und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

15. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Metallhydroxid gemäß Anspruch 1 Calciumhydroxid und/oder Aluminiumhydroxid ist.

16. Plastisol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Plastisol mindestens ein weiteres Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Viskositätsreglern, Sedimentationsinhibitoren, Verlaufsverbesserern, Riechstoffen, Netzmitteln, Streckmitteln, Haftvermittlern, Alterungs-, Oxidations- oder UV-Schutzmitteln, Mattierungsmitteln, Wachsen und/oder Pigmenten enthält.

17. Verfahren zur Herstellung eines Plastisols gemäß Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zu einer Mischung von mindestens einer phosphoratomfreien Verbindung als Weichmacher und mindestens einer phosphoratomhaltigen Verbindung sukzessive Partikel, umfassend ein halogenatomfreies Polymer, mindestens ein Metallhydroxid gemäß einem der Ansprüche 1 oder 15, Blähgraphit und optional weitere Additive gemäß Anspruch 16 gegeben werden.

18. Verwendung eines Plastisols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere von Textilien.

19. Das Produkt der thermischen Aushärtung eines Plastisols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16.

20. Flammfestes Textilerzeugnis umfassend eine Textilfaser und ein Produkt gemäß Anspruch 19.

21. Verfahren zur Herstellung eines flammfesten Textilerzeugnisses gemäß Anspruch 20, umfassend folgende Schritte:

- a) Auftragung einer homogenen Schicht eines Plastisols gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 auf eine Textiloberfläche;
- b) Thermische Aushärtung der gemäß a) behandelten Textiloberfläche.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen