

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 790 273 B9

(12)

KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Hinweis: Bibliographie entspricht dem neuesten Stand

(15) Korrekturinformation:

Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)

Korrekturen, siehe Seite(n) 3

(51) Int Cl.7: **C08J 9/00**

// C08L23:02

(48) Corrigendum ausgegeben am:

29.12.2004 Patentblatt 2004/53

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des

Hinweises auf die Patenterteilung:

07.07.2004 Patentblatt 2004/28

(21) Anmeldenummer: **97100873.5**

(22) Anmeldetag: **21.01.1997**

(54) **Polyolefin-Weichschaumstoff mit Wärmedämmungseigenschaften und Verfahren zu seiner Herstellung**

Soft polyolefin foam with insulation properties and preparation process thereof

Mousse souple de polyuréthane, ayant des propriétés isolantes et son procédé de préparation

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

SI

(30) Priorität: **13.02.1996 DE 19605266**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

20.08.1997 Patentblatt 1997/34

(73) Patentinhaber: **Alveo AG**

6002 Luzern (CH)

(72) Erfinder:

• **Bruijnen, Peter**

6077 GE St. Odilienburg (NL)

• **Scholbe, Ulrich**

6005 Luzern (CH)

(74) Vertreter: **Strehl Schübel-Hopf & Partner**

Maximilianstrasse 54

80538 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 024 868

DE-A- 4 406 613

FR-A- 1 021 833

EP 0 790 273 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen elastischen Polyolefin-Weichschaumstoff mit geschlossenen Zellen, der ausgezeichnete Wärmedämmeigenschaften aufweist. Die verbesserte Wärmedämmeigenschaft macht den erfindungsgemäßen Schaumstoff geeignet als Wärmeisulationsmaterial im Bauwesen und Apparatewesen, für Rohrdämmungen, Dämmbahnen, Dämmplatten und wärmedämmende Formkörper.

[0002] Aus dem deutschen Patent DE 3319446 ist bekannt, daß durch Zusatz von reflektierenden Pulvern die Wärmedämmung von Hartschaum (beispielsweise Polystyrol) bis zu 30% verbessert werden kann. Es werden dort jedoch keine Angaben über die effektiv erzielten Wärmedämmwerte gemacht. Als Anwendung wird hauptsächlich die Hinterlegung von Heizungsradiatoren zur Rückgewinnung der Wärmestrahlung genannt. Die genannte Patentschrift offenbart kein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hartschaumstoffes.

Platten und Bahnen aus Hartschaumstoff haben den Nachteil, daß sie sehr empfindlich gegen Bruch und thermische Verformung sind, sie eignen sich daher nicht, wie weichelastische Polyolefinschaumstoffe, für schwierige Einbausituationen oder zur Herstellung von Rohrdämmungen durch thermische Verformung.

[0003] Die DE-A-4406613 gibt außerdem an, daß ein zur Wärmeisolierung dienender Polymerschaumstoff dadurch erhalten werden kann, daß die den Schaumstoff bildenden Komponenten vor dem Schäumvorgang Infrarot-reflektierende Pigmente in einer Menge von 0,6 bis 10 Gew.-% zugesetzt werden. Als Beispiel für das reflektierende Pigment wird dort Mikroglimmer, Antimonsulfid, Chromoxid etc. genannt.

[0004] Mit Hilfe dieses bekannten Verfahrens werden aber immer noch unzureichende Wärmedämmwerte erzielt, die im Bereich von 0,041 bis höchstens 0,0365 W/mK liegen.

[0005] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen weich-elastischen Polyolefin-Schaumstoff zur Verfügung zu stellen, der einen ausgezeichneten Wärmedämmwert λ von 0,035 W/mK bei 40°C oder weniger besitzt. Dieser Schaumstoff soll sich darüber hinaus in einfacher Weise nicht nur zu Platten, Bahnen und Rohrisolierungen, sondern auch durch thermische Verformung zu beliebigen Formkörpern verarbeiten lassen ohne daß Brüche auftreten oder der Schaumstoff kollabiert.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Polyolefin-Weichschaumstoff mit geschlossenen Zellen, gekennzeichnet durch den Gehalt von 2 bis 10 Gew.-% eines Aluminium pigments und einen Wärmeleitfähigkeitswert λ von 0,035 W/mK oder weniger bei 40°C.

[0007] Vorzugsweise hat das Pigment die Form von Plättchen, Schuppen, Stäbchen, Kristallen oder Flokken haben und daher ausreichend große reflektierende Flächen aufweisen.

[0008] Das Pigment hat gewöhnlich eine Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 100 μm , vorzugsweise 1 bis 100 μm .

[0009] Als Grundmaterial für den erfindungsgemäßen Weichschaumstoff werden Polyolefine eingesetzt, die zu einem elastischflexiblen Schaumstoff gemäß der Definition der DIN-Vorschrift 7726 führen. Geeignete Polyolefine sind Homopolymere von Ethylen, wie Polyethylen niederer Dichte, Polyethylen mittlerer Dichte und Polyethylen hoher Dichte, Copolymere von Ethylen mit anderen Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Butadien-Copolymere, Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere und Ethylen-Methacrylat-Copolymere. Die Polyolefine haben vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht von 10.000 bis 100.000.

Das Aluminium pigment wird in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte dem Schäumungsvorgang zu unterwerfende Gemisch, zugesetzt.

[0010] Als Schäumungsmittel wird ein übliches organisches Schäumungsmittel verwendet, welches beim Erhitzen durch Zersetzung Gase freisetzt. Beispiele für solche Schäumungsmittel sind N,N'-Dinitrosopentamethylentetramin, Azodicarbonamid und andere. Das Schäumungsmittel ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung nicht kritisch und es eignen sich alle derartigen Schäumungsmittel, die zur Bildung geschlossener Poren führen. Die zugesetzte Menge des Schäumungsmittels hängt von dem gewünschten Schäumungsgrad ab und beträgt beispielsweise dann, wenn ein Schäumungsverhältnis von 30 erreicht werden soll, etwa 15 Gew.-Teile organisches Schäumungsmittel pro 100 Gew.-Teile Polyolefinharz.

[0011] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polyolefin-Weichschaumstoffes wird ein oder werden mehrere Polyolefin-Harze gemäß der vorstehenden Definition mit einem Aluminium pigment, einem oder mehreren Schäumungsmitteln und gegebenenfalls weiteren Additiven, wie Pigmenten, Porenbildnern, Antioxidationsmitteln, Vernetzungshilfsmitteln und Flammenschutzmitteln vermischt. Das Gemisch wird entweder trocken vorgemischt und dann in einen Extruder eingegeben oder direkt im Extruder schmelzgemischt und extrudiert. Die Temperatur wird dabei so kontrolliert, daß das oder die Polymere(n) schmelzen, aber das Schäumungsmittel nicht zersetzt wird. Durch Extrusion wird eine Polyolefinmatrixbahn erhalten, in der alle Komponenten fein verteilt und homogen vermischt sind.

[0012] Das Polyolefinharz wird vorzugsweise vor dem Verschäumen vernetzt. Eine besonders bevorzugte Vernetzungsmethode ist die physikalische Vernetzung mit Hilfe ionisierender Strahlung, wie mit β -Strahlung, γ -Strahlung, Neutronen- oder Elektronenstrahlung. Mit Hilfe der physikalischen Vernetzung läßt sich eine kontrollierte Vernetzung erreichen.

Andererseits ist es auch möglich, dem Gemisch ein chemisches Vernetzungsmittel zuzusetzen und vor dem

Verschäumen chemisch zu vernetzen.

[0013] Zur Vernetzung wird vorzugsweise die extrudierte Matrixbahn, nachdem sie über Kalanderwalzen gekühlt worden ist, durch Elektronenstrahlung vernetzt. Die Oberflächendosis liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Mrad, insbesondere 0,5 bis 5 Mrad, wobei über die Bahn hinweg eine gleichmäßige Dosis angewendet wird um bei der späteren Verschäumung eine gleichmäßige Zellstruktur zu erzielen.

[0014] Im nächsten Verfahrensschritt wird die vernetzte Matrixbahn unter Bildung einer weich-elastischen Polyolefin-Schaumstoffbahn aufgeschäumt.

[0015] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolefin-Weichschaumstoffbahn wird die Anwendung eines Verfahrens bevorzugt, das in der DE-AS 1947589 beschrieben ist.

Dabei wird die durch Vermischen aller Komponenten und Extrusion oder Vermischen aller Komponenten und Kalandrieren gebildete Bahn vernetzt, die vernetzte Bahn, während sie sich in vertikaler oder horizontaler Lage befindet, zunächst vorgewärmt und in einer Schäumungskammer, ebenfalls in vertikaler oder horizontaler Lage, verschäumt.

Diese Schäumungskammer ist vorzugsweise ein vertikaler Ofen in welchem die vorgewärmte vernetzte Matrixbahn von oben her eintritt. In dem Ofen wird sie mit Heißluft und/oder Infrarotstrahlung erhitzt, was eine gleichmäßige Kontrolle des Schäumungsvorgangs ermöglicht, so daß ein Schaum mit glatter Oberfläche und gleichförmiger Zellstruktur gebildet wird. Die verschäumte Bahn tritt am unteren Ende des Ofens aus und wird dann vorzugsweise verstreckt, um eine Orientierung der reflektierenden Pigmente zu erhalten und anschließend auf Kalanderwalzen gekühlt.

[0016] Eine mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellte erfindungsgemäße Polyolefin-Weichschaumstoffbahn besitzt Wärmedämmeigenschaften, die mit Hilfe des Zusatzes eines reflektierenden Pigments allein nicht erreicht werden können.

[0017] Der erfindungsgemäße Polyolefin-Weichschaumstoff ist äußerst feinzellig und hat gleichmäßige feine Zellen, die durch das Verstrecken oval sind. Die durchschnittliche Zellgröße beträgt in Richtung der größeren Achse 0,30 bis 0,60 mm und in Richtung der kleineren Achse 0,20 bis 0,40 mm.

[0018] Die so hergestellte Schaumstoffbahn kann dann entweder mechanisch zerteilt werden, oder weiter einer thermischen Verformung unterzogen werden, um Formkörper jeder gewünschten Gestalt herzustellen.

[0019] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele ausführlicher erläutert.

Beispiel 1

[0020] Ein Gemisch aus 44 Gew.-% Polyethylen niedriger Dichte ($d = 9.2$, $MF = 1.4$), 7,5 Gew.-% Aluminium-Pulver in Form einer Dispersion von 40 Gew.-Teilen Aluminium-Pulver einer Teilchengröße von 10 μm in 60

Gew.-Teilen Polyethylen niedriger Dichte, 13,5 Gew.-% eines Flammenschutzmittels in Form eines Vorgemisches aus 50 Gew.-Teilen einer organischen Bromverbindung und 25 Gew.-Teilen Antimontrioxid, dispergiert in 25 Gew.-Teilen Polyethylen niedriger Dichte, 25 Gew.-% eines Schäumungsmittels, bestehend aus 50 Gew.-Teilen Azodicarbonamid, dispergiert in 50 Gew.-Teilen Polyethylen, 3 Gew.-% eines Gemisches von Zinkoxid (Aktivator für das Schäumungsmittel) in Polyethylen und einem phenolischen Antioxidationsmittel (Irganox 1010) wurde mittels eines im Gleichsinn rotierenden Doppelschneckenextruders extrudiert. Die erhaltene Bahn (Dicke 1,25 mm) wurde mit Elektronenstrahlung bestrahlt, so daß die absorbierte Dosis 1,8 Mrad betrug. Die Bahn wurde in dem vorher beschriebenen vertikalen Schäumungssofen bis zu einer Dichte von etwa 28 kg/m^3 und einer Dicke von 3 mm bei einer Temperatur von 230 °C verschäumt.

[0021] Der gebildete Schaumstoff hatte eine Wärmeleitfähigkeit von 0,034 W/mK (gemäß DIN 52612) und erfüllte den Brandtest gemäß DIN 4102 B-2.

Beispiel 2

[0022] 69 Gew.-% Polyethylen niedriger Dichte mit einer Teilchengröße von weniger als 1 mm, 14 Gew.-% Azodicarbonamid, 1,5 Gew.-% eines Stearat-Verarbeitungshilfsmittels, 11,5 Gew.-% Flammenschutzmittel organische Bromverbindung und Antimontrioxid im Mischungsverhältnis 2:1) und 3 % Aluminium-Pulver wurden etwa 30 min lang in einem Mischer vermischt. Nach gründlichem Vermischen wurde das Material in einem Einschneckenextruder eingegeben und bei 140°C zu einer etwa 2 mm dicken, flachen Bahn extrudiert. Die Bahn wurde durch Elektronenstrahlung mit einer absorbierten Dosis von 2 Mrad bestrahlt. Die bestrahlte Bahn wurde in dem vorher beschriebenen vertikalen Schäumungssofen bis zu einer Dicke von 5 mm und einer Dichte von etwa 30 kg/m^3 verschäumt. Der gebildete Schaumstoff hatte eine Wärmeleitfähigkeit von 0,035 W/mK und erfüllte den Brandtest gemäß DIN 4102 B-2.

Patentansprüche

1. Polyolefin-Weichschaumstoff mit geschlossenen Zellen, **gekennzeichnet durch** den Gehalt von 2 bis 10 Gew.-% eines Aluminium pigments und einen Wärmeleitfähigkeitswert λ von 0,035 W/mK oder weniger bei 40°C.
2. Polyolefin-Weichschaumstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** er aus einem oder mehreren Polyolefinen gebildet ist, wobei das Polyolefin ein Homopolymeres oder ein Copolymeres von Ethylen mit einem anderen Olefin mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeres oder ein Ethylen-(Meth)acrylat-Copolymeres

res oder ein Gemisch davon ist.

3. Polyolefin-Weichschaumstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Pigment plättchenförmig ist.

4. Polyolefin-Weichschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** er gleichmäßige feine Zellen mit einem Zelldurchmesser längs der größeren Achse von 0,30 bis 0,60 mm und längs der kleineren Achse von 0,20 bis 0,40 mm enthält.

5. Polyolefin-Weichschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form einer Bahn, Platte, Rohrsolierung oder eines Formkörpers.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefin-Weichschaumstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein oder mehrere Polyolefine mit einem Aluminium pigment, einem Schäumungsmittel und gegebenenfalls üblichen Additiven vermischt und extrudiert wird oder die Komponenten direkt im Extruder in der Schmelze gemischt und extrudiert werden, die erhaltene Bahn gegebenenfalls vernetzt und schließlich verschäumt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bahn vernetzt wird und die Vernetzung physikalisch mit Hilfe von Elektronenstrahlung erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die durch Extrusion erhaltene Bahn aus dem Polyolefinharz, dem Schäumungsmittel und den gegebenenfalls vorliegenden Additiven vernetzt wird und, während die Bahn in vertikaler oder horizontaler Lage gehalten wird, diese auf eine unterhalb der Zersetzungstemperatur des Schäumungsmittels liegende Temperatur vorgewärmt und anschließend rasch auf die Schäumungstemperatur erhitzt und die geschäumte Bahn gegebenenfalls rasch verstreckt und abgekühlt wird.

Claims

1. Polyolefin soft foam having closed cells, **characterized by** containing 2 to 10 wt.-% of an aluminium pigment and having a coefficient of thermal conductivity λ of 0.035 W/mK or less at 40°C.
2. Polyolefin soft foam according to claim 1, **characterized in that** it is obtained from one or more polyolefins, wherein the polyolefin is a homopolymer or a copolymer of ethylene with another olefin having

3 to 8 carbon atoms, an ethylene vinylalcohol copolymer or an ethylene (meth)acrylate copolymer or a mixture thereof.

3. Polyolefin soft foam according to claim 1 or 2 **characterized in that** the pigment has the shape of platelets.

4. Polyolefin soft foam according to any of the claims 1 to 3, **characterized in that** it comprises uniform fine cells having a cell diameter of 0.30 to 0.60 mm in the direction of the longer axis and of 0.20 to 0.40 mm in the direction of the shorter axis.

5. Polyolefin soft foam according to any of the claims 1 to 4 which is in the shape of a sheet, plate, pipe insulation or a shaped body.

6. A process for producing a polyolefin soft foam according to any of the claims 1 to 5, **characterized in that** one or more polyolefins are blended with an aluminium pigment, a foaming agent and optionally conventional additives and is extruded or alternatively the components are directly melt mixed in the extruder and extruded, the obtained sheet is optionally crosslinked and is furthermore foamed.

7. A process according to claim 6, **characterized in that** the sheet is crosslinked and the crosslinking is carried out physically by means of electron radiation.

8. A process according to claim 6 or 7 **characterized in that** the sheet obtained by extrusion, comprising the polyolefin resin, the foaming agent and optionally the additives present is crosslinked, while the sheet is kept vertically or horizontally, said sheet is preheated to a temperature below the decomposition temperature of the foaming agent and is thereafter rapidly heated to the foaming temperature, whereafter the foamed sheet is optionally rapidly stretched and cooled.

Revendications

1. Mousse souple de polyoléfine avec des alvéoles fermées, **caractérisée par** la teneur de 2 à 10% en poids d'un pigment d'aluminium et une conductivité thermique λ de 0,035 W/mK ou inférieure à 40°C.
2. Mousse souple de polyoléfine selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** est formée à partir d'une ou de plusieurs polyoléfines, la polyoléfine étant un homopolymère ou un copolymère d'éthylène avec une autre oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, un copolymère d'éthylène-alcool vinylique ou un copolymère d'éthylène-(méth)acrylate

ou un mélange de ceux-ci.

3. Mousse souple de polyoléfine selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le pigment est dans la forme de paillettes. 5

4. Mousse souple de polyoléfine selon la revendication 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** contient de fines alvéoles uniformes avec un diamètre d'alvéole le long de l'axe le plus grand de 0,30 à 0,60 mm et le long de l'axe le plus petit de 0,20 à 0,40 mm. 10

5. Mousse souple de polyoléfine selon la revendication 1 à 4 dans la forme d'une bande, d'une plaque, d'une isolation de tuyau ou d'un corps moulé. 15

6. Procédé pour la préparation d'une mousse souple de polyoléfine selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on mélange et on extrude une ou plusieurs polyoléfines avec un pigment d'aluminium, un agent moussant et éventuellement des additifs classiques ou on mélange et on extrude directement les constituants dans l'extrudeuse dans la masse en fusion, on réticule éventuellement la bande obtenue et on la fait finalement mousser. 20
25

7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on réticule la bande et on réalise la réticulation par voie physique à l'aide d'un rayonnement d'électrons. 30

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, **caractérisé en ce que** l'on réticule la bande obtenue par extrusion à partir de la résine de polyoléfine, de l'agent moussant et des additifs éventuellement présents et, alors que l'on maintient la bande dans une position verticale ou horizontale, on préchauffe celle-ci à une température inférieure à la température de décomposition de l'agent moussant et on chauffe ensuite rapidement jusqu'à la température de moussage et éventuellement on étire rapidement et on refroidit la bande ayant moussé. 35
40

45

50

55