

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 157557 B

(21) Patentansøgning nr.: 2330/81

(51) Int.Cl.⁵ C 08 J 9/14

(22) Indleveringsdag: 27 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 30 nov 1981

(44) Fremlagt: 22 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 maj 1980 US 154332

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Chung Poo *Park; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Opskummet polyolefinmateriale og fremgangsmåde til fremstilling af genstande af polyolefinskumstof

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3657165

(57) Sammendrag:

2330-81

Anvendelsen af et blandet skummiddel, der har et mættet damptryk ved 100°C på 22-32 kg/cm², og som omfatter 50-95 vægt% dichlordifluormethan og 5-50 vægt% alifatisk hydrocarbon eller halogeneret hydrocarbon (f.eks. trichlormonofluormethan), som har Kp. 0-50°C, ved en ellers konventionel olefinpolymer-ekstruderingsopskumningsproces, hvor der anvendes et stabilitetsregulerende middel (f.eks. stearamid, EAA copolymer, etc.) og et blandet skummiddel, giver lukkede olefinpolymerskumstofgenstande med forøgede, maksimalt opnåelige tværsnit og god dimensionsstabilitet.

Visse polymere kan selv virke som stabilitetsregulerende middel.

Der beskrives også et ekspanderbart olefinpolymermateriale, som omfatter en ethylenpolymer, 0,12-0,4 g mol pr 100 g polymer af det særlige blandede skummiddel og nok stabilitetsregulerende middel til at hindre svind i skumproduktet til under 85% af det oprindelige volumen.

DK 157557 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af lukket-cellede olefinpolymerskumstofgenstande med forøgede maksimalt opnåelige tværsnitsarealer på en given type eller størrelse af et ekstruderingsapparat og med god dimensionsstabilitet, ved hvilken fremgangsmåde en normalt fast olefinpolymer varmeplastificeres under forhøjet temperatur og tryk, og blandes grundigt med et stabilitetsregulerende middel og med en blanding af skummidler bestående af dichlordifluormethan og et andet skummiddel, hvorefter polyolefinblandingen ekstruderes og afkøles. Endvidere angår opfindelsen opskummet polyolefinmateriale indeholdende polyolefin, en blanding af skummidler bestående af dichlordifluormethan og et andet skummiddel, og et stabilitetsregulerende middel

Det er velkendt at fremstille olefinpolymerskumstoffer ved varmeblødgøring af en normalt fast olefinpolymerharpiks, blande en sådan varmeblødgjort harpiks med et flygtigt skummiddel under varme og tryk til dannelse af en gel, der kan strømme, og derefter ekstrudere gelen ind i en zone med lavere tryk og temperatur for at ekspandere og afkøle gelen til dannelse af det ønskede faste olefinskumprodukt.

Et hyppigt forekommende problem er problemet med at hindre en uacceptabel krympningsgrad af delvis hårdet skumstof under den efter fremstillingen følgende ældnings- eller hærdningsperiode. Under "ældnings"- eller "hærdnings"-perioden diffunderer det anvendte skummiddel lidt efter lidt ud af skumproduktets celler og i stedet diffunderer der lidt efter lidt luft ind i cellerne. Indtil for ganske nylig var der f.eks. kun et skummiddel (nemlig 1,2-dichlortetrafluorethan), som man vidste eller antog var i stand til at give tilstrækkelig dimensionsstabilitet under hærdningsperioden til at tillade den kommercielt levedygtige fremstilling af skumstoffer af ethyleniske polymerharpikser med lav densitet (f.eks. 16-96 kg/m³).

I den aller seneste tid er der blevet udviklet en vis teknologi på området vedrørende stabilitetsregulerende midler i et forsøg på at åbne mulighed for at opnå kommercielt acceptabel

dimensionsstabilitet med et større antal flygtige halogenerede hydrocarbonskummidler. (Se f.eks. US patentskrift nr. 3.644.230 og US patentskrift nr. 4.214.054). Disse fremgangsmåder er, selv om de almindeligvis giver ethyleniske polymerskumstoffer af lav densitet med forbedret dimensionsstabilitet, uheldigvis 5 noget mangelfulde med hensyn til, hvilket maksimalt tværsnit af skumgenstandene, der kan opnås dermed fra en given type ekstruderingsapparat. Det ville følgelig være særdeles ønskeligt at tilvejebringe en forbedret ekstruderingsopskumnings- 10 proces, som er i stand til at give olefinpolymerskumstofgenstande med lav densitet med både forholdsvis store tværsnitsarealer (f.eks. ved at tilvejebringe en forøgelse i det maksimalt opnåelige skumstofftværsnitsareal, der kan opnås med et givet ekstruderingsapparat) og god dimensionsstabilitet så- 15 vel som andre ønskelige skumstofegenskaber, såsom f.eks. lukkede celler af ringe celledørrelse.

Den foreliggende opfindelse tilvejebringer en fremgangsmåde til fremstilling af lukket-cellede olefinpolymerskumstofgen- 20 stande med forøgede maksimalt opnåelige tværsnitsarealer på en given type eller størrelse af et ekstruderingsapparat og med god dimensionsstabilitet, ved hvilken fremgangsmåde en normalt fast olefinpolymer varmeplastificeres og blandes grundigt, under forhøjet temperatur og tryk, med et stabilitetsregulerende 25 middel og med en blanding af skummidler bestående af dichlordifluormethan og et andet skummiddel, hvorefter polyolefinblandingen ekstruderes og afkøles, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at skummiddelblandingen består af 50-95 vægt% dichlordifluormethan og 5-50 vægt% af en alifatisk hydrocarbonforbindelse eller en halogeneret hydrocarbonforbin- 30 delse, som har kogepunkt ved atmosfærisk tryk fra 0-50°C, og at skummiddelblandingen har et mættet damptryk på under 32 kg/cm², men over 25 kg/cm² ved 100°C, og at den resulterende blanding af polyolefin, stabilitetsregulerende middel og skum- 35 midler derefter ekstruderes ind i en zone af lavere tryk og afkøles til dannelse af genstande af polyolefinskumstof. Endvidere tilvejebringes et opskummeligt polyolefinmateriale, som er ejendommeligt ved, at det i alt væsentligt består af en

ethylenhomopolymer eller en i alt væsentligt ikke neutraliseret ethylenisk copolymer afledt fra mindst 50 vægt% ethylen, fra 0,12 til 0,4 g mol pr. 100 g olefinpolymer af et blandet skummiddelsystem, som består af 50-95 vægt% dichlordifluormethan og 5-50 vægt% af en alifatisk hydrocarbonforbindelse eller en halogeneret hydrocarbonforbindelse med et kogepunkt ved normalt atmosfærisk tryk fra 0-50°C, og som har et mættet damptryk ved 100°C på over 25 kg/cm² og under 32 kg/cm², og et stabilitetsregulerende middel i en mængde, som er tilstrækkelig til at hindre svind i en af det opskummede polyolefinmateriale dannet skumstofgenstand til under 85% af dens oprindelige volumen.

Fremgangsmåden er specielt velegnet til fremstillingen af lukket-cellede olefin-polymerskumstofgenstande med forholdsvis lav densitet, f.eks. fra 16 til 96, specielt fra 14 til 48 kg/m³ med forholdsvis ringe eller fin cellestørrelse og med forholdsvis store tværsnitsarealer (f.eks. tværsnitsarealer på over 322,6 til 387,1 cm² bestemt i et plan vinkelret på ekstruderingsretningen af den involverede opskummede genstand). En sådan fremgangsmåde er desuden særlig velegnet på grund af, at den tillader fremstillingen af sådanne genstande uden for stort svind eller krympning under fremstillingen deraf og/eller under lagringen deraf i frisk skumstof- (dvs. delvis hær-det) form. De resulterende opskummede genstande har således i frisk opskummet form forholdsvis god dimensionstabilitet ved omgivelsernes temperatur (f.eks. 21°C). De svinder typisk til ikke under 85, fortrinsvis ikke under 90 og bedst til ikke under 95% af deres opskummede volumen i begyndelsen under sådanne fremstillings og/eller lagringsbetingelser (f.eks. ældning eller hærkning). Sådanne opskummede genstande har desuden også i frisk skumstofform forholdsvis god stabilitet ved forhøjet temperatur og krymper eller svinder typisk ikke til under 80% fortrinsvis ikke til under 85% af deres oprindelige volumen efter længere tids ophold ved 66°C.

Olefinpolymerharpikser, som hensigtsmæssigt anvendes i forbin-

delse med udøvelsen af den foreliggende opfindelse, omfatter ethylenhomopolymere, såsom polyethylen af lav, middelhøj eller høj densitet og ethylencopolymere, såsom ethylen-vinylacetat-copolymere, ethylen-propylencopolymere, ethylen-1-butencopolymere, ethylen-butadiencopolymere, ethylen-vinylchloridcopoly-
5 mere, ethylen-methylmethacrylatcopolymere, ethylen-acrylonitrilcopoly- mere, i alt væsentligt ikke neutraliserede ethylen- acrylsyre-copolymere og lignende. Det foretrækkes som olefin- polymerharpiks at anvende en ethylenhomopolymer eller en
10 copolymer med et ethylenindhold over 50 vægt% fortrinsvis over 75 vægt%. Naturligvis kan blandinger af to eller flere sådanne olefinpolymerharpikser også hensigtsmæssigt anvendes i forbindelse med udøvelsen af den foreliggende opfindelse.

15 Stabilitetsregulerende midler, der er velegnede til den her omhandlede anvendelse, omfatter langkædede fedtsyre/polyol- partialestere, der er beskrevet i US patentskrift nr. 3.644.230, såvel som højere alkylaminer, fedtsyreamider og
20 helestere af højere fedtsyrer, såsom de i US patentskrift nr. 4.214054 beskrevne. Sådanne stabilitetsregulerende additi- ver anvendes typisk i en mængde af størrelsesordenen fra 0,1 til 10 vægt% beregnet på vægten af den anvendte olefinpolymer og de anvendes fortrinsvis i en mængde fra 0,5 til 5 vægt%
25 af den anvendte olefinpolymerharpiks. Foruden (eller i stedet for) de foregående stabilitetsregulerende additiver kan der også til dette formål anvendes i alt væsentligt ikke neutra- liserede copolymere af α -olefiner med forskellige monoethy- lenisk umættede carboxylsyrer, såsom f.eks. copolymere af en
30 størstedel af ethylen, som copolymeriseret dermed indeholder en mindre mængde af en monoethylenisk umættet carboxylsyre såsom acrylsyre, methacrylsyre og lignende. (Carboxylholdige copolymere til sådan permeabilitetsmodifikation indeholder fortrinsvis ethylen-acrylsyre-copolymere med 3-45 fortrinsvis
35 15-45 vægt% acrylsyre, der er copolymeriseret deri). Når der anvendes sådanne carboxylholdige copolymere er den deraf anvendte mængde ikke særlig kritisk, når blot der anvendes

en tilstrækkelig mængde til at bibringe det resulterende olefinpolymerskumstofprodukt den ønskede dimensionsstabilitet. Men som en almen rettesnor (a) vil den, når den carboxylholdige polymer indeholder forholdsvis små mængder sur monomer (f.eks. fra 3-15 vægt% beregnet på en sådan carboxylpolymer) typisk blive anvendt i forholdsvis større mængder (f.eks. fra 40 til 90 vægt% af den samlede polymertørstofindhold) og (b) vil sådan carboxylholdig polymer, når sådan carboxylpolymer indeholder en stor mængde carboxylsyremonomer deri (f.eks. fra 15 til 45 vægt% beregnet på carboxylpolymeren) typisk blive anvendt i en mængde fra 15 til 40 vægt% af den samlede mængde anvendt polymertørstof i ekstruderingsopskumningsprocessen. Når olefinpolymeren, der skal opskummes, selv fungerer som stabilitetsregulerende middel (f.eks. i alt væsentligt ikke neutraliserede copolymere af ethylen og en monoethylenisk umættet carboxylsyre, såsom acrylsyre etc.) er tilsætningen af et yderligere stabilitetsregulerende middel som en særskilt yderligere bestanddel naturligvis ikke nødvendig, da den polymere i dette tilfælde har den dobbeltfunktion både at være den polymere, der skal opskummes, samt at være stabilitetsregulerende middel for sig selv.

Udtrykket "i alt væsentligt ikke neutraliseret", som anvendes heri i forbindelse med carboxylholdige polymere, skal betegne sådanne polymere, hvori kun en ringe mængde (f.eks. under 5% og fortrinsvis i alt væsentligt ingen) af carboxylgrupperne deri er neutraliserede eller tværbundet med en metalion, og udtrykket omfatter således de neutraliserede carboxylholdige ethyleniske copolymere, som i teknikken almindeligt benævnes som ionomere.

Det foretrækkes, at skummiddelblandingssystemet (a) indeholder fra 5 til 40, fortrinsvis fra 5 til 35 og særligt foretrukket fra 5 til 25 og specielt ca. 20 vægt% af den anførte alifatiske hydrocarbonforbindelse med et kogepunkt fra 0-50°C (og/eller halogeneret hydrocarbonforbindelse), idet resten af systemet er dichlordifluormethan og (b) har et mættet damptryk ved

100°C på over 25, men under 32 kg/cm². Med hensyn til dette sidstnævnte (dvs. foretrukne) skummiddelblandingsystem skal det bemærkes, (a) at dette system giver en særlig gunstig ligevægt mellem det maksimalt opnåelige tværsnit, fin cellestørrelse og dimensionsstabilitet ved både omgivelsernes temperatur og forhøjet temperatur (f.eks. 66°C) og, (b) at den gunstige virkning deraf i den foreliggende opfindelse er særligt overraskende, når henses til, hvad der kendes fra US patentskrift nr. 3.657.165 med hensyn til, at skummiddelblandingsystemer af denne type skulle have mættede damptryk ved 100°C på under 25 kg/cm².

Velegnede alifatiske hydrocarbonforbindelser og halogenerede hydrocarbonforbindelser, der koger mellem 0°C og 50°C, til anvendelse i det førnævnte skummiddelblandingsystem omfatter f.eks. n-butan, pentan, trichlormonofluormethan (FC-11), trichlortrifluorethan, dichlormonofluormethan, ethylchlorid og 1-chlorpropan. Foretrukne alifatiske eller halogenerede hydrocarbonforbindelser, der koger fra 0°C til 50°C, til anvendelse heri omfatter trichlormonofluormethan og ethylchlorid.

I praksis vil mængden af det førnævnte skummiddelblandingsystem, som anvendes ved udøvelsen af den foreliggende opfindelse, variere og sædvanligvis være bestemt af den særlige skumdensitet, som tilstræbes opnået via den omhandlede proces. Som en almen rettesnor vil imidlertid mængden af den anvendte skummiddelblanding typisk udgøre fra 0,12 til 0,4 g mol af den kombinerede skummiddelblanding pr. 100 g af den olefinpolymerharpiks, der skal opskummes dermed.

Foruden de tidligere beskrevne bestanddele kan der også i forbindelse med udøvelsen af den foreliggende opfindelse anvendes andre bestanddele eller additiver, som sædvanligvis finder anvendelse i kendte ekstruderingsopskumningsprocesser, såsom f.eks. kendte keredannende midler (eller cellestørrelsesregulerende) (f.eks. talkum, ler, glimmer, silika, titaniumoxid, zinkoxid, calciumsilikat, metalsalte af fedtsyre såsom bariumstearat, zinkstearat, aluminiumstearat, etc.) og befugtningsmidler.

De følgende eksempler, hvori alle dele og procenter er vægtdele og vægtprocenter, med mindre andet er angivet, tjener til belysning af den foreliggende opfindelse.

5 Eksempel 1

Apparatet, som anvendes i dette eksempel, er en ekstruder af snegltypen med yderligere zoner til blanding og afkøling i fortsættelse af de sædvanlige zoner til fødnings, smeltning og måling. Der findes en åbning til injektion af skummiddel i ekstrudercylindern mellem måle- og blandingszonerne. Efter afkølingszonen er der anbragt en matriceåbning af rektangulær form. Åbningen har justerbar højde, men en fast bredde på 0,635 cm.

15 Der fremstilles forud en blanding af kornet polyethylen med en densitet på $0,921 \text{ g/cm}^3$ og et smelteindeks på 2,3, talkumpulver i en mængde på 0,7 vægtdele pr. 100 vægtdele polyethylen og et stearamid-koncentrat bestående af 25 vægt% "KEMAMIDE" [®] fremstillet af Humko-Sheffield Chemical Company og 75 vægt% polyethylen i en mængde, som er tilstrækkelig til at give en stearamid-koncentration på 1,0 vægtdele pr. 100 vægtdele harpiks ialt. Der tilsættes en ringe mængde befugtningsmiddel for at lette adhæsionen af talkumpulveret til polymerkornene. Blandingen fødes så til ekstruderen gennem en åbning i den ene ende af fødezonen med en i alt væsentligt ensartet hastighed på ca. 4,5 kg/time. Temperaturerne, som holdes i de forskellige ekstruderzoner, er ca. 140°C i fødezonen, 180°C i smelte- og målezonerne og 150°C i blandingszonen.

Et skummiddel omfattende dichlordifluormethan (F-12) og trichlormonofluormethan (F-11) og med en sammensætning og hastighed som vist i tabel I indsprøjtes i skummiddeleinjektionsporten. Afkølingszonens temperatur holdes således, at temperaturen af blandingen af polymer og skummiddel reduceres til en ensartet temperatur på ca. 108°C . Det resulterende

skumstoflegeme, som forlader matriceåbningen, har et omtrent rektangulært tværsnit med afrundede hjørner og ledes bort fra matriceåbningen.

5 Det maksimalt opnåelige tværsnit af skumlegemet bestemmes ved at justere matriceåbningen og overvåge kvaliteten af det ved forskellige matriceindstillinger dannede skumstof.

10 Ved en matriceindstilling, som ligger nær ved det maksimalt opnåelige tværsnit, udtages der skumstofprøver til bestemmelse af skumstoffets dimensionsstabilitet og fysiske egenskaber. Dimensionsstabiliteten ved omgivelsernes temperatur følges med prøver med en længde på ca. 0,203 m og bestemmes ved at observere det minimale volumen, hvortil sådanne
15 prøver svinder ved omgivelsernes temperatur efter deres fremstilling. Skumstofprøvevolumener bestemmes ved at måle det vandvolumen, som sådanne skumstofprøver kan fortrænge. Resultaterne af forskellige forsøg, der blev gennemført, er sammenfattet i den efterfølgende tabel I.

20

25

30

35

TABEL I

Test nr.	Polymer-type	Skummiddel				Skumdensitet (kg/cm ²) (5)	Cellestørrelse (mm) (6)	Stuetemperatur-skumstabilitet (%) (7)	66°C skumstabilitet (%) (8)
		Type	Forhold (1)	Koncentration (pph) (2)	Tværnit (cm ²) (3)				
I, 1*	PE 520	F-12	-	16,0	6,77	2,95	1,47	95	93
I, 2	PE 520	F-12/ F-11	90-10	16,9	8,00	3,12	2,03	97	91
I, 3	PE 520	F-12/ F-11	80/20	16,9	8,77	3,00	1,62	96	87
I, 4	PE 520	F-12/ F-11	70/30	17,0	9,35	3,33	1,80	94	84
I, 5	PE 520	F-12/ F-11	65/35	17,0	10,13	3,25	2,31	94	88
I, 6	PE 520	F-12/ F-11	60/40	17,2	12,39	3,66	3,24	90	77
I, 7	PE 520	F-12/ F-11	50/50	17,4	12,06	3,71	3,24	88	82

* Ikke et eksempel ifølge den foreliggende opfindelse.

TABEL I (forsat)

- Noter: (1) = vægtforhold
(2) = dele skummiddel iblandet pr. 100 dele polymer
(3) = tværsnitsareal af et skumstoflegeme i cm^2 fremstillet ved den kritiske dyseindstilling
(4) = tykkelse af skumstoflegeme i cm
(5) = densitet af skumstoflegeme i kg/cm^3 målt inden ca. 5 min. efter ekstrusionen
(6) = cellestørrelse i mm i vandret retning bestemt ifølge ASTM D-3576
(7) = minimale volumen af skumstoflegeme under ældning ved omgivelsernes temperatur som procentdel af det oprindelige volumen, hvilket oprindelige volumen måles inden ca. 5 min. efter ekstrusionen
(8) = minimale volumen af skumstoflegeme ved ældning ved 66°C som procentdel af det oprindelige skumstofvolumen

Som det fremgår af af tabel I, vokser det maksimalt opnåelige skumtværnsnit med koncentrationen af F-11 i skummiddel, medens skumdimensionsstabiliteten ved stuetemperatur i almindelighed forringes med forøget koncentration af F-11.

5 Cellestørrelsen vokser også med koncentrationen af F-11, hvilket gør skumstofudseendet grovere. De i tabel I viste data viser, at et skummiddelsystem, der indeholder 10-35% F-11, og idet resten er F-12, giver den bedste ligevægt mellem forøget skumstofftværnsnitsstørrelse og de andre vigtige

10 egenskaber (f.eks. cellestørrelse, dimensionsstabilitet ved både stuetemperatur i 66°C, etc.). Sådanne skummiddelsystemer har 100°C mættede damptryk i intervallet fra ca. 31,4 til 25,5 kg/cm² og er således repræsentative for særligt foretrukne udførelsesformer for den foreliggende op-

15 findelse.

Eksempel 2

I dette eksempel anvendes det samme ekstruderingsapparat som i eksempel 1. Som fødeblending anvendes en polyethylen med en densitet på 0,921 g/cm³ og et smelteindeks

20 på 2,0. Talkumpudder iblandes med 2,0 vægtdele pr. 100 dele polyethylen ved undersøgelserne ifølge dette eksempel. Bortset fra test nr. II,1 blev der iblandet stearamidkoncentrat, således at koncentrationen af stearamid blev 1 del pr. 100 vægtdele af den samlede polyethylenmængde.

25 De ved ekstruderingen anvendte temperaturer var i dette eksempel i alt væsentligt som i eksempel 1.

I dette eksempel anvendes der som skummidler F-12 og blander heraf med ethylenchlorid. Tabel II viser sammensætningerne og de resulterende skumstofegenskaber.

30 I test nr. II,1 bevirker udeladelsen af stearamid, at det dannede skumstof ikke er dimensionsstabilt. Skummiddelblandingerne omfattende 10 og 20% ethylchlorid i test nr. II,2 og II,3 har 100°C mættede damptryk på henholdsvis ca. 30

og ca. $26,8 \text{ kg/cm}^2$ og gav passende maksimalt tværsnit og dimensionsstabilitet. Test nr. II,2 og II,3 repræsenterer således foretrukne udførelsesformer for den foreliggende opfindelse. Skummiddelblandingen omfattende 30% ethylchlorid (dvs. test nr. II,4) har et 100°C damptryk på ca. 24 kg/cm^2 og giver skumstof med en noget ringere dimensionsstabilitet og en noget grovere cellestørrelse end det i test nr. II,2 og II,3 anvendte. Test nr. II,4 repræsenterer således ikke et eksempel på opfindelsen.

10

Det skal endelig bemærkes, at 40 og 50 vægt% ethylchlorid-skummiddelsystemerne (test nr. II,5 og test nr. II,6) har 100°C mættede damptryk på henholdsvis ca. 21,6 og 19,5, og at test nr. II,5 og test nr. II,6 derfor ikke repræsenterer eksempler på den foreliggende opfindelse.

15

TABEL II

Test- nr.	Skummiddel				Tyk- kelse (cm) (4)	Skum- densi- tet (kg/cm ²) (5)	Celle- stør- relse (mm) (6)	Stue- tempe- ratur- skumsta- bilitet (%) (7)	66°C skum- stabilitet (%) (8)	
	Polymer- type	Type	For- hold (1)	Kon- cen- tration (pph) (2)						Tvær- snit (cm ²) (3)
II,1*	PE 530	F-12	-	20,9	7,16	3,07	41,81	1,16	77	--
II,2	PE 530	F-12/ EtCl	90/10	15,1	6,00	2,51	37,64	1,01	98	86
II,3	PE 530	F-12/ EtCl	80/20	13,4	8,97	3,12	37,00	1,16	91	89
II,4*	PE 530	F-12/ EtCl	70/30	13,0	8,65	3,25	36,52	1,47	87	78
II,5*	PE 530	F-12/ EtCl	60/40	13,0	11,42	3,63	36,20	1,62	83	76
II,6*	PE 530	F-12/ EtCl	50/50	12,4	13,68	3,96	34,28	2,31	51	--

* Ikke et eksempel ifølge opfindelsen

Noter:

(1)-(8) har samme betydning som i tabel I.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af lukket-cellede olefinpoly-
5 lymereskumstofgenstande med forøgede maksimalt opnåelige tvær-
snitsarealer på en given type eller størrelse af et ekstrude-
ringsapparat og med god dimensionsstabilitet, ved hvilken
fremgangsmåde en normalt fast olefinpolymer varmeplastificeres
10 under forhøjet temperatur og tryk, og blandes grundigt med et
stabilitetsregulerende middel og med en blanding af skummidler
bestående af dichlordifluormethan og et andet skummiddel,
hvorefter polyolefinblandingen ekstruderes og afkøles, k e n -
d e t e g n e t ved, at skummiddelblandingen består af 50-95
vægt% dichlordifluormethan og 5-50 vægt% af en alifatisk hy-
15 drocarbonforbindelse eller en halogeneret hydrocarbonforbin-
delse, som har kogepunkt ved atmosfærisk tryk fra 0-50°C, og
at skummiddelblandingen har et mættet damptryk på under 32 kg/
cm² men over 25 kg/cm² ved 100°C, og at den resulterende blan-
ding af polyolefin, stabilitetsregulerende middel og skummid-
20 ler derefter ekstruderes ind i en zone af lavere tryk og af-
køles til dannelse af genstande af polyolefinskumstof.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at skummiddelblandingen består af 5-40 vægt% af nævnte alifa-
25 tiske eller halogenerede hydrocarbonforbindelse og 60-95 vægt%
dichlordifluormethan.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at det stabilitetsregulerende middel er en delester af en
30 langkædet fedtsyre med en polyol, en højere alkylamin eller et
fedtsyreamid, en helester af en højere fedtsyre eller en i alt
væsentligt ikke neutraliseret α -olefin-monoethylenisk, umættet
carboxylsyre-copolymer.

35 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at det stabilitetsregulerende middel er stearamid.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den alifatiske eller halogenerede hydrocarbonkomponent i

skummiddelblandingen er ethylchlorid eller trichlormonofluormethan.

5 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den alifatiske eller halogenerede hydrocarbonkomponent i skummiddelblandingen er trichlormonofluormethan.

10 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at skummiddelblandingen anvendes i en mængde fra 0,12 til 0,4 g mol pr. 100 g olefinpolymer.

15 8. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at stearamidet anvendes i en mængde fra 0,1-10 vægt% beregnet på olefinpolymervægten.

20 9. Opskummeligt polyolefinmateriale indeholdende polyolefin, en blanding af skummidler bestående af dichlordifluormethan og et andet skummiddel, og et stabilitetsregulerende middel, k e n d e t e g n e t ved, at det i alt væsentligt består af en ethylenhomopolymer eller en i alt væsentligt ikke neutraliseret ethylenisk copolymer afledt fra mindst 50 vægt% ethylen, fra 0,12 til 0,4 g mol pr. 100 g olefinpolymer af et blandet skummiddelsystem, som består af 50-95 vægt% dichlordifluormethan og 5-50 vægt% af en alifatisk hydrocarbonforbindelse eller en halogeneret hydrocarbonforbindelse med et kogepunkt ved 25 normalt atmosfærisk tryk fra 0°C til 50°C, og som har et mættet damptryk ved 100°C på over 25 kg/cm² og under 32 kg/cm², og et stabilitetsregulerende middel i en mængde, som er tilstrækkelig til at hindre svind i en af det opskummelige polyolefinmateriale dannet skumstofgenstand til under 85% af dens oprindelige volumen.

30