

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Januar 2006 (26.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/007996 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 5/02, 5/00, C08J 9/00, 9/16, B29C 47/10
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007399
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2005 (08.07.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 034 514.7 15. Juli 2004 (15.07.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; In den Backhauswiesen 9, 67157 Wachenheim (DE). ALLMENDINGER, Markus [DE/DE]; Grossgasse 36, 67149 Meckenheim (DE). SCHMIED, Bernhard [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). HOLOCH, Jan [DE/DE]; Königsberger Str.22a, 69181 Leimen (DE). SCHMAUS, Paulus [DE/DE]; Neuhausener Weg 8, 67071 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNERGISTIC FLAME-PROOF MIXTURES FOR POLYSTYRENE FOAMS

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE FLAMMSCHUTZMISCHUNGEN FÜR POLYSTYROLSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of flame-proof, expandable styrene polymers (EPS) or flame-proof styrene polymer extrusion foams (XPS). According to the invention, an organic bromine compound having a bromine content of at least 70 wt. % and a liquid peroxide, hydroperoxide or a peroxide solution as a flameproof agent is used as a flame-proof synergist.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) oder von flammgeschützten Styrolpolymerextrusionschaumstoffen (XPS), wobei als Flammenschutzmittel eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% und ein flüssiges Peroxid, Hydroperoxid oder eine Peroxidlösung als Flammschutzsynergist eingesetzt wird.

WO 2006/007996 A1

Synergistische Flammenschutzmischungen für Polystyrolschaumstoffe

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) oder von flammgeschützten Styrolpolymerextrusionschaumstoffen (XPS), wobei als Flammenschutzmittel eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% und ein flüssiges Peroxid oder Hydroperoxid oder eine Peroxidlösung als Flammschutzsynergist eingesetzt wird.

10

Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze sind z. B. aus EP-A 0 981 574, WO 97/45477 oder WO 03/46016 bekannt. Hierbei wird das Flamm-
schutzmittel gegebenenfalls zusammen mit weiteren Additiven mit Polystyrol auf-
15 geschmolzen und anschließend ein Treibmittel zugegeben.

20

Als Flammschutzsynergisten für halogenierte Flammenschutzmittel, wie Hexabromcyclo-
dodekan (HBCD) werden hierbei in der Regel thermische Radikalbildner, z.B. Dicumyl-
peroxid oder Dicumyl, verwendet. Dicumylperoxid und Dicumyl können als pulverförmige
Feststoffe in einem Extrusionsprozess nur in einem druckbeaufschlagten Raum in
die Polystyrolmatrix zudosiert werden.

25

Durch den Extrusionsprozess erhöht sich die Temperaturbelastung für die thermosen-
siblen Peroxide aufgrund der Verweilzeit und durch lokale, scherinduzierte Tempera-
turspitzen. Daher sind Peroxide mit einer niedrigen Halbwertszeit bei Temperaturen
von 150 bis 250°C wenig geeignet. Zur Herstellung von Polystyrolextrusionschaumstof-
fen (XPS) wird daher Dicumyl trotz seines höheren Preises und geringerer Wirksamkeit
wegen seiner deutlich höheren Halbwertszeit gegenüber Dicumylperoxid als Flamm-
schutzsynergist bevorzugt.

30

Polystyrolpartikelschaumstoffe mit besonders niedrigen Reststyrol- und Ethylbenzol-
Gehalt sind in einer Vielzahl von Anwendungen von Interesse. Dazu gehören Produkte
mit Lebensmittelkontakt aber auch Schaumstoff-Formteile in Automobilanwendungen.
Niedrige Reststyrol- und Ethylbenzol-Anteile reduzieren das sog. Fogging, eine
35 nachteilige Eigenschaft, die insbesondere für Anwendungen im Automobilsektor von
Bedeutung ist.

40

In der bisher für die EPS-Herstellung eingesetzten Suspensionspolymerisation können
niedrige Reststyrol-Anteile nur durch lange Polymerisationszeiten auf hohem Tempera-
turniveau erreicht werden. Dies wirkt sich sehr nachteilig auf die Polymerisationszyk-
luszeit aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzu-
helfen und ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrol-
polymeren (EPS) und flammgeschützten Styrolpolymerextrusionschaumstoffen (XPS)
bereitzustellen, bei dem der Flammschutzsynergist einfach und schonend dosiert wer-
den kann.

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Verfahren gefunden.

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten M_w von unter
170.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expan-
dierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis
400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf.
Aufgrund des Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatureinwir-
kung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa
10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach
dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufwei-
tung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beein-
flusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Mo-
lekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3,5, beson-
ders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 3 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von
1,8 bis 2,6 aufweisen.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolysty-
rol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Sty-
rol- α -Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-
Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol
(MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)- polymerisate oder Mi-
schungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigen-
schaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von
Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA),
Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Poly-
methylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephtha-
lat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketo-
nen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von
insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezo-
gen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Desweiteren sind Mischungen in
den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktio-
nalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydie-

3

nen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

5 Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrol-copolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen
10 von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-%
15 bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.

20 Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine
25 homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.

In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

30 Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

35 Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen α , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25 bis 100 aufweisen.

40 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis

660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

5 Als Flammenschutzmittel werden organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% eingesetzt. Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododekan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether. Das Flammenschutzmittel wird in der Regel in Mengen von 0,2 bis 5, bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymer, eingesetzt.

10

Geeignete Flammenschutzsynergisten sind thermische Radikalbildner mit Halbwertszeiten von 6 Minuten bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 300°C, bevorzugt 140 bis 230°C, die flüssig oder in Wasser, Kohlenwasserstoffen oder Weisöl löslich sind. Bevorzugt wird als Flammenschutzsynergist Di-tert.-butyl-peroxid (Trigonox® B), Tert.-butylhydroperoxid (Trigonox® A80), eine Lösung von Dicumylperoxid in Pentan oder eine wässrige Lösung eines Peroxides oder Hydroperoxides eingesetzt. Der Flammenschutzsynergist wird bevorzugt rein oder im Falle von Feststoffen in bei Normalbedingungen (1 bar, 23°C) nahezu gesättigter Lösung eingesetzt, so dass er mit klassischen Pumpsystemen direkt in einen temperierten und druckbeaufschlagten Raum dosiert werden kann. Durch das Vorliegen in flüssiger Phase ist eine Dosierung so möglich, dass auch von niedrig zerfallenden Peroxiden ausreichende Mengen die Prozess- bzw. Extrusionsbedingungen überstehen und trotzdem eine homogene Einmischung erreicht wird. In der Regel wird der Flammenschutzsynergist in Mengen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt.

25

Mit Ausnahme der wasserlöslichen Hydroperoxide kann das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei der Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren nach dem Suspensionsverfahren eingesetzt werden. In der Suspension ermöglicht die Verwendung von flüssigen Peroxiden eine sichere Handhabung aufgrund der Pumpbarkeit und eine leichte Homogenisierung in der organischen Phase.

30

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) eingesetzt, wobei das Flammenschutzmittel in einem Seitenextruder mit einem Anteil Styrolpolymerschmelze vorgemischt und einer Treibmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze im Hauptstrom zudosiert und gemeinsam durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation extrudiert wird. Der Flammenschutzsynergist wird bevorzugt über eine Pumpe und Dosierlanze auf gleicher Höhe in den Hauptstrom direkt dosiert.

35

40 Hierbei kann die Verweilzeit des Flammenschutzmittels und des Flammenschutzsynergisten bei einer Schmelzetemperatur im Bereich von 140 bis 220°C, bevorzugt im Bereich von 170 bis 200°C bei weniger als 15 Minuten gehalten werden

Zusätzlich kann über die zudosierte Menge an Peroxid/Hydroperoxid im Extruder/statischem Mischer das Molekulargewicht und darüber die VZ des Polymer-Materials eingestellt werden. Dies wiederum ermöglicht eine Anpassung der Expandierbarkeit und der Materialeigenschaften des EPS.

Des Weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe, Weichmacher, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B. Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, Phtalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

- a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
- d) Extruder – Granulator

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

5

Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

10

Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

15

Die Strangaufweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf, wobei die Länge (L) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 – 20.

20

Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düseneintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

25

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel α kleiner 180°, bevorzugt im Bereich von 30 bis 120° auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel β kleiner 90°, bevorzugt im Bereich von 15 bis 45°. Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

30

35

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren umfasst die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren zu einem Styrolpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol,

40

- b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C, bevorzugt 180 - 260°C,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens 120°C, bevorzugt 150 - 200°C beträgt,
- e) Eintragen des Flammschutzmittels über einen Seitenextruder,
- f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar erfolgen.

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpägnierung in Stufe d) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomergehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen d) bis f) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z.B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomergehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

Bei Verwendung von Peroxiden als Flammenschutzmittel werden die Reststyrol-Gehalte des treibmittelhaltigen Granulats überraschenderweise signifikant gesenkt. Durch die Peroxid-Zugabe wird nur eine leichte Reduzierung des mittleren Molekulargewichts beobachtet, es wird jedoch keine wesentliche Entstehung von Oligomeren oder Monomeren gefunden. Dies ermöglicht einerseits die Verwendung von Polystyrolschmelzen mit höheren Restmonomer-Gehalten, was wiederum geringeren Aufwand bei der Entgasung nach dem Polystyrol-Reaktor beinhaltet. Andererseits können ausgehend von bereits weitgehend entgastem Polystyrol die Restmonomer-Gehalte noch weiter gesenkt werden. Auf diese Weise können EPS-Granulate mit Restmonomer-Gehalten unter 250 ppm erreicht werden.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

Das EPS Granulat kann mit Glycerinmonostearat GMS (typischerweise 0,25%), Glycerintristearat (typischerweise 0,25%) feinteiliger Kieselsäure Aerosil R972 (typischerweise 0,12%) und Zn-Stearat (typischerweise 0,15%), sowie Antistatikum beschichtet werden.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate können in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vorgeschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form zu Partikelformteilen verschweißt werden.

Beispiele:

Einsatzstoffe:

30 PS148 G (Polystyrol der BASF AG mit einer Viskositätszahl VZ von 83 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 220.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,9)

PS158 K (Polystyrol der BASF AG mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 280.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,8)

35 HBCD: Hexabromcyclododekan FR-1206 Hat der Fa. Eurobrom (Flammenschutzmittel)

Flammschutzsynergisten:

40 Di-tert.-butyl-peroxid (Trigonox® B),
Tert.-butyl-hydroperoxid (Trigonox® A80)
50 Gew.-ige Lösung von Dicumylperoxid in Pentan

Beispiel 1, 2, 4 und 5:

5 Zu einem Hauptstrom einer treibmittelhaltige Polymerschmelze (Polystyrol 148 G und 7 Gew.-% n-Pentan) wurde nach Abkühlen von 260°C auf 190°C über einen Seitenextruder in einer Polystyrolschmelze vorgemischtes Hexabromcyclododekan (HBCD) gemäß den Angaben in Tabelle 1 (zugegebenen Mengen in Gewichtsprozent, bezogen auf Polystyrol) zudosiert. Auf gleicher Höhe wurde über eine Kolbenpumpe und Dosierlanze der Flammschutzsynergist zudosiert. Die resultierende Polymerschmelze wurde 10 bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (0,75 mm Durchmesser) gefördert und mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung zu kompakten Granulaten mit enger Größenverteilung granuliert.

Beispiel 3 und 6

15 Beispiel 1 wurde mit Polystyrol 158 K der BASF AG mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 280.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,8 gemäß den Angaben in Tabelle 1 wiederholt.

20 Vergleichsversuche V1 bis V5

Beispiel 1 bzw. 6 (Vergleichsversuch 2) wurde wiederholt, wobei HBCD und/oder Flammschutzsynergist weggelassen wurden.

25 Beispiel 7

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Flammschutzsynergisten zusammen mit dem Flammschutzmittel über den Seitenextruder zudosiert wurden.

30 Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffpartikel mit einer Dichte von etwa 20 g/l vorgeschäumt und nach 24-stündiger Lagerung in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.

35 Nach 72-stündiger Lagerung der Schaumstoffkörper wurde das Brandverhalten bestimmt. Hierfür wurden die Schaumstoffkörper in einem Horizontalbrandtest 2 Sekunden lang mit einer Bunsenbrennerflamme beflammt und anschließend aus der Flamme entfernt. Nachbrennzeiten von unterhalb 6 Sekunden sind geeignet um den B2 Test nach DIN 4102 zu bestehen.

40

Die Menge an Flammschutzmittel (Dosierung) sowie die Ergebnisse des Brandschutztestes und die Viskositätszahl VZ, gemessen im EPS-Partikelschaum, sind in Tabelle 1

zusammengefasst. Tabelle 2 zeigt das Schäumverhalten der Beispiele 3 und 4 und der Vergleichsversuche V1 und V2.

Tabelle 1:

5

Bei- spiel	HBCD [Gew.-%]	Synergist [Gew.-%]	Synergist	Nachbrenn- zeit [sec.]	PS	VZ	Reststyrol [ppm]
V1	-	-	-	brennt ab	148 G	79	500
V2	-	-	-	brennt ab	158 K	89	540
V3	-	0,4	Trigonox® A80	brennt ab	148 G		
V4	-	0,4	Trigonox® B	brennt ab	148 G		
V5	1,5	-	-	brennt ab	148 G		
1	1,5	0,4	Trigonox® B	0,5	148 G		
2	0,9	0,4	Trigonox® B	1,6	148 G		219
3	0,6	0,2	Trigonox® B	3,8	158 K	80	242
4	1,5	0,4	Trigonox® A80-	5,6	148 G	74	
5	0,6	0,2/0,2	Trigonox® A80/ Trigonox® B	2,8	148 G		
6	0,6	0,3	Dicumylperoxid -	5,0	158 K		
7	0,6	0,4	Trigonox® B	14,0	148 G		

Tabelle 2: Schüttdichte in Abhängigkeit von der Schäumzeit

Schäumzeit [sec]	V1	V2	Beispiel 3	Beispiel 4
2	20,0		21,0	18,6
4	16,1	22,4	16,5	13,2
5		19,2		12,5
6	13,5	18,5	13,9	13,5
8	14,7	16,7	14,8	15,2
10	17,9	15,6	17,7	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) oder von flammgeschützten Styrolpolymerextrusionschaumstoffen (XPS), dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% und ein flüssiges Per-oxid, Hydroperoxid oder eine Peroxidlösung als Flammschutzsynergist eingesetzt wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzsynergist Di-tert.-butyl-peroxid, Tert.-butyl-hydroperoxid, eine Lösung von Dicumylperoxid in Pentan oder Mischungen davon eingesetzt wird.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel Hexabromcyclododekan verwendet wird.
15
4. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel in einem Seitenextruder mit einem Anteil Styrolpolymerschmelze vorgemischt und der Flammschutzsynergist mittels einer Pumpe einer Treibmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze im Hauptstrom zudosiert und gemeinsam durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation extrudiert wird.
20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Flammschutzmittels und des Flammschutzsynergisten bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 140 bis 220°C weniger als 15 Minuten beträgt.
25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Flammschutzmittels und des Flammschutzsynergisten bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 170 bis 200°C weniger als 15 Minuten beträgt.
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/02 C08K5/00 C08J9/00 C08J9/16 B29C47/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08J C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2004/039073 A1 (GLUCK GUISCARD) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraphs '0020!, '0021!; claims 1,8; example 1	1-3 4-6
X	----- DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 20 November 1984 (1984-11-20), KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO.: "JP59204627: Self-extinguishing styrene resin extrusion foams" XP002349022 retrieved from HCAPLUS	1-3
A	Database accession no. 102:133020 abstract ----- -/--	4-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2005

Date of mailing of the international search report

26/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007399

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 272 583 A (HAHN ET AL) 9 June 1981 (1981-06-09) claims 1-4 column 2, line 50 - column 4, line 39 examples 1,4	1,2
A	----- EP 0 863 175 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application page 2, lines 1-13; claims 1-5 page 3, lines 8-22; examples 6-10	1-6
A	----- WO 97/45477 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAHN, KLAUS; LAMPRECHT, JOSEF; WASSMER, KARL-) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application page 3, line 32 - page 4, line 10; claims 1-7; examples 1-8 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/007399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004039073	A1	26-02-2004	CA 2434051 A1	18-07-2002
			CN 1484666 A	24-03-2004
			CZ 20031877 A3	17-12-2003
			DE 10101432 A1	18-07-2002
			WO 02055594 A1	18-07-2002
			EP 1366110 A1	03-12-2003
			JP 2005506390 T	03-03-2005
			MX PA03005785 A	10-09-2003
			NO 20033119 A	12-09-2003
			RU 2003125175 A	10-01-2005
US 4272583	A	09-06-1981	DE 2809979 A1	20-09-1979
			EP 0004050 A1	19-09-1979
			JP 1404858 C	09-10-1987
			JP 54139672 A	30-10-1979
			JP 62011016 B	10-03-1987
EP 0863175	A	09-09-1998	DE 19709119 A1	10-09-1998
WO 9745477	A	04-12-1997	AU 2960897 A	05-01-1998
			EP 0902804 A1	24-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/007399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08K5/02 C08K5/00 C08J9/00 C08J9/16 B29C47/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08K C08J C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/039073 A1 (GLUCK GUISCARD) 26. Februar 2004 (2004-02-26)	1-3
A	Absätze '0020!, '0021!; Ansprüche 1,8; Beispiel 1	4-6
X	----- DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 20. November 1984 (1984-11-20), KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO.: "JP59204627: Self-extinguishing styrene resin extrusion foams" XP002349022 gefunden im HCAPLUS	1-3
A	Database accession no. 102:133020 Zusammenfassung ----- -/--	4-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <p>° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Oktober 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/10/2005
--	--

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Dury, O
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007399

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 272 583 A (HAHN ET AL) 9. Juni 1981 (1981-06-09) Ansprüche 1-4 Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 4, Zeile 39 Beispiele 1,4 -----	1,2
A	EP 0 863 175 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeilen 1-13; Ansprüche 1-5 Seite 3, Zeilen 8-22; Beispiele 6-10 -----	1-6
A	WO 97/45477 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAHN, KLAUS; LAMPRECHT, JOSEF; WASSMER, KARL-) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 10; Ansprüche 1-7; Beispiele 1-8 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004039073 A1	26-02-2004	CA 2434051 A1	18-07-2002
		CN 1484666 A	24-03-2004
		CZ 20031877 A3	17-12-2003
		DE 10101432 A1	18-07-2002
		WO 02055594 A1	18-07-2002
		EP 1366110 A1	03-12-2003
		JP 2005506390 T	03-03-2005
		MX PA03005785 A	10-09-2003
		NO 20033119 A	12-09-2003
		RU 2003125175 A	10-01-2005
		US 4272583 A	09-06-1981
EP 0004050 A1	19-09-1979		
JP 1404858 C	09-10-1987		
JP 54139672 A	30-10-1979		
JP 62011016 B	10-03-1987		
EP 0863175 A	09-09-1998	DE 19709119 A1	10-09-1998
WO 9745477 A	04-12-1997	AU 2960897 A	05-01-1998
		EP 0902804 A1	24-03-1999