

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 406 682 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1547/98
(22) Anmeldetag: 15.09.1998
(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1999
(45) Ausgabetag: 25.07.2000

(51) Int. Cl.⁷: **C08J 9/06**
//C08L 23:28

(56) Entgegenhaltungen:
JP 53096049A

(73) Patentinhaber:
KE-KELIT KUNSTSTOFFWERK GESELLSCHAFT
M.B.H.
A-4017 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHAUMKUNSTSTOFFEN

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus chlorierten Polyäthylenharzen mit einem CO-Vernetzer, einem Treibmittel und gegebenenfalls Zusätzen wird das Gemisch ohne Zersetzung des Vernetzungs- und Treibmittels einer Formgebung unterzogen und anschließend zur Vernetzung und Verschäumung erhitzt. Um ein festes, pulverförmiges, nicht toxisches und geruchsneutrales Produkt zu erhalten, werden als CO-Vernetzer Phenylmaleinimide bzw. im Phenylkern mit Halogen-, Alkyl-, Alkyl-, Alkoxy- und Amin-Gruppen substituierten Phenylmaleinimiden verwendet, die gemeinsam mit Ketalperoxiden zum Einsatz kommen.

AT 406 682 B

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus chlorierten Polyäthylenharzen mit einem CO-Vernetzer, einem Treibmittel und gegebenenfalls Zusätzen, welches Gemisch ohne Zersetzung des Vernetzungs- und Treibmittels einer Formgebung unterzogen und anschließend zur Vernetzung und Verschäumung erhitzt wird.

Ein solches Verfahren ist aus der AT 367 082 B bekannt, bei dem die chlorierten Polyäthylenharze auf der Basis von linearen Polyäthylenharzen mit einem Chlorgehalt von 35 % - 45 Gew. -% aufgebaut sind und diesem Grundstoff bei halogenhaltigen Polymeren bekannte Hitzestabilisatoren zugesetzt werden. Dabei ist es weiterhin bekannt, Triallylcyanurat oder Diallylmalainat als CO-Vernetzer zu verwenden. Diese Vernetzertypen zeigen aber in der praktischen Anwendung wesentliche Nachteile.

Triallylcyanurat ist zwar bei Raumtemperatur fest, sein Schmelzpunkt liegt aber bereits bei 35 °C, so daß sich in der Praxis lediglich eine Schmelze anwenden läßt. Durch den niedrigen Schmelzpunkt ist das Material nicht pulverförmig, sondern nur als erstarrte Schmelze verfügbar. Darüber hinaus ist der Cyanursäureester ziemlich toxisch und führt zu großen Sicherheitsproblemen.

Diallylmalainat sowie ähnliche, mehrfach funktionelle Ester, wie Polyolacrylate und -methacrylate, sind geruchsintensive Flüssigkeiten von teilweise bedeutender Toxizität und leichter Entflammbarkeit.

Aus den chlorierten Polyäthylenharzen, die in Pulverform im Handel sind, und Zusatzstoffen wird in einem Fluidmischer ein sogenanntes "Dryblend" hergestellt, in dem flüssige Rezeptur-Komponenten durch die Agglomerationsneigung zu unerwünschten Inhomogenitäten neigen.

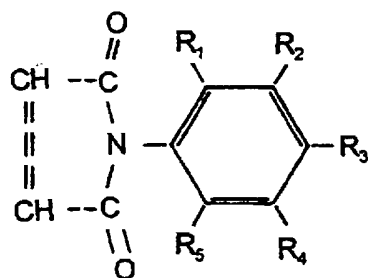
Schließlich ist es bekannt (Database WPI auf Epoque, Woche 7839, London: Derwent Publications Ltd., AN 78-69556A (39), Class A 14, JP 53 096 049A), bei einem Kunststoff auf Basis eines chlorierten Polyäthylens zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und der Wärmebeständigkeit als Co-Vernetzer neben einem Methacrylat ein Maleinimid zusammen mit einem organischen Peroxyd einzusetzen. Abgesehen davon, daß es nicht um die Herstellung eines Schaumstoffes geht, bringt die Verwendung von Methacrylat die geschilderten Nachteile hinsichtlich der Toxizität, der Geruchsbelästigung und der flüssigen Konsistenz mit sich.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen von Schaumkunststoffen der eingangs geschilderten Art so auszugestalten, daß ausschließlich feste und pulverförmige Co-Vernetzungsmittel eingesetzt werden können, die nicht toxisch sind und sich durch Geruchsneutralität auszeichnen, wobei zusätzlich eine Erhöhung der Reißfestigkeit, eine Verbesserung der Brandbeständigkeit, eine Steigerung der Wärmebeständigkeit und eine Verbesserung der Zellstrukturen hinsichtlich feiner, vornehmlich geschlossener Zellen ermöglicht werden sollen.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe durch die an sich bekannte Verwendung von Phenylmaleinimiden bzw. im Phenylkern mit Halogen-, Alkyl-, Alkyl-, Alkoxy- und Amin-Gruppen substituierten Phenylmaleinimiden als CO-Vernetzer, die gemeinsam mit Ketalperoxiden eingesetzt werden.

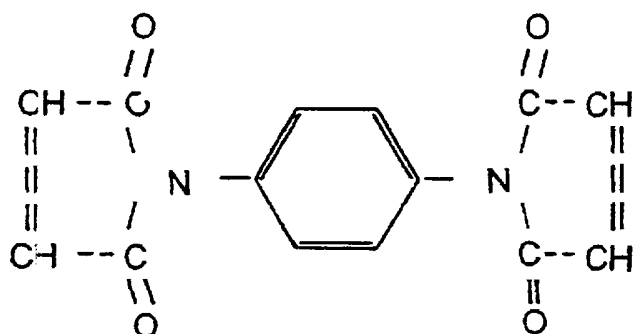
Durch die Verwendung eines Ketalperoxids kann in überraschender Weise auf einen Co-Vernetzer wie ein Methacrylat verzichtet werden, so daß man mit einem geeigneten Maleinimid das Auslangen mit dem Vorteil findet, daß ausschließlich pulverförmige, geruchsneutrale und nicht toxische Co-Vernetzer eingesetzt werden können.

Die Maleinimide haben als CO-Vernetzer folgende Struktur:



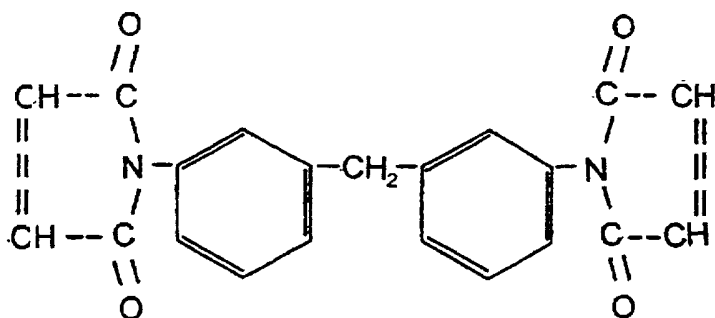
wobei R₁ - R₅: Wasserstoff-, Halogen-, Alkyl-, Alkyl-, Alkoxy-, Amino- Gruppen bedeuten.

Es ist auch möglich, Oligomere davon vorzusehen, indem die Alkylengruppe wenigstens ein weiteres Molekül der Phenylmaleinimidstruktur bindet oder eine weitere Aminogruppe am Phenylring Bestandteil des Imidstickstoffes einer Maleinimidgruppierung bedeutet:

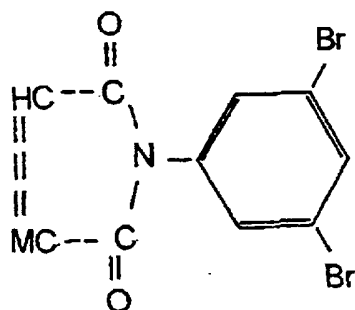


Phenylen 1,4 bis Maleinimid bzw. analoges Phenylen -1,3 bis Maleinimid

20 Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß Methylen (bis) - Phenyl (3) - Maleinimid verwendet wird, dessen Struktur sich folgendermaßen darstellen läßt:



Halogenierte Maleinimide ($R_1 - R_5 = \text{Halogene}$), wobei Brom wegen seiner flammhemmenden Eigenschaften bevorzugt wird, lassen sich nach folgender Strukturformel darstellen:



Schließlich können Gemische aus verschiedenen Phenylmaleinimiden als CO-Vernetzer eingesetzt werden, um unterschiedlich ausgeprägte Eigenschaften zu kombinieren oder zu verstärken.

Durch eine geeignete Auswahl der Maleinimide bzw. Gemischen davon, kann ein hochflexibler Schaumstoff hergestellt werden, der die gewünschten Anforderungen in hohem Maße erfüllt, wobei alle Maleinimide pulverförmig vorhanden, geruchsneutral und nicht toxisch sind. Ein unerwarteter Vorteil liegt außerdem darin, daß die Vernetzungsreaktion erst bei höheren Temperaturen als bei den bisher bekannten CO-Vernetzern einsetzt, so daß die Gefahr einer unerwünschten bzw. unkontrollierbaren Vor- oder Teil Vernetzung im Zuge des Herstellungsablaufes ausgeschlossen wird. Dies erlaubt auch den Einsatz von Peroxiden, die erst bei höheren Temperaturen Sauerstoff abgeben und demgemäß lagerstabil sind. Dies ist im Hinblick auf die Gefährlichkeit von Peroxidlagerung, die ansonsten in der Handhabung einem Explosivstoff vergleichbar wäre, von besonderer Wichtigkeit.

Beispiel:

Als Basisharz:
50 kg chloriertes Polyäthylenharz (Tyrin 4211 DOW-Dupont)
mit 42 % Chlorgehalt,

als Co-Vernetzer:
1,0 kg 1,3-Phenylen bis - Maleinimid
1,5 kg 3,4,5-Tribromphenyl-Maleinimide,

als Stabilisatoren:
1,2 kg Diäbutylzinnmaleinat
1,0 kg Bleiphosphit,

als Gleitmittel:
0,5 kg Polyäthylenwachs,

als Treibmittel:
8,5 kg Azodicarbonamid,

als Vernetzungsmittel:
1,7 kg Ketalperoxid 40 % auf Kieselgur,

als Farbstoff:
0,5 kg Ruß

wurden bei 80 °C in einem raschlaufenden Fluidmischer gemischt. Es entstand ein hellgraues, homogenes, frei rieselfähiges Gemisch, das direkt in einem Extruder bei Temperaturen bis 130 °C ohne Vorvernetzung zu Profilen verarbeitet werden kann, die mehrere Monate lagerstabil sind.

Wurden solche Profile in einem nachfolgenden Reaktionsschritt etwa 10 min, auf Temperaturen über 190 °C gebracht, schäumte das Profil dreidimensional zu einem Schaumstoffprofil auf, wobei gleichzeitig eine etwa 80 %ige Vernetzung eintrat.

Das Produkt hatte ein Raumgewicht von 80 kg/m³ mit 95 % geschlossenen Zellen, war also sehr feinporig. Es war in die Brandklasse B1 nach ÖNORM B3800 einzuordnen.

Der hergestellte Schaumstoff ist zähelastisch und im Vergleich zu bekannten Polyäthylen- und Kautschukschäumen mechanisch hochfest. Beispielsweise können Rohrisolierungen, die nach dem Verfahren hergestellt wurden, unter Baustellenbedingungen nicht zerstört werden. Dies ist im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften, wie gleichbleibende Wärmeisolierung und Vermeidung der Ausbildung von Schallbrücken, von besonderer Bedeutung.

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Schaumkunststoffen aus chlorierten Polyäthylenharzen mit einem CO-Vernetzer, einem Treibmittel und gegebenenfalls Zusätzen, welches Gemisch ohne Zersetzung des Vernetzungs- und Treibmittels einer Formgebung unterzogen und anschließend zur Vernetzung und Verschäumung erhitzt wird, gekennzeichnet durch die an sich bekannte Verwendung von Phenylmaleinimiden bzw. im Phenylkern mit Halogen-, Alkyl-, Alkylen-, Alkoxy- und Amin-Gruppen substituierten Phenylmaleinimiden als CO-Vernetzer, die gemeinsam mit Ketalperoxiden eingesetzt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bromierte Phenylmaleinimide verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Methylen (bis) -Phenyl (3) -Maleinimid verwendet wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als CO-Vernetzer Gemische aus unterschiedlichen Phenylmaleinimiden eingesetzt werden.

Hiezu 0 Blatt Zeichnungen

20

25