



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 30 258 T2** 2008.05.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 353 981 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 30 258.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/44997**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 272 470.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/051919**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.11.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.05.2008**

(30) Unionspriorität:
257483 P **21.12.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:
**DUFFY, John D., F-67610 La Wantzenau, FR;
GRIFFIN, Warren H., Saginaw, MI 48609, US**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **TREIBMITTELZUSAMMENSETZUNGEN, ENTHALTEND TEILFLUORIERTE FLUORKOHLENWASSERSTOFFE UND EINEN NIEDRIGSIEDENDEN ALKOHOL UND/ODER EINE NIEDRIGSIEDENDE CARBONYL-VERBINDUNG**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Treibmittelzusammensetzung, die einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff (HFKW) mit einem Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C (niedrigsiedender Mittelbereichs-HFKW), einen HFKW mit einem Siedepunkt unter 30°C (niedrigsiedender Unterbereichs-HFKW) und zumindest eine Komponente enthält, die aus niedrigsiedenden Alkoholen und niedrigsiedenden Carbonylverbindungen gewählt wird. Des Weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Polymerschäume und die Verwendung einer solchen Treibmittelzusammensetzung zur Herstellung von Polymerschäumen und ferner auf schäumbare Polymerzusammensetzungen, die ein Polymer umfassen, in dem derartige Treibmittelzusammensetzungen dispergiert sind.

[0002] Niedrigsiedende Alkohole stellen nützliche Bestandteile in Treibmittelzusammensetzungen zur Herstellung von Polymerschäumen dar. Bei „niedrigsiedender Alkohol“ und „NSA“ handelt es sich hierin um austauschbare Bezeichnungen, die auf einen Alkohol mit einem Siedepunkt unter 120°C Bezug nehmen. NSAs können ein Polymer plastifizieren (siehe beispielsweise US-Patent Nr. 4,663,360, Spalte 12, Zeile 50–52), was die Polymeraufschäumung bei niedrigeren Drücken leichter vonstatten gehen lässt als bei einem nicht plastifizierten Polymer. Darüber hinaus tendieren NSAs dazu, die Schaumzellengrößen selbst bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen aufrechtzuerhalten oder zu steigern, also bei Konzentrationen, bei denen andere Treibmittel die Tendenz zeigen, als Nukleierungsmittel zu wirken und die Schaumzellengrößen zu verringern. Als Ergebnis davon besteht die Möglichkeit, relativ hohe Alkoholkonzentrationen einzusetzen, um die Schaumdichte zu reduzieren, ohne die Schaumzellengröße zu verringern. Die Reduzierung der Dichte ohne Verringerung der Zellgröße erweist sich als attraktiv für die Herstellung von thermisch isolierendem Polymerschäum.

[0003] Leider weisen Alkohole bei Verwendung als Treibmittel Nachteile auf, da sie mit im Schaum vorhandenen halogenierten Komponenten, z.B. halogenierten Flammhemmern, reagieren können, so dass eine ätzende Säure entsteht. Die Säure neigt dazu, Gerät aus Metall zu korrodieren. Überdies können Alkohole in die Atmosphäre entweichen, wodurch sie unerwünschterweise zu Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (FOV) beitragen.

[0004] Niedrigsiedende Carbonylverbindungen, z.B. Ketone und Aldehyde, sind zwar in der Lage, die Herstellung eines Polymerschiums in ähnlicher Weise zu vereinfachen wie Alkohole, tun dies aber, ohne erheblich zur Säurebildung beizutragen. „Niedrigsiedende Carbonylverbindung“ und „NSC“ sind austauschbare Bezeichnungen, die sich auf ein Aldehyd oder Keton beziehen, dessen Siedepunkt unter 120°C liegt. Leider können auch Rest-NSCs in die Atmosphäre entweichen, wodurch sie unerwünschterweise zu Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (FOV) beitragen.

[0005] HFKWs enthaltende Treibmittel gewinnen an Beliebtheit, während Verordnungen dazu ermutigen, die Treibmittelkomponenten teilhalogenerter Fluorchlorkohlenwasserstoff (HFCKW) und Fluorchlorkohlenwasserstoff (FCKW), die beide zum Abbau von Ozon beitragen können, zu ersetzen. Die Wärmeleitfähigkeit von HFCKWs liegt unter jener der meisten Polymere oder Treibmittel (ausschließlich HFCKWs und FCKWs), so dass HFKW-Reste in einem Polymerschäum die Wärmeleitfähigkeit des Schiums senken können.

[0006] Bedauerlicherweise neigen niedrigsiedende Unterbereichs-HFKWs dazu, aus dem Polymerschäum zu entweichen und dadurch im Laufe der Zeit einen unerwünschten Anstieg der Wärmeleitfähigkeit des Polymerschiums und der organischen Emissionen zu verursachen. Deshalb ist bereits die Untersuchung von niedrigsiedenden Mittelbereichs-HFKWs, wie z.B. 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan (HFKW-365mfc), als Treibmittel im Gange. Auch niedrigsiedende Mittelbereichs-HFKWs sind in der Lage, die Wärmeleitfähigkeit des Polymerschiums zu senken, und sie tendieren dazu, länger im Polymerschäum zu bleiben als niedrigsiedende Unterbereichs-HFKWs.

[0007] Wünschenswert ist eine Treibmittelzusammensetzung, die von den Vorteilen eines NSA und/oder einer NSC-Verbindung profitiert, jedoch nicht so viele der nachteiligen Wirkungen des Alkohols und/oder der Carbonylverbindung aufweist. Eine Treibmittelzusammensetzung, die weiterhin HFKWs umfasst, um die Wärmeleitfähigkeit eines Polymerschiums zu verringern, ist ebenfalls erwünscht, insbesondere wenn ein niedrigsiedender Mittelbereichs-HFKW teilweise einen niedrigsiedenden Unterbereichs-HFKW ersetzt.

[0008] „Teilfluorierter Fluorkohlenwasserstoff“ und „HFKW“ sind austauschbare Bezeichnungen, die sich auf eine organische Verbindung beziehen, welche Wasserstoff, Kohlenstoff und Fluor enthält, wobei die Verbindung abgesehen von Fluor im Wesentlichen frei von Halogenen ist.

[0009] „Siedepunkt“ bezieht sich auf den Siedepunkt bei einem Atmosphärendruck. „Niedrigsiedender teilfluorierter Mittelbereichs-Fluorkohlenwasserstoff“, „niedrigsiedender Mittelbereichs-HFKW“ und „NS MB-HFKW“ sind austauschbare Bezeichnungen, die auf einen HFKW Bezug nehmen, der einen Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C besitzt.

[0010] „Niedrigsiedender teilfluorierter Unterbereichs-Fluorkohlenwasserstoff“, „niedrigsiedender Unterbereichs-HFKW“ und „NS UB-HFKW“ sind austauschbare Bezeichnungen, die sich auf einen HFKW mit einem Siedepunkt unter 30°C beziehen.

[0011] „Frisch“ bezieht sich auf einen Zeitraum von innerhalb eines Monats, bevorzugt von innerhalb einer Woche, stärker bevorzugt von innerhalb eines Tages, besonders bevorzugt von innerhalb einer Stunde und ganz besonders bevorzugt unmittelbar nach der Herstellung.

[0012] „NSA und/oder NSC“ bedeutet „NSA oder NSC bzw. NSA und NSC“.

[0013] Unter einem Polymerschaum oder einer Treibmittelzusammensetzung, der bzw. die „im Wesentlichen frei“ von einer spezifizierten Komponente bzw. spezifizierten Komponenten ist, wird jeweils ein Polymerschaum oder eine Treibmittelzusammensetzung verstanden, der bzw. die 10 Gewichtsprozent (Gew.-%) oder weniger, bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt 1 Gew.-% oder weniger, noch stärker bevorzugt 0,5 Gew.-% oder weniger und am stärksten bevorzugt 0 Gew.-% der spezifizierten Komponente(n) enthält.

[0014] In einem ersten Aspekt ist die vorliegende Erfindung eine Treibmittelzusammensetzung, die Folgendes umfasst: (a) zumindest einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C; (b) zumindest einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt unter 30°C; und (c) zumindest eine Komponente, die aus niedrigsiedenden Alkoholen und niedrigsiedenden Carbonylverbindungen gewählt wird. Ausführungsformen des ersten Aspekts beinhalten Zusammensetzungen, die im Wesentlichen frei von niedrigsiedenden Carbonylverbindungen sind, und Zusammensetzungen, die zumindest Ethanol oder Aceton oder zusätzliche Treibmittel enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform des ersten Aspekts umfasst weiterhin Kohlendioxid in einer Konzentration von unter 50 Gewichtsprozent der Zusammensetzung. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des ersten Aspekts umfasst 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, Ethanol und Kohlendioxid, wobei Kohlendioxid weniger als 50 Gewichtsprozent der Zusammensetzung ausmacht.

[0015] In einem zweiten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung einen Prozess zur Polymerschaumherstellung dar, der die folgenden Schritte umfasst: (a) Bilden einer schäumbaren Polymerzusammensetzung aus einem Polymer und der Treibmittelzusammensetzung des ersten Aspekts; und (b) Aufschäumen der schäumbaren Polymerzusammensetzung zu einem Polymerschaum.

[0016] In einem dritten Aspekt ist die vorliegende Erfindung ein Polymerschaum, welcher Folgendes umfasst: (a) ein Polymer; (b) einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C; (c) einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt unter 30°C; und (d) zumindest eine Komponente, die aus niedrigsiedenden Alkoholen und niedrigsiedenden Carbonylverbindungen gewählt wird.

[0017] In einem vierten Aspekt ist die vorliegende Erfindung eine schäumbare Polymerzusammensetzung, die ein Polymer umfasst, in dem die Treibmittelzusammensetzung des ersten Aspekts dispergiert ist.

[0018] Überraschenderweise sind die geringe Wärmeleitfähigkeit des Schaums und die Einfachheit der Verarbeitung, die mit einer Treibmittelzusammensetzung aus einem NS UB-HFKW und einem NSA und/oder einer NSC einhergehen, dadurch erreichbar, dass zumindest der NS UB-HFKW, der NSA oder die NSC durch einen NS MB-HFKW ersetzt wird. Darüber hinaus lässt sich eine geringere Wärmeleitfähigkeit des Schaums neunzig Tage nach dessen Erzeugung erzielen, indem zumindest NS UB-HFKW, NSA oder NSC durch einen NS MB-HFKW in der Treibmittelzusammensetzung des Schaums ersetzt wird.

[0019] Von besonderem Nutzen sind die Treibmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung von wärmeisolierendem Polymerschaum.

[0020] Diese Erfindung betrifft eine Treibmittelzusammensetzung, die zumindest einen NS MB-HFKW, zumindest einen NS UB-HFKW und zumindest eine Komponente umfasst, die aus NSAs und NSCs gewählt wird.

[0021] Zu den geeigneten NSAs zählen aliphatische Alkohole, die ein bis fünf Kohlenstoffatome (C_1 - C_5) aufweisen, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Zwar können die NSAs wasserfrei sein oder nicht, aber der Vorzug wird den wasserfreien gegeben (die ausgehend vom Gewicht des Alkohols weniger als 1 Gewichtsprozent (Gew.-%) Wasser enthalten). Beim NSA handelt es sich bevorzugt um Ethanol oder Isopropanol und besonders bevorzugt um wasserfreies Ethanol.

[0022] Zu den brauchbaren NSCs gehört jedes beliebige Keton oder Aldehyd mit einem Siedepunkt unter 120°C . Der Erläuterung dienende NSCs schließen Aceton, 2-Butanon und Acetaldehyd ein.

[0023] Die Treibmittelzusammensetzung kann frei von einem NSA sein, falls eine NSC vorhanden ist, und sie kann frei von einer NSC sein, falls ein NSA vorhanden ist, oder sie kann sowohl einen NSA als auch eine NSC enthalten. Beruhend auf dem Gewicht der Treibmittelzusammensetzung beläuft sich die kombinierte Konzentration von NSA und NSC auf über 0 Gew.-%, bevorzugt auf mindestens 1 Gew.-%; stärker bevorzugt auf mindestens 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt auf mindestens 10 Gew.-%; und typischerweise auf 60 Gew.-% oder weniger, bevorzugt auf 50 Gew.-% oder weniger, stärker bevorzugt auf 40 Gew.-% oder weniger und noch stärker bevorzugt auf 20 Gew.-% oder weniger. NSA- und/oder NSC-Konzentrationen über 60 Gew.-% neigen dazu, das Polymer über die Maßen zu plastifizieren, was die Verarbeitung erschwert, und einen Polymerschäum mit inadäquater Wärmestabilität hervorzubringen.

[0024] Zu den geeigneten NS MB-HFKWs zählt jeder beliebige HFKW, der einen Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C besitzt. Beispiele für geeignete NS MB-HFKWs beinhalten sowohl aliphatische Verbindungen, wie z.B. HFKW-365mfc, 1-Fluorbutan, Nonafluorocyclopentan, Perfluor-2-methylbutan, 1-Fluorhexan, Perfluor-2,3-dimethylbutan, Perfluor-1,2-dimethylcyclobutan, Perfluorhexan, Perfluorisohexan, Perfluor-cyclohexan, Perfluorheptan, Perfluorethylcyclohexan, Perfluor-1,3-dimethylcyclohexan und Perfluorooctan; als auch aromatische Verbindungen, wie z.B. Fluorbenzen, 1,2-Difluorbenzen; 1,4-Difluorbenzen, 1,3-Difluorbenzen; 1,3,5-Trifluorbenzen; 1,2,4,5-Tetrafluorbenzen, 1,2,3,5-Tetrafluorbenzen, 1,2,3,4-Tetrafluorbenzen, Pentafluorbenzen, Hexafluorbenzen und 1-Fluor-3-(trifluormethyl)benzen. HFKW-365mfc ist aufgrund seiner steigenden Verfügbarkeit und einfachen Anwendbarkeit besonders erwünscht. Aromatische HFKWs können sich auch für das Herstellen von Polymerschäumen mittels eines aromatischen Polymers als attraktiv erweisen, falls eine erhöhte Kompatibilität zwischen dem HFKW und dem Polymer dabei hilft, den HFKW im erzeugten Polymerschäum zu halten. Ein Vorteil, den NS MB-HFKWs im Allgemeinen gegenüber NS UB-HFKWs haben, besteht darin, dass sie typischerweise länger im Polymerschäum verbleiben. Das Zurückhalten von HFKW ist attraktiv, um die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit und organischer Emissionen zu verlangsamen, die mit dem Entweichen des HFKW einhergehen. Darüber hinaus sind NS MB-HFKWs leichter zu handhaben als NS UB-HFKWs, weil sie sich bei atmosphärischem Druck (760 Millimeter-Quecksilbersäule) in einer kondensierten Phase befinden und deshalb während des Schäumungsprozesses keine Verflüssigung erfordern.

[0025] Die Treibmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen einen NS MB-HFKW mit einer Konzentration in Bezug auf das Gewicht der Treibmittelzusammensetzung von über 0 Gew.-%, allgemein von 10 Gew.-% oder mehr; noch allgemeiner von 5 Gew.-% oder mehr, noch allgemeiner von 3 Gew.-% oder mehr; und allgemein von 40 Gew.-% oder weniger, noch allgemeiner von 60 Gew.-% oder weniger, noch allgemeiner von 80 Gew.-% oder weniger und am Allgemeinsten von 95 Gew.-% oder weniger. Bei einer Konzentration über 95 Gew.-% plastifiziert der NS MB-HFKW das Polymer über die Maßen und macht das Schäumen schwierig.

[0026] Des Weiteren umfasst die Treibmittelzusammensetzung einen NS UB-HFKW. Der NS UB-HFKW fungiert im Polymerschäum typischerweise sowohl als Treibmittel als auch als Wärmeisolator. NS UB-HFKWs besitzen ähnlich wie NS MB-HFKWs eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Deswegen unterstützt residueller NS UB-HFKW in verschäumtem Polymerschäum die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit des Schaums. Reste von NS UB-HFKW nehmen gewöhnlich Zellräume in Anspruch, wohingegen Reste von NS MB-HFKW gemeinhin auf oder in Zellwänden kondensieren. Deshalb sind NS UB-HFKWs beim Verringern der Wärmeleitfähigkeit von Polymerschäum gemeinhin wirkungsvoller als NS MB-HFKWs.

[0027] Zu den geeigneten NS UB-HFKWs zählen Methylfluorid, Difluormethan (HFKW-32), Perfluormethan, Ethylfluorid (HFKW-161); 1,1-Difluorethan (HFKW-152a); 1,1,1-Trifluorethan (HFKW-143a); 1,1,2,2-Tetrafluorethan (HFKW-134); 1,1,1,2-Tetrafluorethan (HFKW-134a); Pentafluorethan (HFKW-125), Perfluorethan, 2,2-Difluorpropan (HFKW-272fb), 1,1,1-Trifluorpropan (HFKW-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (HFKW-227ea), 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (HFKW-245fa) und Gemische aus denselben. Ein bevorzugter NS UB-HFKW ist HFKW-134a.

[0028] Die Konzentration von NS UB-HFKW in der Treibmittelzusammensetzung beläuft sich in Bezug auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung auf über 0 Gew.-%, häufig auf 10 Gew.-% oder mehr, häufiger auf 15 Gew.-% oder mehr, noch häufiger auf 30 Gew.-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt auf über 50 Gew.-%.

[0029] Die obere Grenze für die Konzentration von NS UB-HFKW hängt in erster Linie von der Löslichkeitsgrenze des NS UB-HFKW im Polymer ab. Aus Konzentrationen, welche die Löslichkeitsgrenze eines NS UB-HFKW im Polymer überschreiten, und zwar in Verbindung mit dem Rest der Treibmittelzusammensetzung, resultiert eine exzessive Nukleierung während der Polymeraufschäumung (des Treibenlassens des Schaums). Ein qualifizierter Fachmann ist ohne überflüssige Versuche in der Lage, eine Obergrenze für einen NS UB-HFKW in einer gegebenen Treibmittelzusammensetzung zu bestimmen. Die Konzentration des NS UB-HFKW beträgt 95 Gew.-% oder weniger (in Bezug auf das Gewicht der Treibmittelzusammensetzung), erwünschterweise 80 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 75 Gew.-% oder weniger und stärker bevorzugt 60 Gew.-% oder weniger.

[0030] Vorzugsweise umfasst die Treibmittelzusammensetzung wenigstens ein zusätzliches Treibmittel, obgleich zusätzliche Treibmittel nicht notwendig sind. Zusätzliche Treibmittel sind zur Reduzierung der Schaumdichte von Nutzen. Die richtige Auswahl zusätzlicher Treibmittel kann die Gesamtanzahl des Treibmittels vergrößern, ohne die Zellgröße zu verringern, die Dichte zu erhöhen und/oder die dimensionale Stabilität zu senken.

[0031] Zu den geeigneten zusätzlichen Treibmitteln gehören sowohl anorganische und organische Treibmittel als auch chemische Treibmittel, die zu anorganischen und/oder organischen Treibmitteln abgebaut werden. Zu den geeigneten anorganischen Treibmitteln zählen Stickstoff, Argon, Wasser, Luft und Helium. Organische Treibmittel umfassen Kohlendioxid (CO₂), Ether, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit ein bis neun Kohlenstoffatomen (C₁₋₉), vollständig und teilweise halogenierte aliphatische C₁₋₄-Kohlenwasserstoffe. Zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen zählen Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, Neopentan, Cyclobutan und Cyclopentan. Zu den bevorzugten zusätzlichen Treibmitteln gehören Wasser, CO₂, Isobutan und Cyclopentan. Das am meisten bevorzugte zusätzliche Treibmittel ist CO₂.

[0032] Im Allgemeinen liegt bei Verfahrenstemperatur (typischerweise die Glasübergangstemperatur des Polymers) und bei Vorhandensein der gesamten Treibmittelzusammensetzung die Konzentration jedes einzelnen zusätzlichen Treibmittels in einer Treibmittelzusammensetzung unterhalb der Löslichkeitsgrenze des Treibmittels im Polymer. Gemeinhin umfassen zusätzliche Treibmittel 50 Gew.-% oder weniger, 30 Gew.-% oder weniger, sogar 10 Gew.-% oder weniger der Treibmittelzusammensetzung.

[0033] Die Summe aus CO₂, NS MB-HFKW, NS UB-HFKW, NSA und NSC und beliebigen zusätzlichen Treibmitteln macht 100 Gew.-% der Treibmittelzusammensetzung aus.

[0034] Ein Beispiel für eine bevorzugte Treibmittelzusammensetzung enthält 45 bis 60 Gew.-% HFKW-134a, 25 bis 40 Gew.-% HFKW-365mfc, 10 bis 20 Gew.-% Ethanol und 1 bis 10 Gew.-% CO₂.

[0035] Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Verwendung einer Treibmittelzusammensetzung, die zwecks Herstellung von schäumbaren Polymerzusammensetzungen und von Polymerschaum einen NSA und/oder eine NSC, einen NS MB-HFKW und einen NS UB-HFKW aufweist.

[0036] Jedes beliebige herkömmliche Verschäumungsverfahren eignet sich zur Herstellung von mittels einer Treibmittelzusammensetzung dieser Erfindung verschäumtem Polymerschaum. Gewöhnlich wird Polymerschaum dadurch erzeugt, dass ein Polymer plastifiziert wird, eine Treibmittelzusammensetzung unter einem Anfangsdruck in dieses eingearbeitet wird, um eine schäumbare Zusammensetzung zu bilden, daraufhin die schäumbare Zusammensetzung einem Schäumdruck ausgesetzt wird, der niedriger ist als der Anfangsdruck, und der schäumbaren Zusammensetzung die Möglichkeit gegeben wird, zu Polymerschaum aufzuschäumen. Typischerweise wird die Treibmittelzusammensetzung mit einer Konzentration in Bezug auf die Gewichtsteile von Polymerharz eingearbeitet, die über 0 pph (parts per hundred), vorzugsweise über 5 pph liegt; und sich typischerweise unter 25 pph, bevorzugt unter 20 pph und stärker bevorzugt unter 15 pph befindet, um eine schäumbare Polymerzusammensetzung zu bilden. Das Verwenden einer Treibmittelzusammensetzung in einer Menge von über 25 pph kann einen Schaum mit nicht gewollter Dichte und Zellgröße hervorbringen.

[0037] Ein typisches Verfahren zur Erzeugung einer schäumbaren Polymerzusammensetzung beinhaltet Folgendes: (1) Plastifizieren eines Polymers, typischerweise durch dessen Erhitzen auf eine Verarbeitungstem-

peratur in Höhe oder über seiner Glasübergangs- oder Schmelztemperatur, um ein plastifiziertes Polymer zu erzeugen; und (2) Hinzugeben einer Treibmittelzusammensetzung zum plastifizierten Polymer unter einem Anfangsdruck, um eine schäumbare Polymerzusammensetzung zu bilden. Die Komponenten der Treibmittelzusammensetzung werden einzelnen oder in beliebiger Kombination hinzugegeben. Die Treibmittelzusammensetzung wird in das plastifizierte Polymer in einem schubweisen oder kontinuierlichen Prozess eingearbeitet, wobei herkömmliches Gerät, wie z.B. ein Extruder oder ein Mixer-Blender, zum Einsatz kommt. Der Anfangsdruck reicht aus, um einem wesentlichen Aufschäumen der schäumbaren Zusammensetzung vorzubeugen und um die Treibmittelzusammensetzung im plastifizierten Polymer allgemein zu dispergieren. Der Anfangsdruck liegt meist, jedoch nicht notwendigerweise, über dem atmosphärischen Druck.

[0038] Die schäumbare Polymerzusammensetzung wird entweder dadurch geschäumt, dass der Druck um die schäumbare Zusammensetzung auf einen Schäumdruck gesenkt wird, oder dadurch, dass die schäumbare Zusammensetzung in eine Schäumzone transportiert wird, in der ein Schäumdruck herrscht. Der Schäumdruck ist niedriger als der Anfangsdruck, und er kann über oder unter dem atmosphärischen Druck liegen, aber typischerweise handelt es sich bei ihm um den atmosphärischen Druck. Unter Schäumdruck expandieren die Treibmittel in der Treibmittelzusammensetzung und lassen die schäumbare Polymerzusammensetzung zu einem Polymerschaum aufschäumen.

[0039] Das Abkühlen einer durch Wärme plastifizierten schäumbaren Zusammensetzung unter die Verarbeitungstemperatur, bevor die schäumbare Zusammensetzung dem Schäumdruck ausgesetzt wird, ist für die Optimierung der Schaumeigenschaften von Nutzen. Also wird die schäumbare Zusammensetzung in einem Extruder oder einer anderen Mischvorrichtung oder auch in separaten Wärmetauschern abgekühlt.

[0040] Ein qualifizierter Fachmann erkennt, dass es viele Variationen des allgemeinen Verfahrens sowie andere Wege gibt, um jenen Polymerschaum herzustellen, der sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eignet. Beispielsweise offenbart US-Patent Nr. 4,323,528 ein Verfahren zur Herstellung von Polymerschäumen mittels eines akkumulierenden Extrusionsprozesses. Dieser Prozess umfasst Folgendes: 1) Mischen eines thermoplastischen Materials und einer Treibmittelzusammensetzung zwecks Erzeugung einer schäumbaren Polymerzusammensetzung; 2) Extrudieren der schäumbaren Polymerzusammensetzung in eine Haltezone, die unter einer Temperatur und einem Druck gehalten wird, welche das Schäumen der schäumbaren Polymerzusammensetzung ausschließen, wobei die Haltezone über ein Werkzeug (die), das eine Öffnung definiert, die sich zu einer Zone mit niedrigeren Druck öffnet, und über ein sich öffnen lassendes Tor verfügt, das die Öffnung des Werkzeugs schließt; 3) periodisches Öffnen des Tors; 4) Beaufschlagen, im Wesentlichen gleichzeitig mit (3), der schäumbaren Polymerzusammensetzung mittels eines bewegbaren Kolbens mit mechanischem Druck, um sie aus der Haltezone durch die Werkzeugöffnung in die Zone des niedrigeren Drucks zu stoßen, und 5) Ermöglichen, dass die herausgestoßene schäumbare Polymerzusammensetzung aufschäumt, um einen Polymerschaum in der Zone des niedrigeren Drucks zu bilden.

[0041] Polymere, die sich zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung eignen, schließen thermoplastische Polymere ein. Zu diesen geeigneten thermoplastischen Polymeren zählen jene, die aus einer Gruppe gewählt werden, zu der wie folgt gehören: vinylaromatische Polymere, z.B. Polystyrol; kautschukmodifizierte vinylaromatische Polymere, z.B. hochschlagfeste Polystyrole (HIPS); vinylaromatische Copolymere, z.B. Styrol/Acrylnitril- oder Styrol/Butadien-Copolymere; hydrierte vinylaromatische Polymere und Copolymere, z.B. hydrierte Polystyrol- und hydrierte Styrol/Butadien-Copolymere; Alpha-Olefin-Homopolymere, z.B. Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte und Polypropylen; lineares Polyethylen niedriger Dichte (ein Ethylen/Octen-1-Copolymer) und weitere Copolymere aus Ethylen mit einem copolymerisierbaren, monoethylenisch ungesättigten Monomer, z.B. einem Alpha-Olefin, das 3 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist; Copolymere aus Propylen mit einem copolymerisierbaren, monoethylenisch ungesättigten Monomer, z.B. einem Alpha-Olefin, das 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, Copolymere aus Ethylen mit einem vinylaromatischen Monomer, z.B. Ethylen/Styrol-Interpolymere; Ethylen/Propylen-Copolymere; Copolymere aus Ethylen mit einem Alkan, z.B. ein Ethylen/Hexan-Copolymer; thermoplastische Polyurethane (TPUs); und Elends oder Gemische aus denselben, insbesondere Elends aus Polystyrol und einem Ethylen/Styrol-Interpolymer.

[0042] Zu weiteren geeigneten Polymeren zählen Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyester, z.B. Polyethylenterephthalat, Polyester-Copolymere und modifizierte Polyester, z.B. Polyethylenterephthalatglycol (PETG), Phenol-Formaldehyd-Harze, thermoplastische Polyurethane (TPUs), biologisch abbaubare Polysaccharide, z.B. Stärke, und Polymilchsäure-Polymere und -Copolymere.

[0043] Beim Polymer handelt es sich bevorzugt um Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP), einen Elend aus PS und einem Ethylen/Styrol-Interpolymer (ESI), einen Elend aus ESI und PE, einen Elend aus

ESI und PP, einen Elend aus PS, PE und ESI oder einen Elend aus ESI mit einem oder mehreren Polyolefin- oder Ethylen/Alpha-Olefin-Copolymeren, -Terpolymeren oder -Interpolymeren, die hergestellt werden unter Verwendung eines Metallocenkatalysators oder eines Katalysators mit eingeschränkter Geometrie (z.B. der INSITE™-Katalysatoren der Dow Chemical Company; INSITE ist eine Handelsmarke der Dow Chemical Company).

[0044] Zusätzliche Additive, z.B. jene, die gewöhnlich beim Herstellen von Polymerschäum zum Einsatz kommen, können in die schäumbare Zusammensetzung aufgenommen werden. Zu den zusätzlichen Additiven können Pigmente zählen, Mittel zur Veränderung der Viskosität, Flammenhemmer, Infrarotblocker (beispielsweise Carbon Black und Graphit), Nukleierungsmittel, Mittel zur Veränderung der Durchlässigkeit und Extrusionshilfen. Interessanterweise ist das Einbeziehen von Nukleierungsmitteln zur Herstellung von Polymerschäum nicht notwendig, wenn die Treibmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung benutzt werden.

[0045] Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf Polymerschäum, der ein Polymer, einen NS MB-HFKW, einen NS UB-HFKW und einen NSA und/oder eine NSC umfasst. Typischerweise enthält ein Polymerschäum Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Treibmittels. Jedoch neigen Treibmittel dazu, aus dem Polymerschäum zu entweichen, und Luft tendiert dazu, mit der Zeit in den Polymerschäum einzudringen. Deshalb wird ein Polymerschäum vorzugsweise innerhalb eines zeitlichen Rahmens charakterisiert, während dessen er als „frisch“ eingestuft wird, und zwar besonders bevorzugt unmittelbar nach der Herstellung, um zu gewährleisten, dass keine Treibmittel entwichen sind und Luft den Schaum nicht kontaminiert hat. Darüber hinaus kann ein Polymerschäum zusätzliche Treibmittel, etwa CO₂, enthalten, wenn sie in der zur Herstellung des Schaums verwendeten Treibmittelzusammensetzung enthalten sind. Die Anwesenheit von Treibmittelresten lässt sich mittels standardmäßiger Analysetechniken, z.B. der Gas-Chromatographie, nachweisen.

[0046] Die Polymerschäume der vorliegenden Erfindung können jede beliebige physische Gestalt annehmen, die nach Stand der Technik bekannt ist; sie können z.B. flächen-, stab- oder bohlenförmig sein oder koaleszierte parallele Stränge und/oder Platten darstellen. Bevorzugt bildet der Schaum eine Bohle, stärker bevorzugt eine Bohle mit einem Querschnitt von 30 Quadratcentimetern (cm²) oder mehr und einer Querschnittsdicke geringerer Größe, nämlich 0,25 in. (6,4 Millimeter (mm)) oder mehr, stärker bevorzugt 0,375 in. (9,5 mm) oder mehr und noch stärker bevorzugt 0,5 in. (12,7 mm) oder mehr. Auch ein Polymerschäum mit einer geringeren Größe von bis zu 8 in. (200 mm) ist möglich. Die Obergrenze für die geringe Größe ist durch Einschränkungen bezüglich des Schäumungsgeräts bedingt. Ist das Gerät groß genug, ist eine geringere Größe von über 8 in. (200 mm) denkbar.

[0047] Die Polymerschäume der vorliegenden Erfindung besitzen vorzugsweise eine Dichte von 10 Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m³) oder mehr, normalerweise von 25 kg/m³ oder mehr und in der Regel von 100 kg/m³ oder weniger, häufiger von 45 kg/m³ oder weniger. Polymerschäumen mit einer Dichte unter 10 kg/m³ fehlt es für gewöhnlich an der gewünschten strukturellen Integrität. Die Polymerschäume der vorliegenden Erfindung können eine Dichte von bis zu, aber nicht einschließlich, jener einer Kombination aus dem Polymer und den Zusätzen haben, die beim Herstellen des Schaums benutzt werden.

[0048] Der Polymerschäum der vorliegenden Erfindung kann offenzellig sein (offenzellig zu über 20 Prozent (%)) oder geschlossenzellig (offenzellig zu unter 20%), jedoch wird Schaum, der zu weniger als 10% offenzellig oder zu über 90% geschlossenzellig ist, der Vorzug gegeben, weil er im Allgemeinen eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist. Der Prozentanteil offener Zellen wird gemäß ASTM D2856-A bestimmt. Typischerweise besitzt ein Polymerschäum der vorliegenden Erfindung 60 Tage nach der Herstellung und vorzugsweise 90 Tage nach der Herstellung (wie gemäß ASTM-Verfahren C-518-98 unter Verwendung einer Probetemperatur von 24°C bestimmt) eine Wärmeleitfähigkeit von unter 35 Milliwatt pro Meter Kelvin (mW/m·K), vorzugsweise von 30 mW/m·K oder weniger.

[0049] Die Polymerschäume der vorliegenden Erfindung verfügen über eine durchschnittliche Zellgröße über 0,05 Millimeter (mm), vorzugsweise über 0,075 mm, stärker bevorzugt über 0,1 mm und unter 2 mm, vorzugsweise unter 1,2 mm. Die durchschnittliche Zellgröße wird mittels des ATSM-Verfahrens D3576 mit den folgenden Modifikationen bestimmt: (1) Erstellen eines Bildes vom Schaum unter Verwendung eines optischen oder elektronischen Mikroskops anstatt des Projizierens des Bildes auf eine Projektionsfläche; und (2) Zeichnen einer Linie bekannter Länge, die mehr als 15 Zellen umspannt, anstatt des Zeichnens einer 30 mm langen Linie.

[0050] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Tragweite der Erfindung weiter, ohne sie jedoch einzuschränken.

[0051] Es werden 100 Gewichtsteile PS (F168 PS-Harz der Dow Chemical Company, das ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 168000 besitzt) zusammen mit 1,2 pph Hexabromcyclododekan (HBCD), 0,15 pph Tetranatriumpyrophosphat (TSPP), 0,15 pph Bariumstearat, 0,15 pph Blau-Konzentrat (20 Gew.-% Kupferphthalocyanin in PS nach Konzentratgewicht) und 0,2 pph lineares PE 2247a mit niedriger Dichte (von der Dow Chemical Company) in einen 64 mm Einzelschneckenextruder gegeben, worauf ein Erhitzen auf 200°C vorgenommen wird, um ein Schmelzgemisch zu erzeugen. Dann erfolgt die pph-Bestimmung auf Grundlage des Gewichts des PS.

[0052] Für Vergl.-Bsp. A wird eine Treibmittelzusammensetzung, die sich aus 73 Gew.-% HFKW-134a, 19 Gew.-% wasserfreiem Ethanol und 8 Gew.-% CO₂ zusammensetzt (wobei sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Treibmittelzusammensetzung beziehen), zum Schmelzgemisch bei einem Anfangsdruck von 14,5 Megapascal (MPa) hinzugegeben, um eine schäumbare Polymerzusammensetzung zu erzeugen. Die Gesamtmenge des Treibmittels in Vergl.-Bsp. A beläuft sich auf 8,54 pph basierend auf dem PS-Gewicht oder auf 0,12 Mol pro 100 Gramm des PS (Mol/100g PS).

[0053] Für Bsp. 1 wird eine Treibmittelzusammensetzung, die sich aus 60 Gew.-% HFKW-134a, 16 Gew.-% wasserfreiem Ethanol, 8 Gew.-% CO₂ und 16 Gew.-% HFKW-365mfc zusammensetzt (wobei sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Treibmittelzusammensetzung bezieht), zu dem Schmelzgemisch bei einem Anfangsdruck von 13,2 MPa gegeben, um eine schäumbare Polymerzusammensetzung zu bilden. Die Gesamtmenge des Treibmittels in Bsp. 1 beträgt 8,86 pph basierend auf dem Gewicht des PS bzw. 0,12 Mol/100g PS.

[0054] Sowohl in Vergl.-Bsp. A als auch in Bsp. 1 passiert die schäumbare Polymerzusammensetzung eine Reihe von Wärmetauschern, damit die schäumbare Polymerzusammensetzung auf annähernd 125°C abgekühlt wird. Die schäumbare Polymerzusammensetzung wird durch eine Schlitzdüse (mit einer Breite von 50 mm und einem Spalt von 2 mm) zu einem Bereich mit Atmosphärendruck expandiert. Dann wird der expandierende Schaum zu Boards mit einer Dicke von etwa 30 mm und einer Breite von 200 mm geformt.

[0055] In Tabelle 1 sind sowohl für Vergl.-Bsp. A als auch für Bsp. 1 nicht nur die Werte für Schaumdichte und Wärmeleitfähigkeit sondern auch für die Restkonzentration des Treibmittels aufgeführt. Nach Entfernung der Schaumhäute wird die Messung der Schaumdichte gemäß ASTM-Verfahren D-1622-98 vorgenommen. Die Wärmeleitfähigkeit wird bei Vergl.-Bsp. A und Bsp. 1 sofort nach der Herstellung (sofortiges Lambda) und 90 Tage nach der Herstellung (Lambda nach neunzig Tagen) gemäß ASTM-Verfahren C518-98 (bei 24°C) gemessen.

[0056] Durch Gas-Chromatographie mit massenspektroskopischer Detektion (GC/MSD) wird die Restkonzentration des Treibmittels gemessen. Für die GC/MSD wird eine Probe vorbereitet, indem zwischen 0,46 und 0,54 Gramm eines Schaums in einem Fläschchen gelöst werden, das fünf Milliliter Tetrahydrofuran enthält. Um das Polymer zu präzipitieren, werden zehn Millimeter Methanol hinzugegeben. Der THF/Methanol-Überstand wird direkt in einen Gas-Chromatographen 5890II von Hewlett-Packard gespritzt, der mit einem massenspektroskopischen Detektor 5971A von Hewlett Packard ausgerüstet ist. Verwendet wird eine DB-5-Säule (J & W Scientific Company, 30 m mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer Beschichtungsdicke von 0,25 Mikron). Die Einstellungen für die Instrumente lauten folgendermaßen: Säulendruck (5 psi), Waschen der Probe (2), Probenpumpen (4), Viskosität (0), Lösungsmittel A (2), Lösungsmittel B (2), Reinigung B (aus), Detektortemperatur (260°C), Injektortemperatur (260°C), Ofenäquilibrierung (0,50 Minuten), Ofenprogramm (zwei Minuten lang 50°C, danach Steigern von 15°C/Minute auf 65°C und zwei Minuten langes Halten). Die Detektoreinstellungen lauten wie folgt: Lösungsmittelverzögerung (0), EM-absolut (1360), untere Masse (35), obere Masse (100), EMV-Offset (0), Sampling (2), Abtasten/Sekunde (10,2), Spannung (1360), Schwelle (150). Es erfolgt die Überwachung der Ionenmasse 83 für HFKW-134a, der Ionenmasse 65 für HFKW-365mfc und der Ionenmasse 43 für Ethanol.

[0057] Dieses Verfahren detektiert CO₂ nicht (ND), weshalb keine CO₂-Werte in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Restkonzentration des Treibmittels wird 125–130 Tage nach Herstellung gemessen. Es wird gewartet, bis im Wesentlichen das gesamte CO₂ aus den Schäumen entwichen ist, bevor die Treibmittel-Restkonzentrationen gemessen werden.

[0058] Die Schaumdichte ist in Pounds per Cubic Foot (pcf) und in Kilogramm pro Kubikmeter (kg/m³) angegeben. Die pph-Werte in Tabelle 1 beziehen sich auf das Gewicht von PS-Harz. Die Wärmeleitfähigkeiten sind in Milliwatt pro Meter Kelvin (mW/m·K) aufgeführt.

Tabelle 1

Gegenstand der Messungen	Einheiten	Vergl.-Bsp. A	Bsp. 1
Schaumdichte	kg/m ³ (pcf)	39,1 (2,44)	37,3 (2,33)
Restlicher HFKW-134a	pph	4,37	3,75
Restlicher HF-KW-365mfc	pph	0,00	1,11
Restliches Ethanol	pph	0,00	0,00
Restliches CO ₂	pph	ND	ND
Restliches Treibmittel insgesamt	pph	4,37	4,86
Insgesamt verbleibendes Treibmittel in %	%	51	55
Sofortiges Lambda	mW/m-K	21,5	21,6
Lambda nach 90 Tagen	mW/m-K	27,8	27,4

[0059] Der Vergleich von Bsp. 1 mit Vergl.-Bsp. A veranschaulicht, dass es zu keiner erheblichen Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit in einem PS-Schaum kommt, wenn in einer zur Herstellung des PS-Schaums verwendeten Treibmittelzusammensetzung Ethanol und HFKW-134a verringert werden und HFKW-365mfc in diese aufgenommen wird.

[0060] Gleichzeitig weist Bsp. 1 mehr restliches Treibmittel auf als Vergl.-Bsp. B und zeigt eine verbesserte Rückhaltefähigkeit der Treibmittelzusammensetzung; dementsprechend gibt es bei der Treibmittelformulierung mit HFKW-365mfc weniger Treibmittelemissionen im Vergleich zur Treibmittelformulierung, die frei von HFKW-365mfc ist.

[0061] Ferner veranschaulicht Bsp. 1, dass HFKW-365mfc länger in einem PS-Schaum verbleibt als HFKW-134a. Nach 125 Tagen befinden sich im Schaum noch 83% von HFKW-365mfc in der Treibmittelzusammensetzung gegenüber 71% von HFKW-134a.

Vergl.-Bsp. B und Bsp. 2-6

[0062] Vergl.-Bsp. B und Bsp. 2-6 werden in ähnlicher Weise vorbereitet wie Vergl.-Bsp. A und Bsp. 1, außer dass jene Treibmittelzusammensetzungen und Drücke bei der Treibmittelzugabe eingesetzt werden, die in Tabelle 2 aufgeführt sind. Vergl.-Bsp. A ist frei von HFKW-365mfc, und Bsp. 2-6 enthalten HFKW-365mfc als teilweisen Ersatz für HFKW-134a, Ethanol und Wasser.

[0063] Die Treibmittelkonzentrationen werden in Gew.-% unter Bezugnahme auf das Gewicht von PS angegeben (die Werte in Klammern betreffen das Treibmittel-Gesamtgewicht). Der Anfangsdruck ist in MPa aufgeführt. Die Gesamtkonzentration des Treibmittels wird in pph unter Bezugnahme auf das Gewicht von PS-Harz und in Mol pro hundert Gramm des PS (Mol/100g PS) dargestellt.

Tabelle 2

Gegenstand der Messungen	Vergl.-Bsp. B	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
HF-KW-134a, in Gew.-%	6,15 (66)	5,40 (55)	4,77 (47)	5,28 (59)	4,79 (49)	4,76 (47)
HF-KW-365mfc, in Gew.-%	0,00 (0)	1,77 (18)	2,65 (26)	1,34 (15)	2,66 (27)	3,09 (30)
Ethanol, in Gew.-%	2,23 (24)	1,77 (18)	1,77 (18)	1,43 (16)	1,42 (15)	1,41 (14)
CO ₂ , in Gew.-%	0,71 (8)	0,71 (7)	0,71 (7)	0,72 (8)	0,71 (7)	0,71 (7)
Wasser, in Gew.-%	0,19 (2)	0,16 (2)	0,17 (2)	0,16 (2)	0,16 (2)	0,16 (2)
Treibmittel-Gesamtkonzentration (in pph)	9,28	9,81	10,07	8,93	9,74	10,13
(in Mol/100g PS)	0,15	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14
Anfangsdruck (MPa)	10,8	12,1	14,9	12,9	11,6	10,9

[0064] Wie in Bsp. 1 erfolgt die Messung der Schaumdichte, des sofortigen Lambdas und des Lambdas nach neunzig Tagen. Außerdem wird gemessen, wie viel von jedem Treibmittel 124 bis 128 Tage nach der Herstellung in den Schäumen verblieben ist (die Anzahl der Tage ist für jeden Schaum aus Tabelle 3 zu entnehmen). Tabelle 3 enthält diese Werte für Vergl.-Bsp. B und für Bsp. 2–6. Wie in Vergl.-Bsp. A und Bsp. 1 werden die Treibmittel-Restkonzentrationen bestimmt. Weder CO₂ noch Wasser ist bei der Messung des restlichen Treibmittels detektierbar. Zur Bestimmung der Treibmittel-Gesamtkonzentration in Tabelle 3 wird davon ausgegangen, dass sowohl CO₂ als auch Wasser aus den Schäumen entwichen sind.

[0065] Die Schaumdichte ist in kg/m³ aufgeführt (die Werte in Klammern stellen Angaben in pcf dar). Die Konzentrationen werden in Gew.-% unter Bezugnahme auf das PS-Harz wiedergegeben und die Wärmeleitfähigkeiten in mW/m·K. Das gesamte Treibmittel ist in pph unter Bezugnahme auf das Gewicht des PS-Harzes angegeben.

Tabelle 3

Gegenstand der Messungen	Vergl.-Bsp. B	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Schaumdichte in kg/m ³ (pcf)	34,0 (2,12)	34,6 (2,16)	34,5 (2,15)	37,2 (2,32)	36,2 (2,26)	36,4 (2,27)
Tage bis zur Untersuchung	128	125	126	124	126	125
Restlicher HF-KW-134a in Gew.-%	4,35	3,97	3,29	3,86	3,78	3,49
Restlicher HF-KW-365mfc in Gew.-%	0,00	1,56	2,05	1,23	2,30	2,47
Restliches Ethanol in Gew.-%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Restliches CO ₂ in Gew.-%	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Restliches Wasser in Gew.-%	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Restliches Treibmittel insgesamt in pph	4,35	5,53	5,34	5,09	6,08	5,96
verbleibender HF-KW-134a in %	71	74	69	73	79	73
verbleibender HFKW365mfc in %	–	88	77	92	86	80
Insgesamt verbleibendes Treibmittel in %	47	56	53	57	62	59
Sofortiges Lambda in mW/m·K	21,8	22,3	21,9	22,0	21,5	22,5
Lambda nach neunzig Tagen in mW/m·W	28,4	27,7	27,5	27,5	27,3	27,3

[0066] Bsp. 2–6 veranschaulichen, dass das teilweise Ersetzen von HFKW-134a, Ethanol, CO₂ und Wasser durch HFKW-365mfc in einer Treibmittelzusammensetzung für Polystyrolschaum sowohl den Wert von Lamb-

da nach 90 Tagen senken, als auch die im Schaum verbleibende Treibmittelmenge erhöhen kann.

[0067] Ferner geht aus Bsp. 2–6 hervor, dass HFKW-365mfc in geringerem Maße aus einem Polymerschaum entweicht als HFKW-134a.

[0068] Ähnliche Vorteile werden erwartet nach Ersetzen anderer NS UB-HFKWs, NSAs und NSCs in Treibmittelzusammensetzungen und beim Herstellen von Schäumen aus anderen Polymeren als Polystyrol.

Vergl.-Bsp. C und Bsp. 7

[0069] 100 pph PS-Harz (XZ40 PS-Harz der Dow Chemical Company) werden in einem 50 mm Einschneckenextruder bei 200°C zusammen mit 2,8 pph Hexabromcyclododekan, 0,15 pph Kupferphthalocyanin-Konzentrat (20 Gew.-% Kupferphthalocyanin in PS-Harz), 0,2 pph Bariumstearat, 0,4 pph lineares Polyethylen niedriger Dichte (DOWLEX® 2247A, DOWLEX ist eine Handelsmarke der Dow Chemical Company) und 0,15 pph Tetranatriumpyrophosphat geschmolzen, um eine Polymerschmelze zu erzeugen. Alle pph-Werte beziehen sich auf das Gewicht des PS-Harzes. Bei XZ40 PS-Harz handelt es sich um einen Blend mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht (M_w) von 151000, einer Polydispersität (M_w/M_n) von 3,1 und einem Schmelzflussindex (MFI) von 33 Gramm pro 10 Minuten (g/10 min). Der MFI wird mittels des ASTM-Verfahrens D-1238 (190°C, 5 kg Last) bestimmt.

[0070] Eine Treibmittelzusammensetzung (siehe unten) wird bei einem Druck von 164 Bar (16.4 Megapascal (mPa)) in die Polymerschmelze gespritzt und mit ihr vermischt, um eine schäumbare Polymerzusammensetzung zu erzeugen. Danach wird eine Abkühlung auf 125°C vorgenommen, und bei Atmosphärendruck wird die schäumbare Polymerzusammensetzung durch eine Schlitzdüse (mit einer Breite von 50 mm und einer Öffnung von 0,8 mm) extrudiert, um einen 30 mm dicken und 180 mm breiten Polymerschaum zu formen.

[0071] Die Treibmittelzusammensetzung (in Gew.-% unter Bezugnahme auf das Gewicht des PS-Harzes und in Klammern im Hinblick auf das Gesamtgewicht des Treibmittels) und die sich daraus ergebenden Schaumparameter für Vergl.-Bsp. C und Bsp. 7 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4

Gegenstand der Messungen	Vergl.-Bsp. C	Bsp. 7
Konzentration von HFKW-245fa in Gew.-%	2,8 (38)	3,0 (33)
Konzentration von HFKW-365mfc in Gew.-%	0 (0)	2,5 (28)
Ethanolkonzentration in Gew.-%	1,4 (19)	1,0 (11)
CO ₂ in Gew.-%	3,2 (43)	2,5 (28)
Gesamtes Treibmittel in pph unter Bezugnahme auf das PS-Gewicht	7,4	9
Gesamtes Treibmittel in Mol/100g PS	0,12	0,12
Dichte in kg/m ³	33	34
Zellgröße in mm	0,3	0,3
Lambda* nach 90 Tagen in mW/m·K	33	31

*Die Bestimmung der Lambda-Werte für Vergl.-Bsp. C und Bsp. 7 erfolgt gemäß dem Standardverfahren EN28301 unter Verwendung einer Probertemperatur von 10°C.

[0072] Bsp. 7 veranschaulicht, dass das teilweise Ersetzen von CO₂, Ethanol und eines NS UB-HFKW (HFKW-245fa) durch einen NS MB-HFKW (HFKW-365mfc) bei Konstanthaltung der Gesamtanzahl des Treibmittels die Wärmeleitfähigkeit des Schaums 90 Tage nach dessen Herstellung gesenkt haben kann.

[0073] Ähnliche Ergebnisse wie jene aus den Bsp. 1–7 sind zu erwarten, wenn andere Polymere, Treibmittelzusammensetzungen und Additive benutzt werden.

Patentansprüche

1. Treibmittelzusammensetzung, umfassend:
 - (a) zumindest einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C;
 - (b) zumindest einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt unter 30°C; und
 - (c) zumindest eine Komponente, die aus niedrigsiedenden Alkoholen und niedrigsiedenden Carbonylverbindungen gewählt wird.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von niedrigsiedenden Carbonylverbindungen ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der niedrigsiedende Alkohol Ethanol ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die niedrigsiedende Carbonylverbindung Aceton ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend zumindest ein zusätzliches Treibmittel, das aus einer Gruppe gewählt wird, die sich zusammensetzt aus Kohlendioxid, Stickstoff, Argon, Wasser, Luft, Helium, Ethern, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, Neopentan, Cyclobutan und Cyclopentan; wobei ein zusätzliches Treibmittel bzw. zusätzliche Treibmittel 50 Gewichtsprozent oder weniger der Treibmittelzusammensetzung umfasst bzw. umfassen.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, weiterhin umfassend Kohlendioxid, wobei das Kohlendioxid 50 Gewichtsprozent oder weniger der Treibmittelzusammensetzung ausmacht.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei (b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan ist.
9. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, welche weiterhin Wasser umfasst.
10. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei zumindest einer von (a) 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan ist; zumindest einer von (b) 1,1,1,2-Tetrafluorethan ist; und zumindest eine von (c) Ethanol ist.
11. Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 10; welche weiterhin 50 Gewichtsprozent oder weniger Kohlendioxid umfasst, und zwar basierend auf dem Gewicht der Treibmittelzusammensetzung.
12. Verfahren zur Herstellung eines Polymerschaums, umfassend die Schritte:
 - (a) Erzeugen einer schäumbaren Polymerzusammensetzung aus einem Polymer und der Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1; und
 - (b) Aufschäumen der schäumbaren Polymerzusammensetzung zu einem Polymerschaum.
13. Polymerschaum, welcher Folgendes umfasst:
 - (a) ein Polymer;
 - (b) einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt von 30°C oder mehr und von unter 120°C;
 - (c) einen teilfluorierten Fluorkohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt unter 30°C; und
 - (d) zumindest eine Komponente, die aus niedrigsiedenden Alkoholen und niedrigsiedenden Carbonylverbindungen gewählt wird.
14. Polymerschaum nach Anspruch 13, wobei das Polymer aus der Gruppe gewählt wird, die sich zusammensetzt aus Polystyrol, Polypropylen, Polyethylen, Polycarbonat und Polyester.
15. Polymerschaum nach Anspruch 13, wobei das Polymer Polystyrol ist.
16. Polymerschaum nach Anspruch 13, wobei der Polymerschaum gemäß ASTM D2856-A zu über 90 Prozent geschlossenzellig ist.

17. Polymerschaum nach Anspruch 13, wobei der Polymerschaum eine thermische Leitfähigkeit von weniger als 35 Milliwatt pro Meter Kelvin 90 Tage nach der Herstellung besitzt, wie durch ASTM-Verfahren C-518-98 unter Verwendung einer Probentemperatur von 24°C bestimmt.

18. Schäumbare Polymerzusammensetzung, umfassend ein Polymer, in welchem die Treibmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 dispergiert ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen