

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-149882

(P2009-149882A)

(43) 公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J 9/12 (2006.01)</b>	CO8J 9/12 CEZ	4FO74
<b>CO8L 67/02 (2006.01)</b>	CO8L 67/02	4J002
<b>CO8L 69/00 (2006.01)</b>	CO8L 69/00	
<b>CO8K 5/00 (2006.01)</b>	CO8K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-310213 (P2008-310213)	(71) 出願人	508358689
(22) 出願日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		アルマツェル・エンテルプリーゼ・ゲーエムペーハー
(31) 優先権主張番号	07024645.9		Armacell Enterprise GmbH
(32) 優先日	平成19年12月19日 (2007.12.19)		ドイツ連邦共和国, 48153・ミュンスター, ロベルト・ボッシュシュトラーセ・10
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100084308
			弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	ジェ・リ
			スイス国, 4800・ゾーフィンゲン, ローゼンガルテンシュトラーセ・17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性気泡材料用のポリマーブレンド物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐高温性、剛性であるが可撓性且つ低密度の発泡気泡材料の提供。

【解決手段】 高粘度ポリエチレンテレフタレート(固有粘度 = 1.0 ~ 1.9 dl/g) 約80 ~ 約98重量%と、4000 g/molより大きい平均分子量を有するポリカーボネート約2 ~ 約20重量%、好ましくは約5重量%、から成るポリエステルブレンド物から成る、耐高温性、剛性であるが可撓性且つ低密度の発泡気泡材料。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

物理的吹込み剤を適用した、

a) 高粘度 P E T (固有粘度 = 1 . 0 ~ 1 . 9 d l / g ) 約 8 0 ~ 約 9 8 重量 %

b) 4 0 0 0 g / m o l より大きい平均分子量を有する P C 約 2 から約 2 0 重量 % まで、好ましくは約 5 重量 % まで

から成る P E T / P C ブレンド物から構成され、押出シート又はボードの形態にあり、且つ密度が 2 0 0 k g / m <sup>3</sup> 未満そして熱伝導率が 0 . 0 2 8 ~ 0 . 0 3 8 W / m . K の範囲にある、耐高温性、剛性であるが可撓性且つ低密度の発泡気泡材料。

## 【請求項 2】

P C 含量が 4 0 重量 % までの P E T / P C ブレンド物を含む発泡材料であって、P E T が固有粘度 1 . 0 ~ 1 . 9 d l / g を有しそして P C が 4 0 0 0 g / m o l より大きい平均分子量を有することを特徴とする、発泡材料。

## 【請求項 3】

ポリエステル又はポリエステル / P C ブレンド物を、1 分子当たり 2 個若しくはそれ以上の酸無水物又はエポキシ基を有する化合物のような鎖延長剤又はグラフト剤の助けにより発泡させることにより得られる反応性押し発泡材料であって、該ポリエステルが 0 . 2 ~ 1 . 5 d l / g の固有粘度を有し、そして該 P C の平均分子量が 4 0 0 0 g / m o l より大きい、反応性押し発泡材料。

## 【請求項 4】

請求項 1、2 又は 3 の発泡材料から得られた気泡物品。

## 【請求項 5】

4 0 ~ 2 0 0 k g / m <sup>3</sup> の密度を有する、請求項 1、2 又は 3 の発泡材料。

## 【請求項 6】

圧縮強度が 1 . 3 M P a より大きいことを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 の発泡材料。

## 【請求項 7】

剪断強度が 0 . 8 0 M P a より大きいことを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 の発泡材料。

## 【請求項 8】

剪断破断点伸びが 3 . 5 ~ 3 0 % であることを特徴とする、請求項 1、2 又は 3 の発泡材料。

## 【請求項 9】

先行請求項のいずれかの発泡体を製造するための、下記のステップを含む押し法：

a . ポリマー及び添加剤を押し機に供給しそして溶融物系を溶融する、

b . 押し機中の溶融ポリマー系に吹き込み剤を注入しそして該系と混合する、

c . 熱交換機、次いで静的ミキサーを通して冷却しそして均質化する、

d . 溶融混合物をストランドダイ又はフラットダイを通して押し出す、

e . 押し出物を、形状及び寸法が固定された又は調節可能であるキャリブレーションの助けにより造形する、

f . キャリブレーション後、該押し出物を空気冷却する。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリマーブレンド物を加工することにより得た発泡した熱可塑性気泡製品を記載する。かかる発泡材料は、純粋なホモポリマー又はコポリマー樹脂から成る気泡材料よりもずっと良好な機械的性質を示す。

## 【背景技術】

## 【0002】

低密度 P E T 発泡製品を製造するための発泡工程は現在、主としてタンデム押しライン

10

20

30

40

50

(主要押出機として比較的小さいスクリュウ直径を有する二軸スクリュウ押出機と、冷却押出機としてずっと大きいスクリュウ直径を有する単一押出機から成る)又は二軸スクリュウ押出機を使用し、そして物理的吹き込み剤(CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、HFCs等)及び核生成剤(例えばタルク)をPET純粋樹脂に添加することにより実現される。かかる工程には種々の造形工具が使用できる。PET原料が高粘度であるのかかわらず(固有粘度が殆ど1.2 dl/gより高い)、一方では機械的性質が満足でない。この方法で製造しそして市場で入手可能なPET発泡体の圧縮強度は、例えば密度100~110 kg/m<sup>3</sup>及び150~160 kg/m<sup>3</sup>で押出方向に測定してそれぞれ1.3 MPa及び2.0 MPa以下である。他方、剪断破断点伸びは、密度100~110 kg/m<sup>3</sup>及び150~160 kg/m<sup>3</sup>についてのそれぞれの圧縮強度1.3 MPa及び2.0 MPaにおいて、2.5%以下である。建設、ヨット構築又は風力タービン製造のような多くの適用で、低密度PET発泡体の高い機械的値は末端使用においてより良い性能、より良い安全な適用及びより長い寿命を保証する。しかしながら、より多くの市場がより強靱な発泡体を探求することができる。他方で、低密度(200 kg/m<sup>3</sup>以下)のPET発泡体で微細且つ均質な気泡構造を実現するのは更に難しい。低密度PET発泡体は、良好な熱絶縁を与えるので、非常にしばしば絶縁用途に必要とされる。

#### 【0003】

製品性質が比較的劣ることと気泡構造が劣ることの主な理由は、加工中の熱又は熱酸化劣化に対するPETの感度である。この劣化は最終発泡製品のMW及び性質を更に低減させる。高分子量PET樹脂は、押出ラインにおいて高い剪断応力に寄与する高剪断力のため、工程で劣化する。他方、不満足な機械的値がPET発泡製品の中央の大きい気泡により、部分的に引き起こされる。過去に発行された全ての特許文献1-10又は非特許文献1において、上述よりも良い機械的性質を特徴とする大きいサイズの発泡PET押出物(厚さ40 mmより大、幅100 mmより大)は、今まで、レシピ中の純粋なポリマーを加工しても又は前に記載した標準的押出工程によっても製造できない。低密度PET発泡体(密度が200 kg/m<sup>3</sup>より低い)の押出製造は容易な工程でなく、特に工業的製造の規模では容易でない。

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

#### 【0004】

- 【特許文献1】US 4,462,947 A 1
- 【特許文献2】US 4,466,933 A 1
- 【特許文献3】US 5,000,991 A 1
- 【特許文献4】EP 0372846 A 2
- 【特許文献5】US 5,229,432 A 1
- 【特許文献6】US 5,422,381
- 【特許文献7】EP 868 304 405 S
- 【特許文献8】EP 0866089 B 1
- 【特許文献9】US 5,681,865 A 1
- 【特許文献10】US 6,254,977 B 1

##### 【非特許文献】

#### 【0005】

- 【非特許文献1】Lee S.-T., Foam Extrusion-Principle and Practice, Technomic Publishing C., Inc.(2000)
- 【非特許文献2】Ultracki L. A., Commercial Polymer Blends, Chapman & Hall (1998)
- 【非特許文献3】Gendon R., Thermoplastic Foam Processing-Principle and Development, CRC Press (2005)
- 【非特許文献4】Ma D.Z., et al., Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-a polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blend, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed. 37, 2960 (1999)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の全体的目的は、該PET発泡製品の機械的値を、PET樹脂をブレンドしそして押出ラインを変更することにより増加させることである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

ポリエステル樹脂を発泡押出して低密度剛性気泡構造体を製造するのは、費用効率の高い方法である。物理的吹き込み剤を適用して製造した低密度気泡ポリエステル材料は軽コア材料の多くの特質、特に靱性、剛性、耐高温性、寸法安定性及びリサイクル性、を示す。

10

## 【0008】

材料の性能を改良するための最も費用効率のよい経路の一つは、純粋なポリマーの代わりにポリマーブレンド物を使用することである。ポリマーのブレンドは一つのポリマーの性質を、第2の熱可塑性材料を添加することにより変更するために適用される。ポリマーブレンド物は、2種又はそれ以上のポリマーの混合物と定義される。非特許文献2、3によると、用語“ポリマーブレンド物”は少なくとも2重量%の第2のポリマーを含む系に限定される。この量より少ないと、第2の相は添加剤と考えられる。通常、ポリマーのブレンドは所定の主要材料の特定の弱点を補うことで動機付けられる。緻密材料としてのPET/PCのブレンド物はより良い耐熱性を有することが報告された（非特許文献4）。

20

## 【0009】

本発明において、ホモ-及びコポリエステルPETをPC（1～20重量%）とブレンドした。該PET/PCブレンド物を二軸スクリュウ押出機に供給し、そしてCO<sub>2</sub>又は可燃性ガス及び核生成剤と混合して発泡させて、低密度PET発泡ボード（<200kg/m<sup>3</sup>、ISO845に従って測定）にした。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明で、PCをPET樹脂に添加すると、まず押出機中の熔融圧力を増加させることが見いだされた。これはガス溶解性及び拡散を積極的に変更し得る。更に、熔融強度が改良され、そして核生成及び成長メカニズムのより良い制御が達成される。PET/PCブレンド物の発泡構造体は、原料としてのPET純粋樹脂と比較して、より良好な歪み硬化効果及び閉/開気泡容量の制御が改良されたことにより、ずっと均一である。PET/PCブレンド物の加工の最も重要な結果は、驚くべきことに、剛性における劇的増加に見られる（=100～110kg/m<sup>3</sup>及び150～160kg/m<sup>3</sup>において、それぞれ圧縮強度>1.55MPa及び2.2MPa、押出し後、ISO844に従って測定）。更に、可撓性を2.5%未満から3.5%超（ISO1922に従う剪断破断点伸び）に改良することができる。かかる発泡製品（発泡密度=100～200kg/m<sup>3</sup>）の熱伝導性は、PET発泡サンプルの25での測定に基づき（DIN EN 1266に従う）、0.028～0.038W/m・Kの範囲であった。

30

## 【0011】

押出機での熔融圧力及び歪み硬化の増加もまた、ガス充填PET/PCブレンド物の反応性押出しを実施すると、検出することができる。この場合、PETは殆どが低粘度樹脂であり（粉碎再生材料又はボトル等級PET、両方ともASTM4603に従って操作して、固有粘度0.8dl/g）、そして同じPC等級を加工する。従って、反応性押出しにより発泡されたPET/PCブレンド物系の発泡製品は、純粋なPET樹脂の発泡製品よりも有利である。

40

## 【0012】

断面での熔融温度は押出機の出口において均一ではないことは良く知られている。動的ミキサー又は静的ミキサーとしての冷却押出機は通常、断面での熔融物の均一な温度プロファイルを補うために使用される。さらなる研究で、二軸スクリュウ押出機、熱交換器とし

50

ての溶融物冷却器、及び静的ミキサーの一群は、前に述べた装置よりもずっと均一な溶融物系を与える。大きい気泡を減少させることができ、そして機械的性質（例えば圧縮強度及び剪断強度）をさらに改良することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

前に記載した全ての工程で、物理的吹き込み剤を発泡に使用することができ（しばしば“ガス”と言う）、そしてそれは典型的には二酸化炭素（ $CO_2$ ）、窒素（ $N_2$ ）、アルコール、ケトン、メチルホルムアミド、ヒドロフルオロカーボン（例えばHFC-152a又はHFC-134a）又は炭化水素（例えばn-ヘキサン、イソペンタン、シクロペンタン及びn-ヘプタン）、又は上記ガスのガス混合物である。核生成剤は一般にタルクであるが、別の核生成剤タイプも同様に使用できる。

10

【0014】

核生成剤及び吹き込み剤の外に、難燃剤、例えばハロゲン化、炭形成性(charforming)又は水放出性(リン含有のような)化合物、及びUV安定剤をレシピに使用することができる。

【実施例】

【0015】

PET/PC発泡押出しの例

下記の例は本発明を例示するために記載したもので、限定するためのものではない。

【比較例1】

20

この例で用いた押出機はBC180、即ち、 $D_{max} = 180$  mm、長さ = 28 Dを有するBC発泡体の同時回転式二軸スクリュウ押出機であった。該二軸スクリュウ押出機には静的ミキサーと、ブロックアダプター及び多孔(multhole)プレートから成る押出し造形用具とが取り付けられていた。ポリエチレンテレフタレート(PET)、即ち、固有粘度 = 1.25 dl/g (ASTM 4603による)を有するMGのPETホモポリマーCobitech 0、500 kg/hを押出機に供給し、核生成剤としてのタルク及び物理的吹き込み剤としての $CO_2$ 又は可燃性ガス(FG)の助けにより発泡させて、PETボードとした。溶融物系をSulzerミキサーを通して流し、ここで溶融物系を均質化しそして約240の温度に冷却した。押出機のRMPを14(1/min.)に設定し、PETの処理量は500 kg/hであった。発泡した押出物を口径測定器(calibrator)を通して引っ張り速度1.5 - 2.0 m/min.で引っ張った。

30

【0016】

押出しパラメータを下記に掲げる。

工程パラメータ

【0017】

【表1】

パラメータ	試行1	試行2
PET流速(kg/h)	500	500
核生成剤百分率(%)	0.2-1.0	0.2-1.0
ガスの種類	$CO_2$	可燃性ガス
ガス含量(重量%)	0.5-0.8	1.5-1.7
溶融温度 $T_m$ ( $^{\circ}C$ )	240	237
溶融圧力 $P_d$ (バール)	45	48
RPM(1/min)	14	14
引っ張り速度(m/min)	2.0	2.0

40

【0018】

50

溶融温度及び圧力をブロックアダプターにおいて測定した。

【 0 0 1 9 】

発泡製品を製造することができたが、多くの大きい気泡（1mmより大）がボード（630mm×45mm）の真ん中にあった。圧縮強度を、発泡押しサンプルの押し方向に測定した。剪断試験を、押し方向に垂直なサンプル表面を剪断することにより行った。発泡PETボードの機械的性質を表2に示す。

PET発泡体の性質

【 0 0 2 0 】

【表2】

パラメータ	試行1	試行2
PET発泡体密度(kg/m <sup>3</sup> )	156	114
気泡構造	大きい気泡が見える	大きい気泡が見える
圧縮強度(MPa)	1.24	0.73
剪断強度(MPa)	1.0	0.55

10

【 0 0 2 1 】

[ 比較例 2 ]

比較例1の発泡体押しを、固有粘度 = 1.25 dl / g (ASTM 4603による) を有するMGのPETコポリマーCobitech 2を加工した点で相違させて、繰り返した。工程パラメータもまた少し異なった。

工程パラメータ

【 0 0 2 2 】

【表3】

パラメータ	試行1	試行2
PET処理量(kg/h)	400	430
核生成剤百分率(%)	0.2-0.7	0.2-1.2
吹き込み剤の種類	CO <sub>2</sub>	可燃性ガス
ガス含量(重量%)	0.5-0.9	1.5-1.8
溶融温度Tm(°C)	239	240
溶融圧力Pd(バー)	60	60
RPM(1/min)	12	12
引っ張り速度(m/min)	2.8	3.8

30

【 0 0 2 3 】

引っ張り速度が速いため、PET発泡ボードの厚さは押し後、30mm未満である。PET発泡ボードの剛性はPET Cobitech 0から製造した発泡体と同様である。

PET発泡体の性質

【 0 0 2 4 】

40

【表 4】

パラメータ	試行 1	試行 2
PET発砲体密度 (kg/m <sup>3</sup> )	147	112
気泡構造	大きい気泡が見える	大きい気泡が見える
圧縮強度 (MPa)	1.37	0.71

## 【 0 0 2 5 】

## [ 実施例 1 ]

比較例 1 の発砲体押出しを、PC (PC Calibre (商標) 603-3、ダウケミカル：分岐ポリカーボネート樹脂で、UV安定化パッケージを備えている) をホモポリマー PET Cobitech 0 に加えた点で相違させて、繰り返した。同じ可燃性ガスを、低密度発砲体用の物理的吹き込み剤として使用した。PET/PCブレンド物を二軸スクリー推し機に供給した。PET/PCブレンド物中の 2.7 ~ 6.0 重量% の PC は、押出機械中の圧力を約 80 パールだけ増加させた。押出ライン中の熔融圧力を低下させそしてブロックアダプター中の熔融物の圧力を 65 パールに維持するために、合計処理量を 380 kg/h に低下させなければならなかった。

10

## 【 0 0 2 6 】

PET/PC ポリマーブレンド物を加工することにより、気泡成長は、押出し物の膨張がより大きいかかわらず、より良く制御された。発砲体押出しボードは 630 mm x 55 mm の寸法を示した。気泡構造はより均一で、大きい気泡は劇的に減少した。発砲 PET/PC ボードの性質を以下のように増大させることができた：

20

PET/PC 発砲体の性質

## 【 0 0 2 7 】

【表 5】

パラメータ	値
PET発砲体密度 (kg/m <sup>3</sup> )	110
気泡構造	更に均一
圧縮強度 (MPa)	>1.55
剪断強度 (MPa)	0.85
剪断破断点伸び	>3.5%
25°Cでの熱伝導率 (W/m.K)	0.030

30

## 【 0 0 2 8 】

## [ 実施例 2 ]

50 kg/h の MG のホモポリマー PET Cobitech 0 を上記等級の PC 2.5 ~ 6.0 重量% と混合し、そして二軸スクリー同時回転推し機 LMP 90 に供給し、次いで多孔プレートに供給した。該 LMP は、熱交換セクションと静的ミキサーを含む冷却/混合装置に連結された。スクリーの直径は 90 mm、そして長さ/直径の比は 30 D であった。CO<sub>2</sub> ガスを吹き込み剤として使用し、そして核生成剤として作用するタルク 0.4 ~ 0.8 重量% を使用した。

40

## 【 0 0 2 9 】

純粋な PET 樹脂 Cobitech 0 と比較して、PET/PCブレンド物の熔融圧力は高く、そして独立気泡を有する密度 150 kg/m<sup>3</sup> の発砲材料が得られた。気泡構造は再び改良することができた。圧縮強度 2.4 MPa が発砲 PET/PC サンプルに押出し方向に測定できた。

50

## 【 0 0 3 0 】

## [ 実施例 3 ]

実施例 2 の押出ラインで反応性押出しを、今度は S u l z e r ミキサーを使用した点で相違させて、実施した。この試行で、同じ等級の P C を第 2 成分として用いて、及び用いずに、しかし C l a r i a n t , C E S A 鎖延長剤 N C A 0 0 2 5 5 3 1 のエポキシ系鎖延長剤の助けにより、5 5 k g / h の P E T C o b i t e c h 0 を加工した。該鎖延長剤は押出し工程中、ポリエステル溶融物の固有粘度を安定化するか或いは増加させさえする状態にある。押出された発泡ボードは 5 0 m m を越える厚さを示した。

## 【 0 0 3 1 】

レシピ、工程パラメータ及び工程挙動を下記の表に要約する：

10

工程パラメータ及び工程挙動

## 【 0 0 3 2 】

## 【表 6】

パラメータ	PET 純粋樹脂	PET/PC ブレンド物
PET 樹脂	Cobitech 0	Cobitech 0
PC 含量 (重量%)	0	2.0
核生成剤としてのタルク (重量%)	0.2-0.5	0.2-0.5
鎖延長剤 (重量%)	0.5	0.5
吹き込み剤としての CO <sub>2</sub> (重量%)	0.73	0.73
発砲体密度 (kg/m <sup>3</sup> )	154	147
押出機出口での溶融圧力 (パール)	113	180
ダイでの溶融圧力 (パール)	43	67

20

## 【 0 0 3 3 】

表 7 に示されるように、P E T / P C ブレンド物を二軸スクリーウ押出機で加工した場合、押出機出口と多孔ダイとで溶融圧力に大きい相違があった。レシピ中への P C の添加による圧力増加は溶融強度の改良とより良く制御された気泡成長を示す。P E T / P C ブレンド物をこの反応性発泡体押出しに用いて、更に均一な発泡、より良い発泡性及びより良い靱性 / 剛性が期待できるであろう。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 ホルスト・グレーテル

ドイツ連邦共和国, 4 8 1 5 5・ミュンスター, アン・デア・コンラートキルヒェ・2・アー

(72)発明者 ミカ・メラ

フィンランド国, 0 2 8 8 0・ヴェッコラ, パロヤルヴェン・メトサティエ・1 4・ベー

Fターム(参考) 4F074 AA66 AA70 AB01 AB05 BA32 BA35 BC12 CA22 DA02 DA07

DA08 DA42

4J002 CF061 CG002 EL026 EL136 FD146 GL00

## 【 外国語明細書 】

**Polymer blend for thermoplastic cellular materials**

The current invention describes foamed thermoplastic cellular products obtained by processing a polymer blend. Such foamed materials exhibit much better mechanical properties than cellular one comprised of pure homo- or copolymer resin.

The foaming processes to produce low-density PET foam products are currently mainly realized by using a tandem extrusion line (consisting of a twinscrew extruder with relatively small screw diameters as primary extruder and a single extruder with much bigger screw diameters as cooling extruder) or a twinscrew extruder and by adding physical blowing agent (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or HFCs etc.) and nucleation agent (Talc for instance) into PET pure resin. Different shaping tooling can be used in such processes. Despite the high-viscosity of PET raw material (I.V. mostly more than 1.2 dl/g), the mechanical properties are not satisfactory on one hand: The compression strengths of PET foams produced this way and available on market are for example not higher than 1.3 and 2.0 MPa at density of 100-110 and 150-160 kg/m<sup>3</sup> respectively, measured in the extrusion direction. The shear elongation at break on the other hand is not bigger than 2.5% at a compression strengths 1.3 and 2.0 MPa for density of 100-110 and 150-160 kg/m<sup>3</sup> respectively. In many applications such as construction, yacht building or wind turbine manufacturing, higher mechanical values of low-density PET foam guarantee a better performance at end use, more secure application and longer lifetime. However, more markets could be explored with tougher foams. On the other hand, a fine and homogeneous cell structure is more difficult to realize at a PET foam with low density (lower than 200 kg/m<sup>3</sup>). Low density PET foam is needed very often for insulation applications, as it provides a better thermal insulation.

The main reason for the relatively poor product properties and poor cell structure is the sensitivity of PET to thermal or thermooxidative degradation during the processing. This degradation leads to further reduction in MW and the properties of final foamed products. The high-molecular PET resin is degraded at the process because of high shearing, which contributes to higher shear stress in the extrusion line. On the other hand, the unsatisfactory mechanical values are caused partially by bigger cells in center of a PET foam product. In the all patents [1-10] or reports [11] published in the past, big size foamed PET extrudates (thickness bigger than 40mm and width more than 100mm) which feature better mechanical properties than mentioned above can not be produced by processing a pure polymer in the recipe or by a standard extrusion process described before up to date. An extrusion production of low density PET foam (density below 200 kg/m<sup>3</sup>) is not an easy process, particularly at a scale of industrial production.

The overall objective of this invention is to increase the mechanical values of the said PET foam products by blending PET resins and modifying the extrusion line.

Foam extrusion of polyester resins to produce low-density rigid cellular structures is a cost-effective method. The low-density cellular polyester materials made by applying physical blowing agent show

many attributes of light core materials: particularly toughness, rigidity, high-temperature resistance, dimensional stability and recyclability.

One of the most cost-effective pathways to improve material performance is to use polymer blends instead of virgin polymer. The polymer blending is applied to modify the properties of one polymer by adding a second thermoplastic material. A polymer blend is defined as a mixture of two or more polymers. According to [12, 13], the term "polymer blend" is restricted to systems comprising at least 2 wt% of the second polymer. Below this level, the second phase is considered to be an additive. Usually, blending polymers is motivated to compensate for a specific weakness of a given primary material. Blend of PET/PC as compact material has been reported to have a better heat resistance [14].

In the current invention, homo- and copolyester PET were blended with PC (1-20 wt%). The PET/PC blend was fed into twinscrew extruders and mixed with CO<sub>2</sub> or a flammable gas and nucleate to be foamed to low-density PET foam boards ( $\rho < 200 \text{ kg/m}^3$ , measured according to ISO 845). It has been found in this invention that adding PC into PET resin increases the melt pressure in extruder first of all. This might modify positively the gas solubility and diffusion. Furthermore, the melt strength is improved and a better control of the nucleation and growth mechanisms is achieved. The foam structure of the PET/PC blend is much more homogenous due to a better strain hardening effect and an improved control of closed/open cell content in comparison with PET pure resin as raw material. The most important results of processing the PET/PC blend was surprisingly seen in the dramatic increase in rigidity (the compression strength  $> 1.55$  and  $2.2 \text{ MPA}$  at  $\rho = 100-110$  and  $150-160 \text{ kg/m}^3$  respectively, measured after extrusion according to ISO 844). In addition, the flexibility can be improved from below 2.5% to more than 3.5% (shear elongation at break according to ISO 1922). The thermal conductivity of such foamed products (foam density =  $100-200 \text{ kg/m}^3$ ) was within the range of  $0.028-0.038 \text{ W/m.K}$  based on measurement of PET foam samples at  $25^\circ\text{C}$  (according to DIN EN 12667).

Increase in melt pressure in extruder and strain hardening can also be detected if practicing a reactive extrusion of the gas-charged PET/PC blend. In this case, PET is mostly a low-viscous resin (PET regrinds or bottle grade both with I.V.  $\leq 0.8 \text{ dl/g}$ , operating according to ASTM 4603) and the same PC grade is processed. The foam product of a PET/PC blend system which is foamed by reactive extrusion is therefore more advantageous than one of pure PET resin.

It is well-known that melt temperature over cross-section is not homogenous at the extruder exit. A cooling extruder as a dynamic mixer or a static mixer is normally used to compensate for a uniform temperature profile of melt over the cross-section. In a further study, a constellation of twinscrew extruder, melt cooler as heat exchanger and static mixer provides a much more homogenous melt system than the equipment mentioned before. Macro cells can be reduced and the mechanical properties (compression and shear strength e.g.) further improved.

In all of above described processes, a physical blowing agent may be used for foaming (often referred to as "gas") and is typically carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), Nitrogen (N<sub>2</sub>), alcohol, ketons, methylformamide,

hydrofluorocarbon (for example HFC-152a or HFC-134a) or a hydrocarbon (such as n-hexane, isopentane, cyclopentane and n-heptane), or a gas mixture of above gases. The nucleate is generally talc, but alternative nucleate types can be used as well.

Beside nucleation and blowing agents, it is also possible to employ flame retardants such as halogenated, charforming or water-releasing (like phosphorus-containing) compounds and UV stabilizers in the recipes.

### Examples of PET/PC foam extrusions

The following examples are given to illustrate and not to limit the invention.

#### Comparative example 1

The extruder used in this example was BC180, a co-rotating twin-screw extruder of BC Foam with  $D_{max}=180\text{mm}$  and  $\text{Length}=28D$ . The twin-screw extruder was attached with a static mixer and the extrusion shaping tooling consisted of a block adapter and a multihole plate. 500kg/h of polyethylene terephthalate (PET), a PET homopolymer Cobitech 0 of MG with I.V.=1.25 dl/g (according to ASTM 4603), were fed into the extruder and foamed with help of talc as nucleate and  $\text{CO}_2$  or a flammable gas (FG) as physical blowing agent to PET boards. The melt system flowed through the Sulzer mixer where the melt system was homogenized and cooled down to a certain temperature about  $240^\circ\text{C}$ . The RMP of the extruder was set to 14 (1/min.) and the throughput of PET was 500 kg/h. The foamed extrudate was pulled through a calibrator at a pull-off speed of 1.5-2.0 m/min.

The extrusion parameters are listed as following:

Tab. 01: Process parameters

Parameter	Trial 1	Trial 2
PET flow rate (kg/h)	500	500
Nucleate percentage (%)	0.2 - 1.0	0.2 -1.0
Gas type	$\text{CO}_2$	flammable gas
Gas content (wt%)	0.5 – 0.8	1.5 – 1.7
Melt temperature $T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	240	237
Melt pressure $p_d$ (bar)	45	48
RPM (1/min)	14	14
Pulling speed (m/min)	2.0	2.0

The melt temperature and pressure were measured at the block adapter.

The foam product could be produced, but there were a lot of macro cells (bigger than 1mm) in middle of the boards (630X45mm). The compression strength was measured in extrusion direction of the foam extruded sample. The shear testing was performed by shearing the sample surface which is perpendicular to the extrusion direction. The mechanical properties of foamed PET boards are demonstrated in Tab. 2:

Tab. 2: PET foam properties

Parameter	Trial 1	Trial 2
PET foam density (kg/m <sup>3</sup> )	156	114
Cell structure	Macro cells visible	Macro cells visible
Compression strength (MPa)	1.24	0.73
Shear strength (MPa)	1.0	0.55

### Comparative example 2

The foam extrusion of comparative example 1 was repeated with the difference that a copolymer PET Cobitech 2 of MG with I.V.=1.25 dl/g (according to ASTM 4603) was processed. The process parameters were also a little different:

Tab. 3: Process parameters

Parameter	Trial 1	Trial 2
PET throughput (kg/h)	400	430
Nucleate percentage (wt%)	0.2-0.7	0.2 - 1.2
Blowing agent type	CO <sub>2</sub>	flammable gas
Gas content (wt%)	0.5 - 0.9	1.5 – 1.8
Melt temperature T <sub>m</sub> (°C)	239	240
Melt pressure p <sub>d</sub> (bar)	60	60
RPM (1/min)	12	12
Pulling speed (m/min)	2.8	3.8

Because of a faster pulling speed the thickness of PET foam boards is below 30mm after extrusion. The rigidity of PET foamed board is similar to the foam made of PET Cobitech 0:

Tab. 4: PET foam properties

Parameter	Trial 1	Trial 2
PET foam density (kg/m <sup>3</sup> )	147	112

Cell structure	Macro cells visible	Macro cells visible
Compression strength (MPa)	1.37	0.71

### Example 1

The foam extrusion of comparative example 1 was repeated with the difference that PC (PC Calibre™ 603-3 of Dow Chemicals: a branched polycarbonate resin and equipped with a UV stabilization package) was added to the homopolymer PET Cobitech 0. The same flammable gas was employed as physical blowing agent for a low-density foam. The PET/PC blend was fed into the twinscrew extruder. 2.7-6.0 wt% PC in PET/PC blend caused a pressure increase by about 80bar in the extruder. The total throughput had to be dropped to 380 kg/h to reduce the melt pressure in extrusion line and keep the pressure of melt in block adapter to 65 bar:

By processing the PET/PC polymer blend the cell growth was better controlled despite more extrudate expansion. The foam extruded board exhibited a dimension of 630X55mm. The cell structure has been more uniform and macro cells were reduced dramatically. The properties of foamed PET/PC board were able to be increased to:

Tab. 5: PET/PC foam properties

Parameter	Value
Foam density (kg/m <sup>3</sup> )	110
Cell structure	More uniform
Compression strength (MPa)	>1.55
Shear strength (MPa)	0.85
Shear elongation at break	> 3.5%
Thermal conductivity at 25°C (W/m.K)	0.030

### Example 2

50 kg/h homopolymer PET Cobitech 0 of MG was mixed with 2.5-6.0 wt% PC of above grade and fed into a twinscrew co-rotating extruder LMP 90 of LMP, which was connected with a cooling/mixing unit comprising a heat exchanger section and a static mixer, followed by a multihole plate. The diameter of screw was 90mm and the length/diameter ratio was 30D. CO<sub>2</sub> was used as blowing agent and 0.4-0.8 wt% talc acted as nucleate.

In comparison to pure PET resin Cobitech 0, the melt pressure of PET/PC blend was higher and a foamed material with a density of 150 kg/m<sup>3</sup> was obtained with closed cells. The cellular structure could

also be improved again. Compression strength of 2.4 MPa could be measured at the foamed PET/PC sample in extrusion direction.

### Example 3

At the extrusion line of example 2, a reactive extrusion was carried out, with the difference that a Sulzer mixer was employed this time. In this trial, 55 kg/h PET Cobitech 0 was process with and without PC of the same grade as the secondary component, but with help of a epoxy-based chain extender of Clariant, CESA Chain-Extender NCA0025531, which should be in position to stabilize or even increase the I.V. of polyester melt during extrusion process. The extruded foam board exhibited a thickness of more than 50 mm.

The recipe, process parameters and the process behavior are summarized in following table:

Tab. 6: Process parameters and process behavior

Parameter	PET pure resin	PET/PC blend
PET resin	Cobitech 0	Cobitech 0
PC content (wt%)	0	2.0
Talc as nucleate (wt%)	0.2 - 0.5	0.2 – 0.5
Chain extender (wt%)	0.5	0.5
CO <sub>2</sub> as blowing agent (wt%)	0.73	0.73
Foam density (kg/m <sup>3</sup> )	154	147
Melt pressure at extruder exit (bar)	113	180
Melt pressure at die (bar)	43	67

As demonstrated in Tab. 7, there was a big difference in melt pressure at extruder exit and at multihole die when processing PET/PC blend in the twinscrew extruder. The pressure increase with addition of PC in recipe indicates improvement of melt strength and a better controlled cell growth. More homogenous foam, a better foamability and better toughness/rigidity could be expected with PET/PC blend in this reactive foam extrusion.

### Literature

1. Huggard M. T., US 4,462,947 A1 (1982)
2. Huggard M. T., US 4,466,933 A1 (1984)
3. Hayashi, M., et al, US 5,000,991 A1 (1988)
4. Hayashi, M., et al, EP 0372846 A2 (1989)
5. Muschiatti L., US 5,229,432 A1 (1992)
6. Al Ghatta, H., et al, US 5,422,381 (1994)

7. EP 868 304405S (1994)
8. Al Ghatta, H., et al, EP 0866089 B1 (1994)
9. Harfmann, W.R., US 5681865 A1 (1996)
10. Ishiwatari, S., US 6254977 B1 (1998)
11. Lee S.-T., *Foam Extrusion – Principle and Practice*, Technomic Publishing C., Inc. (2000)
12. Ultracki L.A., *Commercial Polymer Blends*, Chapman & Hall (1998)
13. Gendon R., *Thermoplastic Foam Processing – Principle and Development*, CRC Press (2005)
14. Ma D.Z., et al., Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-a polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blend, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* 37, 2960 (1999)

### Claims

1. High-temperature resistant, rigid, but flexible and low density foamed cellular material in form of extruded sheet or board and with a density of less than  $200 \text{ kg/m}^3$  and a thermal conductivity in range of  $0.028\text{-}0.038 \text{ W/m.K}$  comprised of PET/PC blend consisting of :
  - a) from about 80 to about 98 weight percent of high viscosity PET (I.V.= $1.0\text{-}1.9 \text{ dl/g}$ )
  - b) from about 2 to about 20, preferably to about 5, weight percent of PC with average MW higher than  $4000 \text{ g/mol}$ ,wherein physical blowing agents are applied.
2. A foamed material comprising PET/PC blend having a PC content of up to 40 wt%, wherein PET has I.V. of  $1.0\text{-}1.9 \text{ dl/g}$  and PC features an average MW higher than  $4000 \text{ g/mol}$ .
3. A reactive extrusion foamed material obtained by foaming polyester or polyester/PC blend with help of chain extenders or grafters such as compounds with 2 or more acid anhydride or epoxy groups per molecule, wherein the polyester has I.V. from  $0.2$  to  $1.5 \text{ dl/g}$  and the average MW of PC is higher than  $4000 \text{ g/mol}$ .
4. Cellular articles obtained from the foamed material of claim 1 or 2 or 3.
5. A foamed material according to claim 1 or 2 or 3 having a density of  $40$  to  $200 \text{ kg/m}^3$ .
6. A foamed material according to claim 1 or 2 or 3 featuring a compression strength bigger than  $1.3 \text{ MPa}$ .
7. A foamed material according to claim 1 or 2 or 3 featuring a shear strength bigger than  $0.80 \text{ MPa}$ .
8. A foamed material according to claim 1 or 2 or 3 featuring a shear elongation at break from  $3.5$  to  $30\%$ .
9. Extrusion method for producing a foam according to any of the preceding claims comprising steps of:
  - a. feeding polymers and additives into an extruder and melting the melt system
  - b. injecting and mixing a blowing agent with the molten polymer system in the extruder
  - c. cooling and further homogenizing through a heat exchanger, followed by a static mixer
  - d. extruding the melt mixture through a strand or flat die
  - e. shaping the extrudate with help of a calibrator whose shape and dimension are fixed or adjustable
  - f. air cooling the extrudate after calibration.

**Abstract****Polymer blend for thermoplastic cellular materials**

The present invention relates to high-temperature resistant, rigid, but flexible and low density foamed cellular material comprised of polyester blend consisting of from about 80 to about 98 weight percent of high viscosity polyethylene terephthalat (I.V.=1.0-1.9 dl/g) and from about 2 to about 20, preferably to about 5, weight percent of polycarbonate with average MW higher than 4000 g/mol.