



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 013 237 A1** 2005.10.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 013 237.2**

(22) Anmeldetag: **18.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **06.10.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 9/06**

C08L 27/06, C08K 3/18

(71) Anmelder:

**Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE**

(72) Erfinder:

**Daute, Peter, Dr., 27616 Beverstedt, DE; Fleder,
Thomas, 27612 Loxstedt, DE**

(74) Vertreter:

JUNG HML, 80799 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Treibmittel zur Herstellung von geschäumten halogenhaltigen organischen Kunststoffen**

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten halogenhaltigen organischen Kunststoffen, bei dem man der kunststoffhaltigen Vorrichtung vor der Extrusion ein Treibmittelgemisch, enthaltend chemische Treibmittel, Polyole und Salze der Perchlorsäure, als physikalische Mischung zugibt und nach homogener Verteilung das Gemisch entsprechend weiterverarbeitet. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu PVC-Schäumen mit geringerer Dichte als der Einsatz von Perchlorat und Polyol im Stabilisator. Des weiteren wurde ein Treibmittelgemisch vorgeschlagen, das Polyole und Salze der Perchlorsäure enthält.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der halogenhaltigen organischen Kunststoffe und betrifft ein Verfahren zur Herstellung aufgeschäumter Kunststoffe sowie eine dazu geeignete Treibmittelkombination.

Stand der Technik

[0002] Aufgeschäumte Kunststoffe finden eine Vielzahl von Anwendungen, da sie aufgrund der Gewichts- und Kosteneinsparung entscheidende Vorteile gegenüber Kunststoffen mit hoher Dichte aufweisen. Insbesondere halogenhaltige organische Polymere wie Polyvinylchlorid (PVC) sind vielseitige Werkstoffe zur Herstellung von Profilen, Rohren und Platten. Sie finden beispielsweise bevorzugt Einsatz in Form von Schaumkernrohren, Celluka- oder Freischaumplatten und geschäumten Profilen.

[0003] Die Herstellung dieser Materialien kann auf Direktbegasungsverfahren oder chemischen und physikalischen Treibverfahren, sowie deren Kombinationen basieren. Die physikalischen Methoden beinhalten die Expansion von den Polymeren zugesetzten komprimierten Gasen wie zuvor verdichtetem CO₂ oder Stickstoff, sowie das Verdampfen leicht flüchtiger Flüssigkeiten wie beispielsweise Methylenchlorid, Pentan oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die jedoch auf grund ihrer umweltbelastenden Folgen in den letzten Jahren in den Hintergrund getreten sind.

[0004] Chemische Verfahren, bei denen ein Aufschäumen – durch in der Regel thermischen Zerfall – von zugesetzten Blähmitteln bewirkt wird, werden daher immer häufiger eingesetzt.

[0005] Auch Direktbegasungsverfahren, wie im Europäischen Patent EP 1144490 B1 beschrieben, bei dem Stickstoffgas durch ein Injektionssystem am Extruder während der Extrusion von Polyvinylchlorid eingeblasen wird, belasten die Umwelt weit weniger. Im US-Patent US 5,158,986 wird die physikalische Methode in Form eines superkritischen Fluids als Treibmittel eingesetzt. Nachteil solcher Verfahren ist ein relativ komplizierter speziell anzupassender und kostspieliger Apparateaufbau.

[0006] Chemische Treibmittel finden daher wiederum häufiger Verwendung. So offenbart das Europäische Patent EP 0461745 B1 die Verwendung von Amiden, speziell Azoamiden, die im zu extrudierenden Gut fein verteilt sind und durch thermische Zersetzung Stickstoff freisetzen.

[0007] Die Kombination von chemischen und mechanischen Verfahren, die beispielsweise durch intensives Rühren und Mischen einer PVC-Zusammensetzung während der Entstehung des Gases beim Erhitzen in der Europäischen Anmeldung EP 0151652 A1 umgesetzt wird, führt zu einer guten und gleichmäßigen Verteilung des Gases und somit einer homogenen Dichteverteilung des Kunststoffes.

[0008] Jedoch führen gerade die bewährten chemischen Treibverfahren bei halogenhaltigen organischen Kunststoffen, insbesondere PVC aufgrund der chemischen Struktur der Polymere zu Produkten mit einer unzureichend geringen Dichte. Der Anteil an kristallinen Bereichen bei diesen Polymeren, die erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzen, resultiert in einer erhöhten Dichte der Extrudate. Die thermische Stabilität dieser Kunststoffe lässt allerdings keine entsprechende Erhöhung der Verarbeitungstemperatur zu. In der Patentschrift EP 0461745 B1 werden daher Treibmittel in Kombination mit Organozinnverbindungen als thermische Stabilisatoren eingesetzt. Eine andere Lösung wird in der Anmeldung EP 0107064 A1 vorgeschlagen, in der das Treibmittel mit einem sogenannten „nucleating agent“, das den Anteil geschlossener Zellen im Schaum erhöht, kombiniert wird. Wählt man jedoch das vorgeschlagene Azodicarbonamid als „nucleating agent“ wird wiederum die dynamische thermische Stabilität des Schaumes reduziert, so dass höhere Mengen an Stabilisatoren notwendig sind, um eine ausreichend thermische Stabilität des Produktes zu gewährleisten.

Aufgabenstellung

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das zu extrudierten Produkten aus geschäumten halogenhaltigen organischen Kunststoffen führt, die sich durch eine geringe Dichte bei gleichzeitiger hoher thermischer Stabilität auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten halogenhaltigen organischen Kunststoffen, bei dem man der Kunststoffhaltigen Vormischung vor der Extrusion ein Treibmittelgemisch, enthaltend chemische Treibmittel, Polyole und Salze der Perchlorsäure als physikalische Mischung zugeibt und nach homogener Verteilung das Gemisch entsprechend weiterverarbeitet.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Treibmittelgemisch, enthaltend chemische Treibmittel, 0,01 bis 35 Gew.% Polyole und 0,01 bis 35 Gew.% Salze der Perchlorsäure bezogen auf das Treibmittelgemisch, sowie die Verwendung dieser Treibmittelkombination zur Herstellung geschäumter halogenhaltiger Kunststoffe.

[0012] Überraschender Weise wurde gefunden, dass eine Kombination aus chemischen Treibmitteln, Polyolen und Salzen der Perchlorsäure als physikalische Mischung der Kunststoffhaltigen Vormischung zugegeben, geringere Dichten des Schaumes liefern, als der sonst übliche Einsatz von Perchlorat und Polyol im Stabilisator.

Halogenhaltige organische Kunststoffe

[0013] Bei den halogenhaltigen organischen Kunststoffen, die mit den erfindungsgemäßen Treibmittelzusammensetzungen aufgeschäumt werden können, handelt es sich insbesondere um chlorhaltige Polymere oder deren Recyclate. Beispiele für solche zu stabilisierenden chlorhaltigen Polymere oder deren Recyclate sind: Polymere des Vinylchlorids, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure; Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadien und deren Copolymere mit Vinylchlorid; sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen.

[0014] Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate oder Pfropfpolymerisate von PVC mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder Emulsionspolymerisate handeln kann. Bevorzugt ist PVC Homopolymer insbesondere Suspensionspolymerisat und Massepolymerisat.

Chemische Treibmittel

[0015] Die für das Verfahren geeigneten chemischen Treibmittel sind organische Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine, Sulfohydrazide, sowie Soda und Natriumhydrogencarbonat und Abmischungen aus diesen Verbindungen mit weiteren Zusätzen wie Harnstoff, Wachse oder Zinkoxid. Besonders geeignet sind Azodicarbonamid und Natriumhydrogencarbonat.

Salze der Perchlorsäure

[0016] Perchlorate im Sinne der Erfindung sind Metallsalze und Ammoniumsalze der Perchlorsäure. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Perchlorate sind diejenigen der Formel $M(\text{ClO}_4)_n$, wobei M insbesondere für Ammonium, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Zn, Ti, Al, La oder Ce steht. Der Index n ist entsprechend der Wertigkeit des Kations M 1, 2 oder 3. Bevorzugt sind Li-, K- und Na-Perchlorat.

[0017] Die Perchlorate können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 35, zweckmäßig 0,01 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Treibmittelgemisches angewendet werden.

Polyole

[0018] Als Polyole können Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Bistrimethylolpropan, Inosit, Polyvinylalkohol, Bistrimethylolethan, Trismethylolpropan (TMP), Sorbit, Maltit, Isomaltit, Lactit, Lycasin, Mannit, Inosit, Lactose, Leucrose, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC), Palatinit, Tetramethylolcyclohexanol, Tetramethylolcyclopentanol, Tetramethylolcyclopyranol, Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin oder Thiodiglycerin sowie Umsetzungsprodukte dieser Polyole mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verwendet werden. Besonders geeignet sind Pentaerythrit, Dipentaerythrit, TMP und THEIC.

[0019] Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 35, zweckmäßig 0,1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.%, bezogen auf 100 Gew.% des Treibmittelgemisches angewendet werden.

Ausführungsbeispiel

1. Herstellung der erfindungsgemäßen Treibmittelkombination:

[0020] In einem Henschel-Mischer wurden 1000 g SB 453 (Treibmittel Fa. Clariant) und 200 g Trismethylolpropan (TMP) vorgelegt. Diese Mischung wurde bei 25°C und 800 Umdrehungen pro Minute ca. 30 Sekunden lang homogenisiert. Anschließend wurden 200 g einer 50 Gew.%igen Lösung von Natriumperchlorat in Wasser zudosiert und die Mischung bei 800 Umdrehungen pro Minute ca. 4 ½ Minuten homogenisiert.

2. Herstellung der Dryblends

[0021] Aus PVC-Pulver und verschiedenen Additiven wurde in einem Mischer der Firma Henschel ein Dry-Blend hergestellt (Materialmenge = 3 kg, Heiztemperatur = 120°C, anschließendes Abkühlen), die Zusammensetzungen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der PVC-Dryblends

	B1	B2
Evipol® SH 5730 PVC Fa. EVC	100	100
Omyalite® 95 T Kreide Fa. Omya	10	10
Bärorapid® 10 F Polymethylmethacrylat Fa. Bärlocher	1.5	1.5
Bleisulfat 3-basisch	0.5	0.5
Bleistearat 28%	1.0	1.0
Calciumstearat	0.15	0.15
Deawax® LS 567 Paraffinwachs Fa.DEA	0.2	0.2
Luwax® A Ox. PE-Wachs Fa. BASF	0.2	0.2
Na-Perchlorat 50%ige Lösung	0.1	-
Trismethylolpropan (TMP)	0.1	-

[0022] Dem Beispiel B1 (Vergleichsbeispiel) wurde bei 60°C, unter Rühren 0.5 Gew.% Treibmittel SB 453 (Treibmittel Fa. Clariant) bezogen auf die Gesamtmenge des Dryblends zugesetzt.

[0023] Dem Beispiel B2 (erfindungsgemäß) wurde bei 60°C, unter Rühren 0.7 Gew.% der erfindungsgemäßen Treibmittelkombination bezogen auf die Gesamtmenge des Dryblends zugesetzt, so dass auch dieser Ansatz insgesamt 0,5 Gew.% Treibmittel enthielt.

3. Herstellung der Flachbänder

[0024] Die Dry-Blends wurde auf einem Doppelschneckenextruder der Firma. Weber zu einem Flachband extrudiert. (Parameter der Extrusion: Drehzahl = 15 UpM; Maschinenbelastung = 67%, Temperatur = 180°C). Von den so extrudierten Flachbändern wurde die Thermostabilität nach dem Kongorotverfahren bei 200°C und die

Dichte nach ASTM D 792 bestimmt.

Tab. 2: Ergebnisse

	Thermostabilität	Dichte
B1	21 Min	0.83 g/cm ³
B2	22 Min	0.76 g/cm ³

[0025] Das mit dem erfindungsgemäßen Treibmittel und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Extrudat zeichnet sich durch eine wesentlich geringere Dichte bei dennoch gleichbleibender Thermostabilität aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von geschäumten halogenhaltigen organischen Kunststoffen, bei dem man der Kunststoffhaltigen Vormischung vor der Extrusion ein Treibmittelgemisch, enthaltend chemische Treibmittel, Polyole und Salze der Perchlorsäure als physikalische Mischung zugibt und nach homogener Verteilung das Gemisch entsprechend weiterverarbeitet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Kunststoffe ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymeren des Vinylchlorides, Vinylharze, enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure; Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel Dichlorstyrol; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid; sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen polymerisierbaren Verbindungen, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Polyvinylchlorid als Kunststoff eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittelgemisch Lithium-, Kalium-, und/oder Natriumperchlorat enthält.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittelgemisch Polyole ausgewählt aus der Gruppe die gebildet wird von Trismethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat enthält.

6. Treibmittelgemische, enthaltend chemische Treibmittel, 0,01 bis 35 Gew.% Polyole und 0,01 bis 35 Gew.% Salze der Perchlorsäure bezogen auf das Treibmittelgemisch.

7. Treibmittelgemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie chemische Treibmittel enthalten ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von organischen Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazolen, Oxazinen, Sulfohydraziden, sowie Soda und Natriumhydrogencarbonat und Abmischungen aus diesen Verbindungen mit weiteren Zusätzen wie Harnstoff, Wachse oder Zinkoxid.

8. Treibmittelgemische nach den Ansprüchen 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie Polyole enthalten ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Bistrimethylolpropan, Inosit, Polyvinylalkohol, Bistrimethylolethan, Trismethylolpropan (TMP), Sorbit, Maltit, Isomaltit, Lactit, Lycasin, Mannit, Inosit, Lactose, Leucrose, Tris-(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC), Palatinit, Tetramethylolcyclohexanol, Tetramethylolcyclopentanol, Tetramethylol-cyclopyranol, Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin oder Thiodiglycerin sowie Umsetzungsprodukte dieser Polyole mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

9. Treibmittelgemische nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie Metallsalze und/oder Ammoniumsalze der Perchlorsäure enthalten.

10. Verwendung von Treibmittelgemischen nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung geschäumter halogenhaltiger organischer Kunststoffe.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen