



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 702 368 A2

(51) Int. Cl.: C08L 67/02 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 01916/09	(71) Anmelder: Alcan Technology & Management Ltd., Badische Bahnhofstrasse 16 8212 Neuhausen am Rheinfall (CH)
(22) Anmeldedatum: 14.12.2009	
(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.06.2011	(72) Erfinder: Benedikt Moser, 8400 Winterthur (CH) Richard John Artley, 8001 Zürich (CH) Dietmar Rakutt, 6330 Cham (CH)

(54) Schaumkörper aus thermoplastischen Polyestern und Verfahren zur deren Herstellung.

(57) Schaumkörper aus thermoplastischen Polyestern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, wobei der Polyesterschaum 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, Nanopartikel, ausgewählt aus der Reihe der Carbon Nano Tubes und Nano-Clays, und wenigstens ein thermoplastisches Elastomer, wie ein thermoplastisches Copolyesterelastomer, enthält. Die Schaumkörper sind erhältlich durch Aufschäumen eines Polyesters niedriger Grenzviskosität in Mischung mit Nanopartikeln, thermoplastische Copolyesterelastomeren sowie Dianhydriden von Tetracarbonsäuren. Wenigstens die thermoplastische Copolyesterelastomere sowie die Dianhydride der Tetracarbonsäuren bilden eine Vormischung, die dem Polyester zugemischt wird. Die Nanopartikel können dem Polyester, der Vormischung oder beiden beigefügt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft polyesterhaltige Schaumkörper mit hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und Modifizierungsmittel, Mittel zur Herstellung der Schaumkörper und Verfahren zur Herstellung Schaumkörpern durch Aufschäumen von Polyestern.

[0002] Es sind beispielsweise aus der WO 93/12 164 geschäumte zelluläre Polyester und ein Verfahren zu deren Herstellung bekannt. Es wird beschrieben, dass thermoplastische Polyester, die sich für das Extrusionsschäumen eignen, beispielsweise eine Grenzviskosität (intrinsic viscosity) von mehr als 0,8 dl/g aufweisen. Um den angegebenen Wert der Grenzviskosität zu erhalten, wird ein zweistufiges Verfahren beschrieben, demgemäss ein Polyester mit einer Grenzviskosität von höher als 0,52 dl/g mit einem Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure versetzt und zur Reaktion gebracht wird, um einen Polyester mit einer Grenzviskosität von 0,85 bis 1.95 dl/g zu erhalten. Mit dem derart aufbereiteten Polyester kann danach der Schäumungsvorgang durch Extrusionsschäumen eingeleitet werden. Fallweise kann während des Extrusionsschäumens weiteres Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure zugegeben werden.

[0003] Nachteil des genannten Verfahrens ist, dass zwei aufwändige Prozessschritte notwendig sind, um zunächst das ganze Volumen an Polyester mit dem Dianhydrid der Tetracarbonsäure zu vermischen, und es dann in einem Festphasenreaktor auf Reaktionstemperatur zu bringen und bis zum Ende der Reaktion mehrere Stunden auf Temperatur zu halten. Danach erst schliesst sich der eigentliche Schäumungsvorgang an.

[0004] Gemäss der US 5 288 764 kann geschäumtes Polyester durch Bilden einer geschmolzenen Mischung und Extrudieren dieser Mischung erhalten werden. Die Mischung wird aus einem Hauptanteil Polyester und einem kleineren Teil einer Mischung aus Polyester mit einer Substanz gebildet, die eine Kettenverlängerung, resp. Verzweigung, bewirkt.

[0005] Besonders wertvolle Schäume aus Polyester weisen beispielsweise bei niedriger Dichte, eine hohe Homogenität, eine niedrige Offenzelligkeit, eine hohe Festigkeit und insbesondere eine hohe Schubbruchdehnung auf. Das Schäumen von Polyestern zu Schaumkörpern ist ein nur schwer beherrschbarer Prozess. Insbesondere Polyester mit niedriger Grenzviskosität (Intrinsic Viscosity, IV), lassen sich entweder gar nicht schäumen oder falls ein Schäumen dennoch möglich ist, so weisen die Schäume schlechte Eigenschaften auf, wie variierende hohe Dichte, hohe Offenzelligkeit, unregelmässige Porenverteilung und geringe Schubbruchdehnung.

[0006] Es hat sich aber gezeigt, dass weitere Eigenschaften wünschbar sind, wie eine weiter verbesserte mechanische Festigkeit, wie Druckfestigkeit und Schubmodul, der Schäume, resp. bei gleicher mechanischer Festigkeit der Schäume ein reduziertes spezifisches Schaumgewicht oder Leitfähigkeiten für Wärme oder Elektrizität.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polyesterhaltige Schaumkörper sowie Mittel und Verfahren zu deren Herstellung vorzuschlagen, um zu Schaumkörpern mit vorteilhaften Eigenschaften bezüglich insgesamt gute mechanische Eigenschaften und mit guten Leitfähigkeiten, beispielsweise für Wärme oder Elektrizität, zu gelangen. Mit vorliegender Erfindung werden Schäume beschrieben, die z.B. gegenüber bekannten Schäumen bei gleicher Dichte eine verbesserte Druckfestigkeit, ein verbessertes Druckmodul, eine bessere Scherfestigkeit und ein besseres Schubmodul aufweisen. Oder, im Umkehrschluss, Schäume, die bei niedriger Dichte gleiche Druckfestigkeit, ein gleiches Druckmodul, eine gleiche Scherfestigkeit und ein gleiches Schubmodul aufweisen Erfindungsgemäss wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass der polyesterhaltige Schaumkörper Nanopartikel, ausgewählt aus der Reihe der Carbon Nano Tubes und Nanoclays, enthält.

[0008] Erfindungsgemäss kann der polyesterhaltige Schaumkörper die Nanopartikel beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten. Zweckmässig sind Nanopartikel in Mengen von 0,3% und grösser, vorteilhaft von 0,5% und grösser und insbesondere von 1,0% und grösser, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten. Zweckmässig sind Nanopartikel in Mengen von 15,0% und kleiner, vorteilhaft von 10,0% und kleiner und insbesondere von 5,0 % und kleiner, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten.

[0009] Sind als Nanopartikel Carbon Nano Tubes enthalten, so sind Mengen von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, vorteilhaft. Zweckmässig sind Carbon Nano Tubes in Mengen von 0,3% und grösser, und vorteilhaft von 0,5% und grösser, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten. Zweckmässig sind Carbon Nano Tubes in Mengen von 10,0% und kleiner, vorteilhaft von 5,0% und kleiner und insbesondere von 3,0 % und kleiner, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten.

[0010] Sind als Nanopartikel Nanoclays enthalten, so sind Mengen von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, vorteilhaft. Zweckmässig sind Nanoclays in Mengen von 0,5% und grösser, vorteilhaft von 0,5% und grösser, und insbesondere von 2.0 und grösser, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten. Zweckmässig sind Nanoclays in Mengen von 15,0% und kleiner, vorteilhaft von 10,0% und kleiner und insbesondere von 5,0% und kleiner, jeweils in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten.

[0011] Es können die Nanoteilchen in Mischung, mit beliebigen Anteilen von Carbon Nano Tubes und Nanoclays, in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten sein.

[0012] Schaumkörper nach vorliegender Erfindung können beispielsweise eine Offenzelligkeit von kleiner als 8% und insbesondere von kleiner als 4% aufweisen.

[0013] Vorteilhaft sind erfindungsgemässe Schaumkörper die eine Schubbruchdehnung von mehr als 12 %, zweckmässig von mehr als 16% und bevorzugt von mehr als 50% aufweisen.

[0014] Zu den bekannten Nanopartikeln, die vorliegend insbesondere Anwendung finden, gehören die Carbon Nano Tubes und Nanoclays.

[0015] Die Carbon Nano Tubes sind auch als Kohlenstoffnanoröhrchen bekannt. Weitere äquivalente Begriffe für Kohlenstoffnanoröhrchen sind nanoskalige Kohlenstoffröhrchen oder die Kurzbezeichnung «CNT» für Carbon Nano Tubes und. Nachfolgend wird die in der Fachwelt gebräuchlichste Form, nämlich «CNT», weiterverwendet. Die CNT stellen Fullere-ne dar und sind Kohlenstoffmodifikationen mit geschlossener polyedrischer Struktur. Bekannte Anwendungsgebiete für CNT sind im Bereich der Halbleiter zu finden oder zur Verbesserung der mechanischer Eigenschaften von herkömmlichen Kunststoffen (www.de.wikipedia.org unter «Kohlenstoffnanoröhre»).

[0016] Als CNT können beispielsweise katalytisch, im Lichtbogen, mittels Laser oder durch Gaszersetzung erzeugte Materialien verwendet werden. Die CNT können einwandig oder mehrwandig, wie zweiwandig, sein. Die CNT können offene oder geschlossene Röhren sein. Die CNT können beispielsweise von 0,4 nm (Nanometer) bis 50 nm Durchmesser und eine Länge von 5 nm bis 50 000 nm aufweisen. Die CNT können auch schwammähnliche Gebilde, d.h. 2- oder 3-di-ensionale Gerüstkörper, aus gegenseitig vernetzten Kohlenstoffnanoröhrchen darstellen. Der Durchmesser der einzelnen Röhrchen bewegt sich dabei im oben angegebenen Bereich von z.B. 0,4 nm bis 50 nm. Die Ausdehnung der Schwammstruktur, d.h. die Seitenlängen eines Gerüstkörpers aus CNT, kann beispielhaft mit 10 nm bis 50 000 nm, vorteilhaft mit 1000 nm bis 50 000 nm in jeder der Dimensionen angegeben werden.

[0017] Der Werkstoff CNT liegt vorteilhaft in körniger Form oder in Form von Partikeln vor, wobei die Partikelgrösse von 0,5 µm bis 2000 µm, vorteilhaft von 1 µm bis 1000 µm, beträgt.

[0018] Bei den Nanoclays handelt es sich vorliegend beispielsweise um organisch interkalierte Schichtsilikate. Die Nanoclays sind insbesondere wasserquellbare natürliche oder synthetische Schichtsilikate. Bei der Quellung im Wasser lösen sich Schichtplättchen im Nano-Bereich ab, wodurch Netzwerke entstehen in die beispielsweise Polymere oder allgemein langkettige Ionen oder andere geladene Teilchen in die Zwischenschichten eindringen, interkalieren, können. Dabei entstehen interkalierte Nanoclays, die unter Einsatz weiterer Quellmittel exfoliert werden können. Die ursprüngliche Nahordnung in den Schichtsilikaten geht durch die Exfolierung verloren. Vollständig exfolierte Smectite, wie der Montmorillonit als Beispiel eines solchen Schichtsilikats, können Teilchengrössen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis von bis zu 1000 ausbilden, erhalten durch Schichten mit ca. 1 nm Durchmesser, ca. 100 nm Weite und 500-1000 nm Länge.

[0019] Damit die an sich hydrophoben Kunststoffe mit Nanoclays verarbeitbar werden, müssen die natürlichen oder synthetischen Schichtsilikate in der Regel organophil gemacht werden. Als ein für die organophile Modifizierung der Schichtsilikate geeignetes Verfahren kann z.B. ein Kationenaustausch angewendet werden. Der Kationenaustausch kann in der wässrigen Phase mit kationischen Tensiden auf der Basis von Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Tensiden durchgeführt werden. Es ein weiteres Verfahren ist als Säureaktivierung, z. B. mit Salzsäure, bekannt.

[0020] Zur Entfaltung ihrer Wirksamkeit kann es erforderlich sein, dass die Nanoclays im Polymer, in das sie eingebracht werden sollen, exfoliert werden. Auf diese Weise werden die Nanoclays gleichmässig in polymeren Werkstoffen verteilt und es erfolgt eine Präexfolierung bzw. die vollständige Delaminierung/Exfolierung nach Einarbeitung in das gewünschte Polymer.

[0021] Mit den Nanoclays, insbesondere aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial, die in einem trockenen Verfahren mit einem pre-exfolierenden Additiv oder einer Additivmischung Oberflächen beschichtet sein können, kann ein Masterbatch angefertigt, um dann in einem Produktionsprozess oder Verfahrensablauf eingesetzt zu werden.

[0022] Nanopartikel erden vorteilhaft funktionalisiert, damit beispielsweise eine Anbindung, wie eine kovalente Anbindung an eine Substanz, wie an ein Dianhydrid einer Tetracarbonsäure, insbesondere ein Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure, z.B. Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA), an Polyolefine, wie Polyethylen oder Polxpropylen, an Polycarbonate, an Polyester, an thermoplastische Polyester, wie thermoplastische Polyesterelastomere (TPEE), erfolgen kann. Mögliche funktionelle Gruppen an den Nanopartikeln sind beispielsweise Hydroxylgruppen und Epoxygruppen.

[0023] Die im Masterbatch enthaltenen Nanoclays weisen beispielsweise eine mittlere Teilchengrösse von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt von 0,1 bis 100 µm besonders bevorzugt von 1 bis 15 µm und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 µm auf. Um die angegebenen Teilchengrössen zu erreichen, können die Nanoclays teilweise oder vollständig gemahlen sein. Das Mahlen kann beispielsweise mittels Jet-Mühle, Kugelmühle, Schwingmühle, Walzenmühle, Schlagmühle, Schlagprallmühle, Reibmühle, Stiftmühle usw. erfolgen.

[0024] Die Schaumkörper aus Polyestern nach vorliegender Erfindung enthalten funktionelle Thermoplaste. Zu den geeigneten funktionellen Thermoplasten gehören beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, Polycarbonate oder thermoplastische Elastomere, wie TPEE (thermoplastische Poly Ester Elastomere). Die thermoplastischen Elastomere werden bevorzugt und sind vorteilhaft Polymer-Blends oder thermoplastische Copolyesterelastomere.

[0025] Beispielsweise enthalten erfindungsgemässe Schaumkörper funktionelle Thermoplaste in Mengen von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, zweckmässig sind Mengen von 0,5 bis 12 Gew.-%, und bevorzugt von 1,5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers.

[0026] Die bevorzugten thermoplastischen Elastomere bestehen aus oder enthalten Polymere oder eine Polymermischung (Blend), die bei Gebrauchstemperatur Eigenschaften aufweisen, die denen von vulkanisiertem Kautschuk ähnlich sind, die sich jedoch bei erhöhten Temperaturen wie ein thermoplastischer Kunststoff verarbeiten und aufarbeiten lassen. Die Polymer-Blends weisen eine Polymermatrix aus hartem Thermoplast mit darin eingelagerten Partikeln aus weichen vernetzten oder unvernetzten Elastomeren auf. Die thermoplastischen Copolyesterelastomere enthalten harte thermoplastische Sequenzen und weiche elastomere Sequenzen. Die thermoplastischen Copolyesterelastomere enthalten Polyesterblöcke, zweckmässig aus einem Diol, vorzugsweise aus 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol, und einer Dicarbonsäure, vorzugsweise Terephthalsäure, die mit Polyethern, die Hydroxyl-Endgruppen tragen, in einer Kondensationsreaktion verestert wurden.

[0027] Thermoplastische Elastomere (beispielsweise nach prEN ISO 18064) sind auch unter dem Kürzel TPE und den Untergruppen TPO (thermoplastische Olefinelastomere), TPS (thermoplastische Styrenelastomere), TPV (thermoplastische Kautschukvulkanisate), TPU (thermoplastische Urethanelastomere), TPA (thermoplastische Polyamidelastomere), TPC (thermoplastische Copolyesterelastomere) und TPZ (sonstige, nicht klassierte thermoplastische Elastomere) bekannt. Zu den TPE gehören Blockpolymere oder Segmentpolymere, wie beispielsweise thermoplastische Styrolblockpolymere, thermoplastische Copolyester, Polyetherester, thermoplastische Polyurethane oder Polyether-Polyamid-Blockcopolymere. Die TPE erhalten ihre elastomeren Eigenschaften entweder durch Copolymerisieren von harten und weichen Blöcken oder durch Blenden einer thermoplastischen Matrix. Im Falle von Propfcopolymerisation bilden die Hartsegmente sogenannte Domänen, die als physikalische Vernetzungsstellen fungieren. TPE sind wiederholt aufschmelz- und verarbeitbar. Die TPE, beschrieben als thermoplastische Copolyesterelastomere, resp. auch TPC genannt, sind unterteilt in die TPC-EE mit weichen Segmenten mit Ether- und Esterverknüpfungen und die TPC-ES/-ET mit weichen Polyestersegmenten, resp. Polyethersegmenten. Vorliegend sind die TPC-EE von besonderem Interesse.

[0028] Die thermoplastischen Copolyesterelastomere, resp. thermoplastischen Copolyester oder thermoplastischen Polyetherester, resp. elastomere Copolyetherester sind alternierend aus harten Polyestersegmenten und weichen Polyethersegmenten aufgebaut. Je nach Art und Länge der harten und weichen Segmente ist ein breiter Härtebereich einstellbar. Thermoplastische Copolyester sind Blockcopolymere bestehend einerseits aus amorphen Weichsegmenten aus Polyalkylenetherdiolen und/oder langkettigen aliphatischen Dicarbonsäureestern und andererseits aus Hartsegmenten aus kristallinem Polybutylenterephthalat. Die Herstellung der elastomeren Copolyetherester erfolgt in der Schmelze durch Umesterungsreaktionen zwischen einem Terephthalatester, einem Polyalkylenetherglycol (z.B. Polytetramethylenetherglycol, Polyethylenoxidglycol oder Polypropylenoxidglycol) und einem kurzkettigen Diol, beispielsweise 1,4-Butandiol oder 1,2-Ethandiol.

[0029] Beispielsweise enthalten erfindungsgemässe Schaumkörperfunktionelle Thermoplaste wie thermoplastische Elastomere, in Mengen von 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers. Zweckmässig sind Mengen an funktionellen Thermoplasten, wie thermoplastischen Elastomeren, von 0,5 bis 12 Gew.-%, und bevorzugt von 1,5 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers.

[0030] Um bei Polyestern das Molekulargewicht zu erhöhen, kann dem Polyester ein Modifizierungsmittel beigegeben werden. Das Modifizierungsmittel ist beispielsweise ein Dianhydrid einer organischen Tetracarbonsäure (Tetracarbonsäuredianhydrid). Bevorzugte Dianhydride sind die Dianhydride folgender Tetracarbonsäuren:

[0031] Benzol-1,2,4,5-Tetracarbonsäure (Pyromellitsäure), 3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure, 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-propan, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-ether, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-thioether, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfon, Tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarbonsäure, 2,2-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluorpropan, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-sulfoxid und Mischungen davon.

[0032] Das bevorzugte Dianhydrid ist das Pyromellitsäuredianhydrid (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid).

[0033] Zur Erzeugung von geschäumten Polyestern anwendbare Ausgangsmaterialien sind Polyester, wie thermoplastische Polyester, die durch Polykondensation von aromatischen Dicarbonsäuren mit Diolen erhältlich sind. Beispiele von aromatischen Säuren sind Terephthal- und Isophthalsäuren, Naphthalindicarbonsäuren und Diphenyletherdicarbonsäuren. Beispiele von Diolen sind Glykole wie Ethylenglykol, Tetraethylenglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-Butandiol und 1,2-Ethandiol.

[0034] Polyester aus oder enthaltend Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyethylenterephthalat-Copolymere enthaltend bis zu 20 % Einheiten Isophthalsäure, sind bevorzugt.

[0035] Ein besonders wichtiges Merkmal der als Ausgangsmaterial eingesetzten Polyester, die erfindungsgemäss modifiziert und zu den erfindungsgemässen Schaumkörpern geschäumt werden, ist die Grenzviskosität. Es war bis anhin nicht möglich, ausgehend von Polyestern mit einer Grenzviskosität von etwa 0,4 dl/g Schäume herzustellen. Nach vorliegender Erfindung können aus Ausgangsmaterialien, wie aus Polyestern mit einer Grenzviskosität bereits ab Werten von etwa 0,4 dl/g und darüber und insbesondere aus Polyestern mit einer Grenzviskosität von z.B. 0,6 bis 0,7 dl/g und darüber, zuverlässig Schäume mit den geforderten Eigenschaften gefertigt werden. Um tiefe Grenzviskositäten zu erhöhen, muss der Anteil an Modifizierungsmittel, insbesondere des Tetracarbonsäuredianhydrids, bezogen auf den eingesetzten Polyester,

entsprechend erhöht werden. Durch die Wahl der Konzentration des Modifizierungsmittels in der Vormischung und die Menge eingesetzter Vormischung bezüglich der Menge Polyester, lässt sich die Grenzviskosität des verarbeiteten Polyesters - und damit dessen Schäumbarkeit - leicht kontrollieren. Beispielsweise kann die Grenzviskosität von 0,6 bis 0,7 dl/g durch die Modifizierung auf über 1,0 oder auch 1,2 dl/g und darüber erhöht werden.

[0036] Vorliegende Erfindung betrifft auch Mittel zur Erzeugung von Schaumkörpern aus Polyestern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend Nanopartikel, funktionelle Thermoplaste und als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren. Die Mittel stellen eine Vormischung dar, enthaltend funktionelle Thermoplaste in Mengen von 12,5 bis 87,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, und Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels sowie Nanopartikel in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30%, bezogen auf das Gewicht des Mittels.

[0037] Bevorzugt sind Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper aus Polyestern, wobei das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend Nanopartikel, funktionelle Thermoplaste, wie thermoplastischen Elastomere oder thermoplastische Copolyesterelastomere, in Mengen von 10 bis 87,5 Gew.-% und Dianhydride einer Tetracarbonsäure in Mengen von 2,5 bis 30 Gew.-%, Nanopartikel in Mengen 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, sowie 0 bis 70%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Flammschutzmittel und/oder Polyester, zweckmässig ein Polyester der gleichen Qualität, wie ein zu modifizierender Ausgangspolyester.

[0038] Das Mittel, d.h. die Vormischung, kann vorgefertigt und fallweise zwischengelagert werden. Danach können, in den vorgesehenen Mengen, die Vormischung und die zu schäumenden Polyester zusammengemischt werden. Diese Mischung aus Vormischung und Polyestern kann weiter dem Schäumprozess zugeführt und zu den Schaumkörpern verarbeitet werden.

[0039] Vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern aus Polyestern hoher Homogenität und Schubbruchdehnung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und als Modifizierungsmittel Dianhydride einer Tetracarbonsäure sowie Nanopartikel.

[0040] Das Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, kann derart ausgeführt werden, dass ein Gemisch erzeugt wird, enthaltend Polyester, Nanopartikel aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, und wenigstens eine Vormischung und das Gemisch zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird. Die Vormischungen enthaltend insbesondere funktionelle Thermoplaste. Die eine Vormischung oder wenigstens eine der Vormischungen enthält ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren.

[0041] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, wobei dem Polyester Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, und eine Vormischung enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt werden.

[0042] Nach einem anderen Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern kann dem Polyester die Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste, Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen die im Schaumkörper zu 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers führen, und ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren beigemischt werden.

[0043] Nach einem weiteren möglichen Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, werden dem Polyester Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen die im Schaumkörper zu 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers führen, beigemischt. Der mit den Nanopartikeln vermischte Polyester kann mit einer Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren gemischt und danach zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt werden. Die Nanopartikel, können in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, im Schaumkörper enthalten sein.

[0044] In wieder anderer Weise kann das Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern derart ausgeführt werden, dass der Polyester mit zwei Vormischungen, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird. Einer ersten Vormischung sind die Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen die im Schaumkörper zu 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers führen, beigemischt. Der zweite Vormischung ist das Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren beigemischt.

[0045] In wieder anderer Weise kann das Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern so ausgeführt werden, dass dem Polyester Nanopartikel aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, zugemischt werden und dass dem Polyester eine erste Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und Nanopartikel aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, zugemischt werden, in Mengen, die im Schaumkörper zu 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers führen, enthält. Zudem wird dem Polyester zusätzlich eine zweite Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren, beigemischt.

[0046] Bei den vorgenannten Verfahren können der Polyester, die Nanopartikel als solche und/oder als Teil wenigstens einer Vormischung sowie die Vormischung oder die Vormischungen als Komponenten einem Reaktor oder Mischer, ins-

besondere einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschnellenextrudern oder aus einem Doppel- und einem Einschnellenextruder, zugeführt und darin vermischt werden.

[0047] Die genannten Vormischungen können als weitere Bestandteile, beispielsweise insgesamt 0 bis 70%, vorzugsweise 0,1 bis 70 Gew.-% und insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, beispielsweise Polyester, Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Füllstoffe und Flammschutzmittel enthalten. Die zu den weiteren Bestandteilen angeführten Polyester können von der gleichen Qualität, wie die Ausgangspolyester, z.B. mit einer Grenzviskosität ab etwa 0,4 dl/g und insbesondere Polyester mit einer Grenzviskosität von ca. 0,6 bis 0,7 dl/g und darüber, sein.

[0048] Die Bereitstellung der Vormischung kann durch Zuführen der Bestandteile in einen Mischer, beispielsweise einen Schneckenextruder, wie einen Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einen Mehrwellenextruder etc., und einer innigen Vermischung der Bestandteile über einen Zeitraum von 10 bis 120 Sekunden bei Temperaturen von 200 bis 260 °C erfolgen. Die Vormischung kann aus dem Mischer ausgebracht und in eine weiter verarbeitbare Form, z.B. granuliert, werden.

[0049] Zur Herstellung der Schaumkörper aus Polyestern erfolgt durch einen Misch- und Schäumprozess. Dazu wird beispielsweise ein Polyester mit einer Grenzviskosität von wenigstens 0,4 dl/g, vorgelegt und a) mit den Nanopartikeln sowie mit der Vormischung vermischt oder b) die mit Nanopartikeln versetzte Vormischung oder c) mit dem einem Teil der Nanopartikel und mit der Vormischung enthaltend den anderen Teil der Nanopartikel, versetzt und vermischt. Es können fallweise auch mehrere Vormischungen eingesetzt werden. Beispielsweise kann eine Vormischung, die neben dem funktionellen Thermoplasten, das Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren enthält und eine weitere Vormischung, die neben dem thermoplastischen Elastomer die gesamte vorgesehene Menge oder wenigstens einen Teil der vorgesehenen Menge an Nanopartikeln enthält, eingesetzt werden. Die Vormischung oder die Vormischungen können in Anteilen von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf den Polyester, eingesetzt werden. Vorteilhaft sind Anteile von 2,0 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf den Polyester.

[0050] Fallweise können zusätzlich zum Polyester und der Vormischung, resp. den Vormischungen, weitere Komponenten dem Misch- und Schäumprozess, zugeführt werden. Es sind dies die bereits erwähnten Stabilisatoren, Füllstoffe und Flammschutzmittel, die anstelle oder soweit nicht schon in der Vormischung enthalten, zugeführt werden können. Die Mengen weiterer Komponenten sind beispielsweise bis zu 15 Gew.-%, zweckmässig 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Polyester und Vormischung. Weitere Komponenten, beispielsweise zur Steuerung der Zellgrösse und der Zellverteilung im Schaum, können ebenfalls dem Misch- und Schäumprozess zugeführt werden. Es sind dies beispielsweise bis zu 5 Gew.-%, zweckmässig 0,1 bis 5 Gew.-%, (bezogen auf die Summe von Polyester und Vormischung) an Metallverbindungen der I. bis III. Gruppe im periodischen System, wie z.B. Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Magnesiummyrisat oder Natriumterephthalat und die weiteren geeigneten Verbindungen, wie z.B. Talkum oder Titandioxid.

[0051] Die Komponenten können einem Reaktor oder Mischer, beispielsweise einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschnellenextrudern oder aus, miteinander kombiniert, einem Doppel- und einem Einschnellenextruder zugeführt und vermischt werden. Die Verweilzeit der Komponenten im Reaktor oder Mischer kann beispielsweise von 8 bis 40 Minuten betragen. Die Temperatur während der Verweilzeit kann von 240 bis 320 °C betragen.

[0052] Dem Reaktor oder Mischer, z.B. den genannten Extrudern, wird auch das Treibmittel zum Aufschäumen zugeführt. Geeignete Treibmittel sind beispielsweise leicht verdampfbare Flüssigkeiten, thermisch zersetzende Stoffe, die Gase freisetzen oder Inertgase sowie Mischungen oder Kombinationen genannter Mittel. Zu den leicht verdampfbaren Flüssigkeiten gehören gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Beispiele sind Butan, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Ethanol, Aceton und HFC 152a. Als inertes Gas kann CO₂ und Stickstoff genannt werden. Das Treibmittel wird in der Regel nach dem Zuführungsbereich die Komponenten in den Extruder eingespeist.

[0053] An der formgebenden Auslassöffnung des Extruders entsteht kontinuierlich der Schaumkörper aus im wesentlichen weitestgehend geschlossenzelligem Schaum, der beispielsweise einen runden, gerundeten, rechteckigen oder polygonalen Querschnitt aufweisen kann. Der Schaumkörper kann danach soweit gefordert, nach Massgabe des Einsatzes, verformt, geschnitten und/oder gefügt werden. Werden Schaumkörper erzeugt, so können die Schaumkörper nebeneinander und/oder übereinander gestapelt werden und unter gegenseitiger trennfester Verbindung, wie gegenseitiges verkleben oder insbesondere verschweissen, zu Schaumstoffblöcken, insbesondere homogenen Schaumstoffblöcken, verarbeitet werden. Die Schaumkörper können plattenförmig sein und gestapelt werden. Die sich berührenden Flächen können vollflächig miteinander verbunden, wie verschweisst, werden. Dadurch entstehen Schaumstoffblöcke mit Schweissnähten, die in Extrusionsrichtung laufen. Es können, insbesondere quer zur Extrusionsrichtung, resp. quer zu den Schweissnähten, vom Schaumstoffblock einzelne Schaumstoffplatten abgetrennt werden.

[0054] Die Komponenten können einem Reaktor oder Mischer, beispielsweise einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschnellenextrudern oder aus, miteinander kombiniert, einem Doppel- und einem Einschnellenextruder zugeführt und vermischt werden. Am Anschluss an den Extruder können die gemischten Komponenten in den Hohlraum eines ein- oder mehrteiligen Formwerkzeuges eingeführt und im Hohlraum aufgeschäumt werden. In anderer Weise können die gemischten Komponenten in

Strängen die Auslassöffnung des Extruders, z.B. durch eine Düse oder Düsenplatte mit Bohrungen, verlassen, aufschäumen und der Schaum zu Granulaten, z.B. durch Unterwassergranulierung, verarbeitet werden.

[0055] Der erfindungsgemässe Schaumkörper weist die vorteilhaften Merkmale, wie weitgehende Sortenreinheit bezüglich der Polymere sowie regelmässige geschlossenzellige Poren.

[0056] Das Verfahren nach der Erfindung zeichnet sich beispielsweise auch dadurch aus, dass beim Extrudieren keine Gel-Bildung stattfindet. Die Vormischung ist vollständig mit dem Polyester mischbar und es bildet sich keine zweite unerwünschte Phase. Die Vormischung lässt sich in an sich bekannten Vorrichtungen, den sog. Compoundiervorrichtungen, herstellen, wobei der Prozess leicht beherrschbar ist. Die Eigenschaften des entstehenden Schaumkörpers lassen sich auch durch die Wahl des thermoplastischen Copolyesterelastomeren (TPC) und der darin enthaltenen weichen Elastomeren und harten thermoplastischen Sequenzen auf einfache Weise steuern.

Patentansprüche

1. Schaumkörper enthaltend thermoplastische Polyester, mit hoher Homogenität und Schubbruchdehnung sowie niedriger Offenzelligkeit, enthaltend funktionelle Thermoplaste und als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaumkörper Nanopartikel, ausgewählt aus der Reihe der Carbon Nano Tubes und Nanoclays, enthält.
2. Schaumkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthalten sind.
3. Schaumkörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Nanopartikel Carbon Nano Tubes in Mengen von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, darin enthalten sind.
4. Schaumkörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Nanopartikel Nanoclays in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, darin enthalten sind.
5. Schaumkörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterschaum eine Offenzelligkeit von kleiner als 8% und insbesondere von kleiner als 4% aufweist.
6. Schaumkörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyesterschaum eine Schubbruchdehnung von mehr als 12 %, zweckmässig von mehr als 16 % und bevorzugt von mehr als 50 % aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, wobei ein Polyester mit wenigstens einer Vormischung, eine davon enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird, dadurch gekennzeichnet, dass Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, beigemischt werden.
8. Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern nach Anspruch 7, wobei ein Polyester mit der Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Vormischung Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, und ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren beigemischt werden.
9. Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung nach Anspruch 7, wobei ein Polyester mit einer Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polyester Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, beigemischt werden und die Vormischung ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren enthält.
10. Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung nach Anspruch 7, wobei ein Polyester mit zwei Vormischungen, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vermischt und zu einem Schaumkörper, aufgeschäumt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der einen Vormischung Nanopartikel, aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, in Mengen von insgesamt 0,1 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, beigemischt werden und der zweiten Vormischung ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren beigemischt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von polyesterhaltigen Schaumkörpern nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polyester Nanopartikel aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, eine erste Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und Nanopartikel aus der Reihe der Carbon Nano Tubes oder Nanoclays, so dass der Schaumkörper Nanopartikel in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schaumkörpers, enthält, und eine zweite Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste und ein Modifizierungsmittel aus Dianhydriden von Tetracarbonsäuren, beigemischt werden.

12. Verfahren zur Herstellung von Schaumkörpern nach Anspruch 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester mit der Vormischung oder den Vormischungen und die Nanopartikel als Komponenten einem Reaktor oder Mischer, insbesondere einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder einem Mehrwellenextruder oder einer Tandemanlage aus zwei miteinander kombinierten Einschneckenextrudern oder aus einem Doppel- und einem Einschneckenextruder, zugeführt und darin vermischt werden.
13. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörpern enthaltend Polyester, mit hoher Homogenität, niedriger Offenzelligkeit und hoher Schubbruchdehnung, enthaltend als Modifizierungsmittel Dianhydride von Tetracarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vorzugsweise thermoplastische Copolyesterelastomere, in Mengen von 10,0 bis 87,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 2,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, und Nanopartikel, insbesondere Carbon Nano Tubes oder Nanoclays in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, darstellt.
14. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend thermoplastische Copolyesterelastomere in Mengen von 12,5 bis 87,5 Gew.-%, zweckmässig von 20 bis 80 Gew.-%, Dianhydride von Tetracarbonsäuren in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, und Nanopartikel, insbesondere Carbon Nano Tubes oder Nanoclays in Mengen von 20 bis 30%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, enthält.
15. Mittel zur Erzeugung von Schaumkörper gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel eine Vormischung darstellt, enthaltend funktionelle Thermoplaste, vorzugsweise thermoplastischen Elastomere oder thermoplastische Copolyesterelastomere, in Mengen von 10 bis 87,5 Gew.-% und Dianhydride einer Tetracarbonsäure in Mengen von 2,5 bis 30 Gew.-%, Nanopartikel in Mengen 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mittels, sowie 0 bis 70%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Mittels, wenigstens einer der Zusätze ausgewählt aus Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Flammschutzmittel und/oder Polyester, zweckmässig ein Polyester der gleichen Qualität, wie ein zu modifizierender Ausgangspolyester.