



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 14 694 T2 2006.07.20**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 148 087 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 694.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 301 142.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 9/14 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

552054 19.04.2000 US

(73) Patentinhaber:

Arkema Inc., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Zerafati, Saeid, Voorhees, US; Crooker, Richard
M., Fogelsville, US; Wu, Jinhuang, King of Prussia,
US; Tran, Michael Q., Abington, US**

(54) Bezeichnung: **PVC-Schaum**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyvinylchlorid- („PVC“)-Schaum, der mit physikalischen Treibmitteln hergestellt wird, insbesondere PVC-Schaum, der mit einem oder mehreren gasförmigen Fluorkohlenwasserstoffen („HFC“s), zum Beispiel HFC-134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan), geblasen bzw. geschäumt wird.

[0002] Es gibt Veröffentlichungen (zum Beispiel „Inert-Gas Extrusion of Rigid PVC Foam“ von S. K. Dey et al. in Journal of Vinyl & Additive Technology, März 1996, Bd. 2, Nr. 1), die die Verwendung von inerten gasförmigen Treibmitteln (zum Beispiel CO₂) und chemischen Treibmitteln (zum Beispiel Azodicarbonamid) zur Herstellung von PVC-Schäumen bzw. -Schaumstoffen offenbaren. Chemische Treibmittel weisen Nachteile auf, zum Beispiel das Zurücklassen von Rückständen im Schaum und eine unflexible Bearbeitung, da das Treibmittel gegenüber Wasser empfindlich ist, und üblicherweise mit dem PVC vorgemischt werden muss. Inerte Treibmittel wie zum Beispiel CO₂ zeigen die Tendenz, die Fähigkeit, die Schaumdichte zu verändern, einzuschränken, was im Allgemeinen zu Schäumen hoher Dichte führt. Es wäre wünschenswert, fähig zu sein, Verarbeitungsflexibilität und die Fähigkeit, einen Bereich von Dichten zu erreichen, zu kombinieren.

[0003] DE 198 22 945 offenbart Gemische aus Fluorkohlenwasserstoffen als Treibmittel für thermoplastische Materialien.

[0004] PVC-Schaum, der mit einem physikalischen Treibmittel geblasen bzw. geschäumt wurde, welches einen einzelnen gasförmigen HFC umfasst, wird bereitgestellt und ebenso entsprechende Verfahren und geformte Gegenstände.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0005] Es wurde nun festgestellt, dass die Verwendung eines einzelnen gasförmigen physikalischen Treibmittels es möglich macht, PVC-Schaum zu extrudieren, der eine Vielfalt an Schaumdichten hat, und das Zurückbleiben von Rückständen zu vermeiden. Schäume mit geringer Dichte (weniger als etwa 0,2 g/cm³) sind als Isolierung einsetzbar, während Schäume mittlerer Dichte (in der Größenordnung von 0,5 g/cm³) für Anwendungen wie Zaun, Profil, Platte und Rohr einsetzbar sind. Da ein gasförmiges HFC-Treibmittel einem Extruder unabhängig von dem PVC zugeführt werden kann, kann die Dichte in einfacher Weise durch Einstellen der Strömungsgeschwindigkeit des Treibmittels relativ zum PVC in den Extruder kontrolliert werden, wie es unten gezeigt wird. Anders als chlorierte Treibmittel bieten die HFCs bezüglich der Umwelt den Vorteil, dass sie kein Ozonabbaupotential („ozone depletion potential“ („ODP“)) haben.

[0006] Beispiele für gasförmige HFC-Treibmittel sind 134a, 152a (1,1-Difluorethan), 32 (Difluormethan), 143a (1,1,1-Trifluorethan), 134 (1,1,2,2-Tetrafluorethan), 245fa (1,1,1,3,3-Pentafluorethan) und 125 (Pentafluorethan). Bevorzugte Treibmittel umfassen 134a und 152a. Chemische Treibmittel, wie zum Beispiel Azodicarbonamid; inerte Gase, wie zum Beispiel Kohlendioxid und Stickstoff; Wasser; und organische Verbindungen, wie zum Beispiel Ether (zum Beispiel Dimethylether), Alkohole und Ketone können auch als sekundäre Treibmittel enthalten sein, obgleich diese Hilfsmittel vorzugsweise in geringeren Mengen, zum Beispiel weniger als die Menge an HFC, ausgedrückt durch das Gewicht, verwendet werden.

[0007] In der Praxis kann das physikalische Treibmittel (können die physikalischen Treibmittel) in einen Extruder, der die PVC-Formulierung in geschmolzener Form enthält, injiziert werden. Herkömmliche Extruder, zum Beispiel Einzelschnecken- oder Doppelschneckenextruder, können verwendet werden.

[0008] Eine typische Schaumformulierung enthält PVC-Harz; einen Hitzestabilisator, zum Beispiel einen Thermolite[®]-Organozinn-Stabilisator, erhältlich von Elf Atochem, einen Mark-1925-Zinn-Stabilisator, erhältlich von Witco, oder einen Blei-Stabilisator, zum Beispiel ein dreibasisches Bleisulfat, ein zweibasisches Bleistearat oder ein zweibasisches Bleiphosphat; ein Modifizierungsmittel für die Schlagzähigkeit, zum Beispiel Modifizierungsmittel für die Schlagzähigkeit vom Kern-Mantel-Typ Metablen[®] C223 oder Metablen E900, erhältlich von Elf Atochem, oder ein Modifizierungsmittel des Nicht-Kern-Mantel-Typs, zum Beispiel chloriertes Polyethylen; ein Verarbeitungshilfsmittel, wie zum Beispiel Acrylpolymer mit hohem und/oder niedrigem Molekulargewicht; ein Schmiermittel, wie Paraffinwachs, Polyethylenwachs und/oder Calciumstearat; einen Füllstoff, zum Beispiel Calciumcarbonat oder Siliciumdioxid; und ein Pigment, wie zum Beispiel Titandioxid. Solche Formulierungen sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Das PVC-Harz hat im Allgemeinen einen K-Wert in der Größenordnung von 50 bis 65. „K-Wert“ ist ein allgemeines Maß für das Molekulargewicht. K-Werte über 75 werden im

Allgemeinen als hoch angesehen, während K-Werte unter 50 im Allgemeinen als niedrig angesehen werden. PVC-Mischungen und -Copolymere sind ebenfalls mit umfasst.

[0009] Eine typische Verarbeitungstemperatur liegt in der Größenordnung von 175–205°C. Die Temperatur wird im Allgemeinen in der Nähe des Endes des Extruders gesenkt, aber nicht unter etwa 140°C. Der Injektionsdruck für die Treibmittel ist eine Variable, die vom Aufbau des besonderen Extruders abhängt, und ist ein Hinweis für die Treibmittel-Strömungsgeschwindigkeit und ist zu dieser proportional; typische Injektionsdrücke liegen im Bereich von etwa 7×10^4 bis $10,5 \times 10^5$ Pa über Atmosphärendruck (100 bis 1500 psig). Eine Senkung des Druckes kann verwendet werden, um die Schaumdichte zu erhöhen.

[0010] Die Menge an Treibmittel, die benötigt wird, um einen PVC-Schaum mit einer bestimmten Dichte zu produzieren, hängt von mehreren Faktoren ab, zum Beispiel dem Molekulargewicht des Treibmittels und der Schüttdichte der Polymermatrix. Beispielsweise ist die Menge an HFC-134a, die benötigt wird, um einen PVC-Schaum mit einer Dichte von 32 kg/m^3 (2,0 pcf (pounds per cubic foot)) zu schäumen, etwa 14 Gew.-% des gesamten Harzgewichtes, während etwa 2 Gew.-% für einen PVC-Schaum mit einer Dichte von 320 kg/m^3 (20 pcf) benötigt werden. Die Verwendung von Verarbeitungshilfsmitteln unterstützt auch eine Verringerung der Schaumdichte.

[0011] Um PVC-Rohre, -Folien, -Profile, -Stäbe oder dergleichen zu erzeugen, können nach Wunsch verschiedene Düsen verwendet werden.

[0012] Die Durchführung der Erfindung ist in dem folgenden nicht limitierenden Beispiel detaillierter erläutert. Es wurde eine herkömmliche PVC-Schaum-Formulierung verwendet, die in Phr, wobei „Phr“ Gewichtsteile pro 100 Teile Harz angibt, Folgendes enthielt:

Komponente	Phr
Oxy 225-PVC-Harz, das einen K-Wert von 65 hat, erhältlich von Occidental Chemicals	100
Thermolite® 137, Organozinn-Stabilisator, erhältlich von Elf Atochem	2
Calciumstearat-Schmiermittel	1,5
Paraffinwachs-Schmiermittel	1
AC629A-Schmiermittel, ein oxidiertes Polyethylen-Homopolymer, erhältlich von Honeywell	0,2
Durastrength® 200, Modifizierungsmittel für die Schlagzähigkeit vom Kern-Mantel-Typ, erhältlich von Elf Atochem	6
Acrylpolymer-Verarbeitungshilfsmittel	5,4
Calciumcarbonat-Füllstoff	4
Titandioxid-Pigment	10

[0013] Das Material wurde mit einer Rate von 8,0 kg (17,5 Pfund) pro Stunde durch einen Doppelschnecken-Extruder, der bei einer Temperatur von 175 bis 200°C und 75 UpM (Umdrehungen pro Minute) arbeitete, geführt. Treibmittel (134a) wurde mit variierenden Raten in die geschmolzenen PVC-Formulierungen geführt, indem der Injektionsdruck über einen Bereich von etwa 7×10^9 bis $10,5 \times 10^5$ Pa über Atmosphärendruck (100 bis 1500 psig) eingestellt wurde. Die Dichte des Extrudats wurde gemessen. Die Resultate zeigen, dass eine Erhöhung der Zuführungsrate von 0 bis 0,05 Mol/Minute zu einer Dichte führt, die von etwa $1,4 \text{ g/cm}^3$ (bei 0 Mol pro Minute) auf etwa $0,4 \text{ g/cm}^3$ (bei etwa 0,05 Mol/Minute) abfällt. Die Schäume mit der geringsten Dichte für diesen besonderen Vorrichtungs Aufbau wurden unter Verwendung eines Injektionsdrucks von etwa $2,0 \times 10^5$ bis $2,3 \times 10^5$ Pa über Atmosphärendruck (280–320 psig) erhalten. Die Verwendung eines PVC-Harzes mit niedrigerem Molekulargewicht (K-Wert von etwa 60) und eines höheren Gehalts (7,4 Phr) an Verarbeitungshilfsmitteln resultierte in einem Schaum mit geringerer Dichte (etwa $0,3 \text{ g/cm}^3$).

Patentansprüche

1. PVC-Schaum, der mit einem Treibmittel geblasen wurde, das aus einem einzelnen gasförmigen Fluorkohlenwasserstoff besteht.
2. PVC-Schaum nach Anspruch 1, wobei der einzelne gasförmige Fluorkohlenwasserstoff einer von 134a,

152a, 143a, 134, 245fa, 32 und 125 ist.

3. Schaum nach Anspruch 2, wobei der Fluorkohlenwasserstoff 134a ist.

4. Schaum nach Anspruch 2, wobei der Fluorkohlenwasserstoff 152a ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines PVC-Schaums, bei dem ein einzelner gasförmiger Fluorkohlenwasserstoff das Treibmittel bildet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der einzelne gasförmige Fluorkohlenwasserstoff einer von 134a, 152a, 143, 134, 245fa, 32 und 125 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem das Treibmittel in einem Extrudierverfahren mit PVC-Harz gemischt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen