

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156442 B



(51) Int.Cl.⁴ C 08 J 9/36

(21) Patentansøgning nr.: 0051/77

(22) Indleveringsdag: 06 jan 1977

(41) Alm. tilgængelig: 10 jul 1977

(44) Fremlagt: 21 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 jan 1976 CH 202/76

(71) Ansøger: *LONZA AG; Gampel/Wallis, CH

(72) Opfinder: Drago *Sencar; CH

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af hårde skumformstofmaterialer på basis af polyvinylchlorid

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1219803

DK 156442 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af hårde skumformstofmaterialer på basis af polyvinylchlorid, hvor en blanding af polyvinylchlorid, skummemiddel og temporært blødgøringsmiddel opvarmes, afkøles og ekspanderes, og fremgangsmåden er ejendommelig ved at der som temporært blødgøringsmiddel anvendes en polymeriserbar monomer med mindst én ethylenisk umættet dobbeltbinding, hvorhos blandingen opvarmes under tryk i en trykform og afkøles, det således opnåede formede legeme fjernes fra formen, opvarmes for at medføre ekspansion, og den polymeriserbare monomer, efter fuldført ekspansion, polymeriseres ved hjælp af ioniserende stråling, idet den ioniserende stråling er ultraviolette stråler, røntgenstråler, gammastråler, betapartikler eller accelererede elektronstråler.

Det er kendt at fremstille hårde skumstoffer ud fra polyvinylchlorid. Herved bliver en blanding af polyvinylchlorid, skummemiddel og opløsningsmiddel, såsom acetone eller toluen, der tjener som temporært blødgøringsmiddel, forarbejdet i trykforme eller ved ekstrudering eller sprøjtestøbning og derefter opskummet. Efter gennemført opskumning skal opløsningsmidlet fjernes ved fordampning. Dette arbejdsstrin er meget arbejdskrævende og miljøbelastende.

Det er også kendt at benytte monomere, såsom isocyanater, diisocyanater eller methylmethacrylat, som temporært blødgøringsmiddel (C.Y. Benning, Plastic Foams, Wiley-Interscience 1969, side 112 og 115).

Disse monomere bliver under fremstillingsprocessen, og således også under opskumningen, omdannet til hårde polymere produkter ved indvirkning af vand (ved isocyanat og diisocyanat) eller ved indvirkning af radikalinitiatorer.

Navnlig ved anvendelse af methylmethacrylat er det, på grund af den under varmeindvirkningen begyndende polymerisation, der udløses af radikalinitiatorer,

vanskeligt at opnå en god ensartet og tilstrækkelig ekspansion. Den monomere polymeriseres for hurtigt, således at den blødgørende virkning, der er nødvendig for en god ekspansion, for hurtigt går tabt.

5 Den foreliggende opfindelse har til formål at afhjælpe ulemper ved den tidligere teknik og at opnå fordele sammenlignet med denne, for eksempel sammenlignet med, hvad der er kendt fra britisk patentskrift nr. 1.219.803, der beskriver en fremgangsmåde af lignende art som den foreliggende.

10 Det karakteristiske ved den foreliggende opfindelse sammenlignet med, hvad der er kendt fra britisk patentskrift nr. 1.219.803 er følgende:

15 Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af hårde skumprodukter på basis af PVC, hvor mindst 98% af alle celler er lukket, og hertil anvendes såkaldte "temporære" blødgøringsmidler, der har den opgave at gøre det relativt hårde PVC opskummeligt. Disse "temporære" blødgøringsmidler polymeriseres ved bestrålingen af de færdigfremstillede cellelegemer ved hjælp af ioniserende stråler og bringes således til at "forsvinde" på en absolut miljøvenlig måde.

20 Det fra britisk patentskrift nr. 1.219.803 kendte adskiller sig fra det foregående ved følgende:

- a) Eksemplerne i nævnte patentskrift resulterer i bløde til halvbløde skum.
- b) Harpikskomponenterne, der udgøres af blød PVC, skal til forbedring af opskumningsegenskaberne fortværbindes før ekspansionen ved hjælp af bestråling og først derefter kan cellelegemet fremstilles (opskummes).
- c) På side 1, linie 77-79 angives, at et skum allerede kan anses for at have lukkede celler, når 35 50% eller flere af alle celler er lukket.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås lettere og sikkert høje procentandele af lukkede celler på en mere miljøvenlig måde.

Som monomere med ethylenisk umættet dobbeltbinding kan der anvendes vinylchlorid, der er luftformigt ved normaltemperatur, men der anvendes fortrinsvis flydende monomer med ethylenisk umættet dobbeltbinding, såsom acrylsyre, methacrylsyre, lavere alkylestre med 1-8 C-atomer af acryl- og/eller methacrylsyre, såsom methacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, methylmethacrylat, butylmethacrylat eller alkylhexylacrylat, lavere alkylestere med 1-8 C-atomer af maleinsyre, såsom monomaleinsyre- og dimaleinsyre-methyl- eller -alkylestre, acrylonitriler, methacrylonitriler, acrylsyre- og/eller methacrylsyreestre af glycoler, såsom ethylenglycoldimethacrylat, vinylforbindelser, såsom styren eller divinylbenzen, eller allylforbindelser, såsom diallylphthalater.

Som monomer i forbindelse med den foreliggende opfindelse gælder også en blanding af et forpolymerisat med monomer. Som forpolymerisat kan der benyttes polyacryl- og/eller polymethacrylsyreestre, ABS-polymere, og polymere og blandingspolymere af de ovennævnte monomere.

De monomere udvælges og anvendes alt efter de ønskede egenskaber hos det endelige skumstof. Således kan for eksempel rumvægten og sejheden hos skumstoffet varieres. De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillelige skum er at betragte som lette skumprodukter med en rumvægt under 200 kg/m^3 . Der kan imidlertid også opnås rumvægte på 50 til 100 kg/m^3 .

En for tidlig uønsket termisk polymerisation kan hindres ved samtidig anvendelse af inhibitorer.

Det med monomer og kemiske eller fysiske skummidler og i mange tilfælde også med fyldstoffer, pigmenter og stabilisatorer blandede polyvinylchlorid bli-

ver ved i og for sig kendte fremgangsmåder forarbejdet i trykforme, stempelforme, ekstruderingsapparater eller sprøjtestøbemaskiner og derefter ekspanderet. Efter endt ekspansion bliver den i skumstoffet foreliggende monomer polymeriseret ved indvirkning af ioniserende stråling.

Som ioniserende stråling kan der anvendes UV-stråler, røntgenstråler, gammastråler, beta-partikler eller stærkt accelererede elektronstråler. Der anvendes fortrinsvis elektronstråler med en energi mellem 400 og 2000 Kev. Strålingensdosen ligger mellem 3 og 15 megarad.

Arten af skummemiddel er uden betydning for fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Der kan anvendes såvel fysiske skummemidler, såsom nitrogen, freon eller pentan, som kemiske skummemidler, såsom azodicarboxamid, ammoniumcarbonater, alkalibicarbonater eller sulfhydrazider.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler.

Eksempel 1

100 dele PVC blev blandet med 10 dele CaCO_3 , 5 dele dibasisk blyphthalat, 20 dele ammoniumbicarbonat og 30 dele methylmethacrylat. Denne masse blev i en trykform ved et tryk på 250 kg/cm^2 opvarmet til 160°C og holdt en halv time ved denne temperatur. Derefter blev der afkølet, og råproduktet blev udtaget af formen. Ekspansionen af råproduktet blev gennemført i et tørreskab ved ca. 100°C , indtil der var opnået en vægtfylde på 70 kg/m^3 . Dette færdigekspanderede skumprodukt blev derefter behandlet med accelererede elektroner med en gennemsnitlig energi på 400 Kev (strålingsintensitet 1-3 megarad/sek.). Herved polymeriserede methylmethacrylatet. Det færdige skumprodukt

var sejelastisk og havde en rumvægt på 70 kg/m^3 .

Eksempel 2

- 100 dele PVC
 5 10 dele CaCO_3
 3 dele Pb-carbonat
 1 del Pb-stearat
 10 dele MMA (methylemethacrylat)
 0,03 dele hydroquinon
- 10 Blandingen blev bragt ind i en trykform, og luftformigt nitrogen blev tilført, indtil der var opnået et tryk i formen på 2026 kPa . Formen blev derefter opvarmet til 150°C ved et tryk på 250 kg/cm^2 og holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Efter afkøling blev
- 15 råproduktet fjernet og ekspanderet ved 120°C .
- Skumproduktet blev derefter udsat for elektronstråler (750 kV , 25 mA), hvorved der foregik hærkning. Strålingsdosen udgjorde 10 Mrad .
- Skumproduktet havde følgende fysiske egenskaber:
- 20 Vægtfylde: 98 kg/m^3
 Trykstyrke (DIN 53421): $9,2 \text{ kp/cm}^2$
 Varmeledningsevne ved 25°C (DIN 52612): $125,5 \text{ J/mh}^\circ\text{C}$
 Specifik modstand: $>10^{15} \text{ ohm.cm}$.
 Vicat-temperatur: 81°C .

25

Eksempel 3

- 100 dele PVC
 5 dele CaCO_3
 6 dele Pb-carbonat
 30 50 dele diallylphthalat
 45 dele "Porofor ADC/M" (azodicarboxamidskummiddel fra Bayer AG).

- Den flydende pasta blev bragt ind i formen og opvarmet til 160°C ved et tryk på 250 atmosfærer og
- 35 holdt ved denne temperatur i 30 minutter. Efter afkøling blev råproduktet ekspanderet ved 100°C og derefter

6

bestrålet med elektronstråler. Strålingsdosen udgjorde 15 Mrad.

Fysiske egenskaber af skumproduktet:

Vægtfylde: 96 kg/m^3

5 Trykstyrke (DIN 53421): 11 kp/cm^2

Varmeledningsevne (DIN 52612): $146 \text{ J/mh}^\circ\text{C}$

Specifik modstand: $>10^{15} \text{ ohm.cm.}$

Vicat-temperatur: $>100^\circ\text{C.}$

10

Eksempel 4

100 dele PVC

10 dele CoCo_3

3 del Pb-carbonat

1 del Pb-stearat

15 50 dele MMA (methylemethacrylat)

0,1 del hydroquinon

Forarbejdningen foregik som i eksempel 2.

Fysiske egenskaber:

Vægtfylde: 70 kg/m^3

20 Trykstyrke (DIN 53421): $6,5 \text{ kg/cm}^2$

Vicat-temperatur: 82°C

Skærestyrke: $8,0 \text{ kg/cm}^2$

Eksempel 5

25 100 dele PVC

10 dele CaCO_3

20 dele MMA (methylemethacrylat)

10 dele ethylenglycoldimethacrylat eller butylacrylat

7 dele Pb-carbonat

30 20 dele NH_4HCO_3

0,08 dele hydroquinon

Forarbejdningen foregik som i eksempel 1.

I stedet for elektroner blev der til hærdeningen anvendt en gamma-strålingskilde, og strålingdosen ud-

35 gjorde 8 Mrad.

Vægtfylden af skumproduktet var 85 kg/m^3 , når der anvendtes ethylenglycoldimethacrylat. Med butylacrylat

7

var vægtfylden 50 kg/m^3 .

Eksempel 6

100 dele PVC

5 10 dele CaCO_3

15 dele ethylmethacrylat

10 dele diallylphthalat

5 dele Pb-carbonat

10 Blandingen blev bragt ind i trykformen og luftformigt nitrogen blev tilført, indtil der i formen var opnået et tryk på 2026 kPa. Formen blev derefter opvarmet til 150°C ved et tryk på 150 kg/cm^2 og holdt 30 minutter ved denne temperatur. Efter afkøling blev råproduktet fjernet og ekspanderet ved 120°C .

15 Skumproduktet blev derefter hårdet ved hjælp af elektronstråler ($750 \text{ kV}/25 \text{ mA}$).

Strålingsdosen udgjorde 15 Mrad. Skumproduktet havde en vægtfylde på 80 kg/m^3 .

20

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af hårde skumformstofmaterialer på basis af polyvinylchlorid, hvor
25 en blanding af polyvinylchlorid, skummiddel og temporært blødgøringsmiddel opvarmes, afkøles og ekspanderes, k e n d e t e g n e t ved, at der som temporært blødgøringsmiddel anvendes en polymeriserbar mono-
30 mer med mindst én ethylenisk umættet dobbeltbinding, hvorhos blandingen opvarmes under tryk i en trykform og afkøles, det således opnåede formede legeme fjernes fra formen, opvarmes for at medføre ekspansion, og den polymeriserbare monomer, efter fuldført ekspansion, poly-
35 meriseres ved hjælp af ioniserende stråling, idet den ioniserende stråling er ultraviolette stråler, røntgen-

stråler, gammastråler, betapartikler eller accelererede elektronstråler.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
n e t ved, at den polymeriserbare monomer anvendes i
5 mængder på 10 til 50 vægtprocent beregnet på polyvi-
nylchlorid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -
d e t e g n e t ved, at der som monomer anvendes lave-
re alkylestre af acrylsyre og/eller methacrylsyre.

10 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -
d e t e g n e t ved, at der som monomer anvendes
acrylsyreestre og/eller methacrylsyreestre af glycoler.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -
d e t e g n e t ved, at der som monomer anvendes vi-
15 nylforbindelser.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n -
d e t e g n e t ved, at der som monomer anvendes al-
lylforbindelser.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g -
20 n e t ved, at der som monomer anvendes en blanding af
et forpolymerisat i den anvendte monomer.

25

30

35