



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 892 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 29 C 67/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der von dem Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 29 C / 303 347 7

(22) 01.06.87

(44) 19.03.92

(71) siehe (73)

(72) Langer, Matthias, Dipl.-Ing.; Braun, Wilfried, Dipl.-Ing.; Steinbrecher, Bernhard, Dipl.-Chem.; Harzer, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Helbig, Dietmar, Dipl.-Chem.; Lepsius, Eckhard, Dipl.-Jur., DE

(73) Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie GmbH, Meißner Ring 1, O - 9200 Freiberg, DE

(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen

(55) Schaumstoff; Extrusion; Polymere; Porigkeit; Weichmacher; Treibmittel; PVC-w; PUR; PS; PA; PES

(57) Verfahren zur Herstellung von polymeren Schaumstoff-Bahnenmaterialien nach dem Extrusionsverfahren unter Verwendung physikalisch wirkender Treibmittel, wobei letzteres vor der Einspritzung in die Schmelze teilweise dem Weichmacher beigemischt und die zu extrudierende Polymeren-Mischung nur den Restanteil des beim Endprodukt gewünschten Weichmachergehaltes enthält und dabei feinporige Schäume erreicht werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von polymeren Schaumstoff-Bahnenmaterialien, vorzugsweise aus PVC-w und PUR, nach dem Extrusionsverfahren unter Verwendung physikalisch wirkender Treibmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Treibmittel vor der Einspritzung in die Schmelze anteilig mit Weichmacher vermischt wird und die zu extrudierende Polymermischung dabei nur den Restanteil des beim Endprodukt gewünschten Weichmachergehaltes enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anteile Treibmittel:Weichmacher bei dem einzuspritzenden Gemisch zwischen 1:0,5 und 1:10 liegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem zu verschäumenden Polymeren um PVC-w, PUR, PS, PA oder PES handelt.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Schaumstoff-Bahnenmaterialien, die durch Extrusion des Polymeren unter Einspritzung des physikalisch wirkenden Treibmittels in die Schmelze erzeugt werden. Das Verfahren wird vorzugsweise bei der Schaumstoffherstellung aus PVC-w und PUR, kann aber auch für die Schaumstoffherstellung aus PS, PA oder PES angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Schaumstoffe aus thermoplastischen Kunststoffen durch Extrudieren und Eindüsen von physikalisch wirkenden Treibmitteln in die Schmelze herzustellen. Dieses Verfahren wird sowohl zur Herstellung von treibmittelhaltigen Granulaten als auch zur sofortigen Halbzeugherstellung angewendet.

„Schäume aus der thermoplastischen Schmelze“, VDI-Kunststofftechnik, VDI-Verlag Düsseldorf 1981.

So wird nach DD-WP 144734 ein Treibmittelgemisch aus 80 Ma.-% Difluordichlornethan und 20 Ma.-% Monofluortrichlormethan als Treibmittel in die Schmelze eingespritzt. Die Gleichmäßigkeit und Größe der sich während der Entspannung bildenden Blasen hängt in der Hauptsache von der Art und Menge des der Polymerschmelze zugesetzten Poren bzw. Keimbildners ab. Bekannt sind als Keimbildner feinteilige in der Schmelze dispergierte Substanzen wie Talkum, Kieselsäureprodukte (P. Berger, Neue Verpackung 10/76, S. 1064/1065), Metalloxide, Metallsalze, insbesondere Metallstearate, DE OS 2832287 (DE-OS 2811845) mit Teilchendurchmessern, vorzugsweise 30 µm (DE-OS 2944068). Vielfach angewendet wird als Keim- bzw. Porenbildner ein Gemisch aus Natriumhydrogencarbonat und einer organischen Säure, insbesondere Zitronensäure bei dessen Umsetzung in der Wärme bereits Gase entstehen, die dann Keime für die eigentlichen Treibmittel – Gase bilden (DOS 2008481), (Helberg, Kunststoffe 1985 H. 6, S. 342–345).

Aus der Praxis ist jedoch bekannt, daß die sich bildenden Umsetzungsprodukte bei der Breitschlitzdüsenextrusion zu Düsenverstopfungen führen können.

Bekannt ist ein Verfahren zur Eindüsung von Inertgas, zusammen mit dem physikalisch wirkenden Treibmittel in die Kunststoffschmelze (DE-OS 1778104).

Weiterhin ist bekannt Zellschaumkörper auf VC-Basis vorzugsweise nach dem Extrusionsverfahren unter Verwendung bestimmter Anteile sogenannter Schaumkonditionierharz, wobei Acryl- oder Harze auf Styrolbasis zum Einsatz kommen, herzustellen. Diese Harzzusätze beschleunigen die PVC-Gelierung und verhindern Koaleszens oder Kontraktion der gebildeten Blasen durch Erhöhung der kohäsiven Komponente der Schmelze. Es kommt dabei zu synergistischen Effekten mit den Keimbildnern, die zu stark expandierten Schäume mit feiner Porenstruktur führen sollen (DD-WP 150621). In die gleiche Richtung wirken die Zusätze von EVA-Copolymeren, chloriertem PE, SAN-Copolymeren, ABS-Terpolymeren, Polymethacrylaten u. a. (DD-WP 128047, DE-OS 1629373, DE-AS 1694709, DE-OS 196534, DE-OS 2249435).

Die hierzu genannten Stoffe sind nur schwer beschaffbar und führen zur Verteuerung des Verfahrens.

Angaben zur Verbesserung der Gaslösung bzw. Gasdispergierung bei der Extrusion von thermoplastischen Schmelzen wurden nicht bekannt. Dies ist jedoch als wesentliche Grundlage der Erreichung einer gleichmäßigen Schaumstruktur zu betrachten. Die Verteilung der in die Schmelze eingedüsten Gase, erfolgt dabei bisher allein durch mechanische Kräfte, d. h. in der Hauptsache durch die turbulente Strömung der die Schmelze im Extruder unterworfen ist.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung sollen auf einfache Weise die Nachteile des Standes der Technik behoben werden und feinporige, gleichmäßige Schaumstoffbahnen aus Polymeren nach dem physikalischen Schäumverfahren hergestellt werden, wobei gute Verarbeitungseigenschaften und ein günstiges Nutzen-Aufwand-Verhältnis beibehalten werden sollen.

Wesen der Erfindung

Aufgabe:

Es soll eine Verbesserung der Gaslösung bzw. Gasdispergierung bei der Extrusion mittels einer feineren Verteilung des beim Extrusionsprozeß in die Schmelze eingedüsten Treibmittels erreicht werden, d. h. die Dispersion soll bis in den zwischenmolekularen Bereich erfolgen.

Merkmale der Erfindung

Überraschenderweise wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß vor dem Prozeß des Eindüsen in die Schmelze das Treibmittel in einem Teil des im Produkt angestrebten Weichmachers gelöst wird. Der andere Weichmacheranteil befindet sich in dem zu verarbeitenden Dryblend. Durch Eindüsen des Weichmacher-Treibmittel-Gemisches wird nun das Treibmittel weitgehend feindispers in der Schmelze verteilt, da der eingedüste Weichmacher, der die Aufgabe der Minderung der zwischenmolekularen Kräfte durch Einlagerung zwischen die Molekülketten erfüllt, das Treibmittel gewissermaßen mitschleppt und so das Treibmittel bis in den zwischenmolekularen Bereich verteilt. Die durch den hohen Schmelzedruck im Extruder zunächst erzwungene Lösung der feinsten Treibmitteltröpfchen wird durch Absenken des Druckes im Düsenaustrittsbereich des Extruders wie an sich bekannt vermindert bzw. völlig abgebaut, so daß unter der vorhandenen Wärmeeinwirkung der Phasenwechsel der Tröpfchen von flüssig zu gasförmig erfolgen kann, was das Aufschäumen der Schmelze zu Folge hat. Wie bekannt, wird die Schmelze nach Verlassen der Düse abgekühlt und damit in ihrer Schaumstruktur fixiert.

Ausführungsbeispiel

1. In den Voriagebehälter einer mit einem 19-mm-Laborextruder gekoppelten Einspritzpumpe wird ein Gemisch aus 5 MT Weichmacher DOP und 1 MT Fluorkohlenwasserstoff Fridohna 113 bei Raumtemperatur ($< 40^{\circ}\text{C}$) eingefüllt. Der Extruder wird mit einem Dryblend beschickt, welches 35 MT DOP auf 100 MT PVC, sowie 4 MT Stabilisator 218, 0,5 MT TNPP, 0,5 MT Calciumstearat, 0,5 MT Paraffincompound 1313 und als Keimbildner 0,5 MT Suprasil enthält. Die Einspritzung des Treibmittel-Weichmacher-Gemisches erfolgt so, daß auf 100 MT PVC 42 MT Gemisch bei einem Druck von 80 at in die auf 180°C erhitzte Schmelze eingedüst werden. Nach der Eindüsenstelle wird die Schmelzetemperatur kontinuierlich auf 150°C Düsentemperatur abgesenkt und das Material durch eine Breitschlitzdüse ausgepreßt. Das Material wird in einen 0,5-mm-Walzenspalt geführt der von zwei gekühlten Stahlwalzen gebildet wird. Nachdem das Material eine weitere Kühlwalze passiert hat, wird die Schaumfolienbahn aufgewickelt. Die entstehende Schaumfolie mit einem Weichmachergehalt von 38% ist für den Einsatz als schall- bzw. wärmedämmende Isolationsfolie geeignet. Bei Dublierung mit einer PVC-w-Kompaktfolie durch Kaschierung oder Koextrusion ist eine wasserdichte Isolierfolie mit Dämmeigenschaften erreichbar.
 2. Eine Anlagenkombination nach Beispiel 1 wird mit einem Weichmacher-Treibmittel-Gemisch von 2:1 und einem Dryblend mit 100 MT PVC, 20 MT Weichmacher DOP und dem gleichen Stabilisator-, Gleitmittel- und Keimbildnersystem wie unter 1 beschickt. Die Gemisch-Dosierung erfolgt so, daß 21 MT Gemisch bei einem Druck von 90 at in die auf 170°C erhitzte PVC-w-Schmelze eingedüst werden. Bis zur angebauten Breitschlitz-Plattendüse wird die Schmelzetemperatur auf 150°C abgesenkt. Der anstrebende Schaumstoffstrang wird durch Luft abgekühlt und mittels Querschneideeinrichtung in Platten geschnitten. Die formstabilen PVC-w-Schaumstoffplatten sind als Isolierplatten auf dem Baustoffsektor einsetzbar.
 3. Unter Zusatz von 8 MT TiO_2 -Farbpigment-Gemisch wird die ansonsten gleiche Rezeptur wie unter 1. unter gleichen Bedingungen extrudiert. Nach Abziehen des Schmelzstoffstranges wird dieser nochmals durch Strahler erhitzt und geprägt. Die erhaltene Folie ist anwendbar als Dekorationsfolie z. B. in der Automobil-Innenausstattung.
- Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise wurden auf sehr ökonomische Weise stets feinporige, gleichmäßige Schaumstoffbahnen erhalten.