

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131548



(51) Int. Cl. ² C 08 J 3/24
C 08 J 9/04

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	1254/68
(22) Inngitt	01.04.68
(23) Løpedag	01.04.68
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	08.10.68
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	10.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	05.04.67 Forbunds- republikken Tyskland, nr. B 91913

(71)(73) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
67 Ludwigshafen am Rhein, Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) ZIZLSPERGER, Johann, Frankenthal,
STASTNY, Fritz, Ludwigshafen am Rhein,
BECK, Gilbert, Ludwigshafen am Rhein,
ZETTLER, Hans Dieter, Ludwigshafen am Rhein,
PFANNMUELLER, Helmut, Limburgerhof,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

(54) Fremgangsmåte for fremstilling av for-
nett skumplast på basis av termo-
plastiske etylen-kopolymerer.

Oppfinnelsens gjenstand er en fremgangsmåte til fremstilling av skumformige etylen-kopolymerer.

Det er kjent at man kan øke varmekfastheten av skumplast ved fornetning ved hjelp av peroksyder eller energirik stråling.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av fornett skumplast på basis av termoplastiske etylen-kopolymerer som inneholder a) 60-97 vekt% etylen, b) 3-40 vekt% av en eller flere vinylestere av syrer med 2-5 C-atomer eller alkylestere av etylenisk umettede mono- eller dikarboksylsyrer med opp til 5 C-atomer, og eventuelt c) opp til 20 vekt% akryl- eller metakrylsyre, ved blanding av etylen-kopolymerene med drivmidler, fornetningsmidler og ytterligere hjelpestoffer ved temperaturer på 10-100°C over polymerenes krystallittsmeltepunkt og ved trykk som ligger over drivmiddeltrykket ved blandingstemperaturen.

131548

Fremgangsmåten er karakterisert ved at kopolymerene tilblandes, som fornetningsmidler og hjelpestoffer:

- 1) 0,5-5 deler svovel,
- 2) 0,5-7 deler av et oksyd av et toverdig metall,
- 3) 0,2-5 deler vulkanisasjonshjelpemiddel og
- 4) 0,2-2 deler av en fettsyre eller harpikssyre, hvor alle deler er vektdeler som er regnet på 100 vektdeler kopolymer, hvoretter den homogene masse ekspanderes på kjent måte.

Fra GB-PS 1 050 164 er det riktignok kjent å fremstille fornettete skumplast på basis av etylenkopolymerer, idet man som fornetningsmiddel benytter organiske peroksyder. For å muliggjøre tilblendingen av peroksyd ved moderate temperaturer tilsatte man en liten mengde oppløsningsmiddel (svellemiddel) for polymeren. Da peroksydfornettete plast er vanskelig å ekstrudere, ble ekstruderingen foretatt så raskt at bare en del av fornetningen fant sted i ekstruderen. Fornetningen ble fullført i en varmesone som var anordnet etter ekstruderen.

Søkeren har imidlertid funnet at det heller ikke ved disse tiltak er mulig å arbeide med peroksyder som fornetningsmidler på tilfredsstillende måte, da peroksydfornetningen har tendens til å forløpe uensartet, slik at det i produktet finnes områder som er meget sterkt fornettete, og slike som praktisk talt ikke er fornettete. Fornetningsandelen, regnet på hele produktet, kan da være lav. Et slikt produkt lar seg riktignok ekstrudere, men i det ekstruderte materiale opptrer det stadig forstyrrelser på grunn av de sterkt fornettede områder. Resultatet blir derfor intet homogent, — men et kvalitativt mindreverdige ekstrudat.

I motsetning til ovenstående oppstår det ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse jevn fornetning. Fremfor alt lar de fornettede olefin-kopolymerer seg ekstrudere uten forstyrrelser. I motsetning til den teknikk som anvender peroksyd, er det her mulig å ekstrudere også sterkt fornettede olefin-kopolymerer (kfr. f.eks. eksempel 7 i det følgende). Dette faktum henger sammen med den forskjellige art av fornetning, idet fornetningen av blandingen ifølge oppfinnelsen foregår ved hjelp av svovelbroer. Hvorledes denne eksperimentelt påviste effekt kan forklares teoretisk, kan man riktignok ikke si med sikkerhet i dag.

De svellemidler som anvendes ifølge det britiske patent-skrift, stemmer for øvrig delvis overens med de drivmidler som anvendes ifølge den foreliggende oppfinnelse. Når det gjelder vulkanisasjonshjelpemidlene, så er det kjent at disse forhøyer metall-oksydens evne til å fornemme vinylkloridplast, se GB-PS 1 015 413. Det dreier seg imidlertid her om en helt annen plast, og det antydes ingenting om at den skal oppskummes.

En fremgangsmåte som viser stor likhet med den foreliggende oppfinnelse, men ikke omfatter tilsetningen av elementært svovel, er omtalt i den avdelte søknad nr. 3860/72.

Som drivmiddel kan man ifølge oppfinnelsen anvende hydrokarboner og halogenerte hydrokarboner hvis kokepunkt ligger 25 til 150°C under smeltepunktet for kopolymerisatet. Med smeltepunkt menes her krystallittsmeltepunktet. Egnede drivmidler er

a) alifatiske hydrokarboner med 3 til 5 C-atomer, såsom propan, butan, pentan eller propen, buten eller penten. Spesiell betydning som drivmiddel har isobutan eller hydrokarboner med 5 til 7 karbonatomer og minst 2 sidestående metylgrupper, som har kokepunkt mellom -10 og +60°C. Av slike kan nevnes isopentan, isoheksan, 2,2-dimetylbutan. Av de klorerte hydrokarboner skal fremfor alt nevnes metylklorid, etylklorid og diklormetan.

Egnede klorfluorkarbonforbindelser er diklordifluormetan, fluortriklormetan, monofluorklormetan, 1,2,2-trifluortrikloretan og 1,1,2,2-tetrafluordikloretan.

Man anvender slike mengder av drivmidler at blandingene inneholder 15 til 35 vektdeler av drivmidlet, regnet på 100 vektdeler kopolymerisat. Mengden av drivmidlet retter seg etter den ønskede volumvekt av det skumformige etylen-kopolymerisat og av trykk- og temperaturbetingelsene under forarbeidingen.

b) Faste drivmidler som spaltes ved skummetemperaturen, under dannelse av nitrogen eller karbonsyre, f.eks. azoforbindelser såsom azodikarbonamid eller azoiso-smørsyredinitril eller aromatiske sulfhydrazider. Videre kan karbonater i blanding med syrer såsom blandinger av natriumkarbonat og organiske syrer brukes.

Etylen-kopolymerisatene blandes med drivmidlet i nærvær av svovel, oksyder av toverdige metaller, fett- eller harpikssyrer og vulkanisasjonsakseleratorer.

Av metalloksydene er bariumoksyd og sinkoksyd særlig egnet.

131548

Av fettsyrene kommer især stearinsyre, oljesyre og palmitinsyre på tale.

Med vulkanisasjonshjelpemidlene som kan anvendes i forbindelse med oppfinnelsen, forståes slike stoffer som anvendes til akselerering av vulkaniseringen av kautsjuk. Egnede forbindelser er f.eks. tiazoler såsom 2-merkaptobenzotiazol og/eller dibenzotiazoldisulfid. Meget godt egnet er videre tetraalkyl- og/eller dialkyldiaryltiuramdisulfider, f.eks. tetraetyltiuramdisulfid. Videre kan man som vulkanisasjonsakseleratorer anvende sterke baser fra piperidin- eller guanidinrekken, respektive organiske derivater av ammoniakk, eller ammoniumforbindelser med 1 til 4 alifatiske rester, såvel som kondensasjonsprodukter av alifatiske aldehyder med ammoniakk eller aminer. Egnet er f.eks. difenylguanidin, heksametylentetramin eller krotonylidenanilin.

For fremstilling av skumstoffer med særlig fin cellestruktur kan det tilsettes såkalte kimdannere. Særlig egnet er finpulveriserte silikater, f.eks. talkum, som hensiktsmessig anvendes i mengder fra 1 til 3 vektprosent, regnet på kopolymerisatet. Anvendelsen av slike inerte pulvermaterialer som kimdannere ved polystyren-skumplastekstrudering er i og for seg kjent fra det prioritetseldre norske utlegningsskrift nr. 129 910. Også de faste drivmidler kan gjøre tjeneste som kimdannere, når de tilsettes i mindre mengde ved siden av et væskeformig drivmiddel.

Blandingene kan foruten de nevnte komponenter inneholde ytterlige komponenter, såsom fyllstoffer, farvestoffer, flammebeskyttende midler, antistatiske midler, stabiliserende midler, glidemidler eller også andre polymerisater, f.eks. polyetylen, polypropylen og polyisobutylen. Disse andre polymerisater kan foreligge i mengder opptil 20 vektprosent, regnet på kopolymerisatet.

De termoplastiske etylen-kopolymerisater blandes i termoplastisk tilstand med drivmidlene. Man arbeider da som sagt ved temperaturer som ligger 10 til 100°C, spesielt 30 til 90°C over polymerisatenes krystallittsmeltepunkt. Blandingene holdes under trykk som ligger over drivmiddeltrykket, slik at drivmidlet under blandingsbetingelsene stadig foreligger i flytende tilstand. Med drivmiddel-trykket forstår man drivmidlets damptrykk over det smeltede kopolymerisat. Blandingene ekspanderes etter endt blandingsprosess i homogen tilstand. Med dette skal det forstås at blandingene bringes inn i en sone hvor trykket ligger under drivmiddeltrykket ved blandingstemperaturen. Mest hensiktsmessig er det å

ekspandere blandingen i en sone med atmosfæretrykk. Til fremstilling av blandingen anvender man med fordel kontinuerlig arbeidende blandeinnretninger. Blant disse har særlig ekstrudere (skruepresser) vist seg egnet. Dimensjonene på blandeinnretningen skal velges slik at det danner seg en homogen blanding av etylen-kopolymerisat, tilsetningene og drivmidlet ved utløp fra blanderommet og inntreden i ekspanderingssonen. Blandingene kan også fremstilles i diskontinuerlig arbeidende innretninger, f.eks. i trykkbeholdere med røreinnretning. Etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man oppnå skumplast av forskjellig form. Således kan man oppnå endeløse skumprofiler, f.eks. plater, oppblåste folieslanger eller rør. Fremgangsmåten egner seg også til omhylling av gjenstander med skumplast.

Fremgangsmåten har særlig betydning ved fremstillingen av findelte skumstoffer. Disse kan f.eks. oppnås ved kontinuerlig utpressing av de blandinger som skal oppskummes, og oppdeling av blandingen før oppskummingen. Man oppnår ifølge fremgangsmåten med flytende drivmidler skumstoffpartikler med diametre mellom 3 og 20 mm, hvis volumvekt kan ligge over 15 g/l, fortrinnsvis mellom 15 og 40 g/l. Med faste drivmidler oppnås skumstoffer med 300 til 600 g/l volumvekt. Slike skumstoffpartikler kan f.eks. anvendes som polstringsmateriale, fyllstoffer for puter, isolasjon eller som midler til å gjøre grunnen (jordbunnen) porøs. Plater og folier som er fremstilt i henhold til oppfinnelsen, gjør nytte ved varme- og lydisolasjon.

De ifølge fremgangsmåten oppnådde skumstoffer har et gelinnhold som kan ligge mellom 20 og 70 vektprosent. Med gelinnhold skal det forstås de uløselige andeler som eksempelvis bestemmes ved å løse polymerisatet i dekahydronaftalin ved temperaturer på 140°C. De oppnådde skumstoffer har en termisk stabilitet som ligger 20 til 30°C over den termiske stabilitet for skumstoffer som utelukkende fremstilles ved anvendelse av kopolymerisatene. Det var, som foran omtalt, overraskende at de blandinger som ifølge oppfinnelsen skal oppskummes, til tross for det høye gelinnholdet lar seg presse ut gjennom dyser og skumme opp.

De i eksemplene nevnte deler er vektdeler.

Eksempel 1

100 deler av et terpolymerisat av 82 deler etylen, 8 deler akrylsyre og 10 deler akrylsyre-t-butylester blandes med 1 del svovel, 2,5 deler sinkoksyd, 0,5 del palmitinsyre og 1 del difenyl-

131548

guanidin i 3 deler talkum. I en dobbeltskrue-ekstruder plastifiseres 60 deler av denne blanding pr. time og blandes med 9 deler isobutan. Oppholdstiden i ekstruderen utgjør for blandingen 4 minutter, og topptemperaturen er 160°C . Den homogene blanding presses ut over en bredspaltet dyse med dimensjonene $75 \times 4,7$ mm. Derved skummer massen opp til et endeløst skumbånd med tverrsnitt 80 cm^2 . Volumvekten av skummet utgjør 22 g/l, gelinnholdet 46 vektprosent (dette bestemmes ved oppløsning av skummet ved 140°C i dekahydronaftalin. Prosentene angir skummets innhold av uløselige bestanddeler).

Skummet er varmebestandig opptil 100°C . Det kan f.eks. anvendes som kulde- og varmeisolasjon.

En under de samme betingelser ekstrudert blanding, som ikke inneholder noen tilsetninger (svovel, sinkoksyd, palmitinsyre og difenylguanidin), fører ved anvendelse av dyser med samme åpning ikke til noe brukbart skum. Reduserer man dyse-tverrsnittet til $30 \times 4,7$ mm, så kan man oppnå et skum som har et tverrsnitt på 30 cm^2 og en varmebestandighet opptil 75°C . Dette skum har mer grovcellet struktur.

Eksempel 2

100 deler av et kopolymerisat av 78 deler etylen og 22 deler akrylsyre-t-butylester blandes tørt med 1,8 deler svovel, 7 deler bariumoksyd, 2 deler stearinsyre, 1,5 deler 2-merkaptobenzotiazol og 2 deler talkum. 18 deler av denne blanding plastifiseres pr. time i en enkeltskrue-ekstruder og blandes med 3 deler tetrafluordikloretan. Oppholdstiden i ekstruderen utgjør 3 minutter og topptemperaturen 165°C . Ekstruderer man gjennom en runddyse med 4 mm diameter og fordeler den oppskummende streng ved hjelp av en varm-avkutningsinnretning, så oppnås partikler med diameter 12 mm.

Skumpartiklene har et gelinnhold på 68 vektprosent og en varmestabilitet på 95°C .

Med skum fra kopolymerisatet uten fornettende tilsetninger oppnås bare varmestabiliteter på 75°C . Et forsøk på å forbedre varmestabiliteten ved tilsetning av 1 del benzoylperoksyd, førte alt etter temperaturføringen av ekstruderen enten ikke til noen merkbar fornetting av kopolymerisatene eller til plutselig, fullstendig fornetting og derved til stillstand av arbeidsgangen.

Eksempel 3

100 deler av et kopolymerisat av 72 deler etylen, 5 deler akrylsyre-t-butylester og 17 deler akrylsyre blandes tørt med 0,5 del svovel, 1,5 deler magnesiumoksyd, 1 del stearinsyre og 0,8 del tetrametyltiuramdisulfid, samt 3 deler talkum. Denne blanding plastifiseres i en ekstruder ved en gjennomgang av 15 deler pr. time og blandes med 3 deler av en hydrokarbonblanding av 60 vektprosent isobutan og 40 vektprosent n-butan. Den homogene blanding ekspanderes over en folieblåsedyse. Det oppstår en skumfolie-slange med lukkede celler av volumvekt 60 g/l med tykkelse 1 mm og gelinnhold 30 vektprosent.

Eksempel 4

100 deler av et etylen-kopolymerisat som inneholder 12 deler vinylacetat innpolymerisert, blandes tørt med 1 del svovel, 2 deler sinkoksyd, 1 del harpikssyre, 0,8 del dibenzotiazoldisulfid og 0,5 del azodikarbonamid som gassavspaltende kimdanner. Blandingen plastifiseres under tilsetning av 15 deler isopentan pr. 100 deler polymerisat i en enkeltskrue-ekstruder med foransjaltet utførselsekstruder og ekstruderes i form av en rundprofil. Den oppnådde skumstreng har et gelinnhold på 21 vektprosent.

En skumstreng som var fremstilt ut fra kopolymerisatet og drivmidlet uten tilsetningene i henhold til oppfinnelsen, hadde den halve diameter og en mer grovcellet struktur.

Eksempel 5

100 deler av et kopolymerisat av 85 deler etylen, 5 deler akrylsyre-t-butylester og 10 deler akrylsyre blandes tørt med 1 del svovel, 1,5 deler bariumoksyd, 1 del oljesyre, 1 del dibenzotiazoldisulfid og 3 deler azodikarbonamid. Denne blanding plastifiseres i en ekstruder ved gjennomføring av 20 deler pr. time og formes til et rør med diameter 10 cm og veggtykkelse 1 mm. Det fremkomne materiale har volumvekt 450 g/l og gelinnhold 35 vektprosent.

Eksempel 6

100 deler av et kopolymerisat som inneholder 12 deler akrylsyre-t-butylester innpolymerisert, blandes tørt med 1 del svovel, 3 deler sinkoksyd, 1 del tetrametyltiuramdisulfid, 3 deler stearinsyre og 3 deler natriumhydrogenkarbonat. Blandingen forarbeides til plater i en sprøytstøpemaskin. På denne måte ble det fremstilt en plate med diameter 50 cm og tykkelse 2 cm. Sluttproduktet hadde en volumvekt på 540 g/l og et gelinnhold på 28 vektprosent.

131548

Eksempel 7

100 deler av et kopolymerisat av 83 deler etylen og 17 deler akrylsyre-n-heksylester blandes tørt med 2,1 deler svovel, 5 deler sinkoksyd, 2 deler stearinsyre, 1,7 deler dibenzotiazol-disulfid, 2 deler talkum og 15 deler N,N-dinitrosopentametylen-tetramin som drivmiddel. 15 deler av denne blanding mykgjøres pr. time i en enkeltskrue-ekstruder og ekspanderes over en bredspaltedyse. Skumbåndet som fremkommer, har en volumvekt på 450 g/l, et gelinnhold på 70 % og en varmestabilitet på 98°C.

Eksempel 8

100 deler av et kopolymerisat av 90 deler etylen og 10 deler propionsyrevinylester blandes tørt med 1 del svovel, 2 deler sinkoksyd, 1 del stearinsyre, 0,3 del 2-merkaptobenzotiazol og 2 deler silisiumdioksyd som kimdanner. Blandingen mykgjøres i en dobbeltskrue-ekstruder under tilsetning av 13 deler isobutan pr. 100 deler polymerisat og ekspanderes i form av en skumstreng gjennom en hulldyse. Det oppnådde skum har et gelinnhold på 29 % og en volumvekt på 40 g/l.

Eksempel 9

100 deler av et kopolymerisat av 92 deler etylen og 8 deler vinylacetat blandes tørt med 1,5 deler svovel, 2 deler sinkoksyd, 0,5 del stearinsyre, 0,4 del 2-merkaptobenzotiazol og 2,5 deler silisiumdioksyd som kimdanner. Blandingen mykgjøres i en dobbeltskrue-ekstruder under tilsetning av 15 deler n-butan pr. 100 deler polymerisat og presses gjennom en hulldyse i form av en skumstreng. Det oppnådde skum har et gelinnhold på 33 % og en volumvekt på 40 g/l.

Eksempel 10

100 vektdeler av et kopolymerisat av 96 deler etylen og 4 deler maleinsyredietyler blandes tørt med 2,1 deler svovel, 5 deler sinkoksyd, 2 deler stearinsyre, 1,9 deler dibenzotiazoldisulfid og 2 deler talkum. Blandingen mykgjøres i en dobbeltskrue-ekstruder under tilsetning av 12 deler pentan pr. 100 deler polymerisat og presses gjennom en bredspaltedyse. Det fremstilte skumbånd har en volumvekt på 80 g/l, et gelinnhold på 65 % og en varmestabilitet på 96°C.

131548

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåte for fremstilling av fornettete skumplast på basis av termoplastiske etylen-kopolymerer som inneholder

- a) 60-97 vekt% etylen,
- b) 3 -40 vekt% av en eller flere vinylestere av syrer med 2 -5 C-atomer eller alkylestere av etylenisk umettede mono- eller dikarboksylsyrer med opp til 5 C-atomer, og eventuelt
- c) opp til 20 vekt% akryl- eller metakrylsyre

ved blanding av etylen-kopolymerene med drivmidler, fornetningsmidler og ytterligere hjelpestoffer ved temperaturer på 10-100°C over polymerenes krystallittsmeltepunkt og ved trykk som ligger over drivmiddeltrykket ved blandingstemperaturen, k a r a k - t e r i s e r t ved at kopolymerene tilblandes, som fornetningsmidler og hjelpestoffer:

- 1) 0,5-5 deler svovel,
- 2) 0,5-7 deler av et oksyd av et toverdige metall,
- 3) 0,2-5 deler vulkanisasjonshjelpemiddel og
- 4) 0,2-2 deler av en fettsyre eller harpikssyre, hvor alle deler er vektdeler som er regnet på 100 vektdeler kopolymer,

hvoretter den homogene masse ekspanderes på kjent måte.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 103068 (39b-22/06), 127.242 (39b⁴-47/10),
129910 (39b⁴-47/08)
Britisk patent nr. 1011981 (s. 12, avsn. 1), 1015413, 1050164, 1092225
BRD utl. skrift nr. 1109883, 1157388 (begge 39b-22/06)
US patent nr. 2388169 (260-79,5), 3067147 (260-2,5)
"Plaste und Kautschuk", vol. 13, s. 258-262 (1966)