

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 9/12, 9/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18672 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juni 1996 (20.06.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04811 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1995 (07.12.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 45 140.7 17. December 1994 (17.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIESSNER, Norbert [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE). SKUPIN, Gabriel [DE/DE]; Zeppelinstrasse 9, D-67346 Speyer (DE). DÜSTER, Erich [DE/DE]; Dresdener Strasse 28, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). VAN DEN HOVE, Arnold [BE/BE]; Eugene-Denis-Straat 2, B-1160 Brüssel (BE). WILLENBACHER, Norbert [DE/DE]; Dr.-Kurt-Schumacher-Strasse 15, D-67292 Kirchheimbolanden (DE). HENN, Rolf [DE/DE]; Hardtwaldring 74, D-68723 Oftersheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: STYRENE POLYMER FOAM BLOWN WITH CARBON DIOXIDE (54) Bezeichnung: MIT KOHLENDIOXID GETRIEBENER SCHAUM AUS STYROLPOLYMEREN (57) Abstract The invention pertains to a styrene polymer foam produced from a styrene homo- or copolymer that is foamed by extrusion and optionally processed further and a foaming agent that consists essentially of carbon dioxide, and containing impact-resistant polystyrene. (57) Zusammenfassung Schaumförmiges Styrolpolymerisat aus einem durch Extrusion aufgeschäumten und gegebenenfalls weiterverarbeiteten Styrol-homo- oder copolymeren und einem Treibmittel, das im wesentlichen aus Kohlendioxid besteht, enthaltend schlagzähes Polystyrol.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Mit Kohlendioxid getriebener Schaum aus Styrolpolymeren

Beschreibung

5

Polystyrolschäume werden technisch entweder durch das Aufschäumen vorgeschäumter treibmittelhaltiger Perlen mit Wasserdampf in nicht dicht schließenden Formen oder - diese Schäume werden oft als Extrusionsschäume bezeichnet - durch Auspressen einer treib-
10 mittelhaltigen Schmelze aus einer Düse und bei Bedarf anschließendes Thermoformen hergestellt.

Während für das Aufschäumen der Perlen gewöhnlich Pentan als Treibmittel verwendet wird, wird Extrusionsschaum mit einer Viel-
15 zahl von Treibmitteln hergestellt, z. B. aliphatischen ggf. halogenierten Kohlenwasserstoffen (US 4.344.710 und 4.424.287). Ein Vorteil des Schäumens von Polystyrol mit diesen Treibmitteln besteht darin, daß sie aufgrund ihres hohen Molekulargewichts aus den Zellen des Schaums nur wenig herausdiffundieren und somit im
20 anschließenden Thermoformprozeß das Nachschäumen erleichtern, d.h. eine geringere Schaumdichte ermöglichen.

Polystyrolschaum, insbesondere in Form von Folien und Profilen, wird neuerdings aber aus Gründen des Umweltschutzes zunehmend mit
25 Hilfe von Kohlendioxid oder Mischungen aus Kohlendioxid und anderen Gasen hergestellt:

EP 55,437 beschreibt die Herstellung von nachschäum- bzw. thermoformbaren Polystyrolfolien mit kohlendioxidhaltigen Treibmitteln.
30 Diese Folien haben erfahrungsgemäß eine raue Oberfläche und ein deutlich steif/sprödes Verhalten.

US 5,250,577 beschreibt die Herstellung von Folien aus Polystyrolschaum mit reinem Kohlendioxid. Diese Folien sind weniger
35 leicht entflammbar als die mit Kohlenwasserstoffen (insbesondere Pentan) getriebenen Folien und haben auch kein Ozon abbauendes Potential wie die mit Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) getriebenen Folien. Allerdings ist das Nachschäumverhalten dieser Folien im Thermoformprozeß schlechter als das Verhalten von
40 Folien, die mit herkömmlichen Treibmitteln hergestellt wurden. Vor allem sind die geformten Artikel verglichen mit den mit Hilfe von Pentan oder FCKW getriebenen Schäumen deutlich spröder, d.h. schlechter.

45 Es wurde nun gefunden, daß das Aufschäumen von schlagzähem Polystyrol (HIPS, Block-Copolymere, ABS) oder Mischungen von schlagzähem Polystyrol und Standardpolystyrol mit Kohlendioxid als

2

- Treibmittel Schaumfolien und daraus gefertigte Artikel liefert, welche eine deutlich geringere Sprödigkeit aufweisen als die ausschließlich aus Standardpolystyrol gefertigten. Vor allem Folien und Profile aus geschäumtem schlagzähem Polystyrol oder
- 5 Mischungen, die geschäumtes schlagzähes Polystyrol und Standardpolystyrol enthalten, sind für den Einsatz als Gebrauchsgegenstände besser geeignet, da sie mechanischen Belastungen besser standhalten als mit Kohlendioxid geschäumte Folien und Profile, die lediglich Standardpolystyrol enthalten. Diese Wirkung ist
- 10 nicht ohne weiters zu verstehen, weil die Wandstärken der Zellwände von Schaumpolystyrol in der Größenordnung des Durchmessers der für schlagzähes Polystyrol typischen Kautschukpartikel liegen, sodaß die übliche Erklärung für den Schlagzäh-effekt (vgl. A.Echte, in C.K. Riew (ed.), Adv.Chem.Ser. 222, 15 ff.(1989))
- 15 hier versagt.

- Während Standardpolystyrol ein Styrolhomopolymerisat ohne andere Zusätze als die niedermolekularen üblichen Hilfsmittel (Gleitmittel, Stabilisatoren, evt. Flammschutzmittel usw.) darstellt, ist
- 20 schlagzähes Polystyrol im weitesten, erfindungsgemäßen Sinn eine Mischung aus einem Styrolhomo- oder Copolymerisat mit einem darin heterogen verteilten Kautschuk.

- Schlagzähes Polystyrol im Sinne der Erfindung sind demnach
- 25 Kautschuk in Teilchenform enthaltende Polymere mit mindestens 65 Gew.-% Styrol oder den üblicherweise als Äquivalente angesehenen Styrolabkömmlingen. Beispielhaft seien genannt: schlagzähes Polystyrol im engeren Sinne (HIPS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) mit bis zu 35, bevorzugt 9 bis 33 und insbesondere 18 bis
- 30 27 Gew.-% Acrylnitril (ABS oder ASA), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, Styrol-N-Phenylmaleinimid-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% N-Phenylmaleinimid, Styrol-Butylacrylat-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% Acrylsäure sowie deren Mischungen und die Polymeren oder Copolymeren
- 35 mit Styroläquivalenten wie Poly-alpha-methylstyrol usw. Bevorzugt werden (Homo)polystyrol und Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit 18 bis 27 Gew.-% Acrylnitril eingesetzt. Ebenfalls als schlagzäh modifiziertes Polystyrol haben Styrol-(Buta)dien-Blockcopolymerisate zu gelten.

40

Schlagzähes Polystyrol enthält bis zu 18, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% einer Kautschukphase, welche hergestellt wurde aus beispielsweise Butadien und Isopren, bevorzugt Butadien.

- 45 Die Herstellung von schlagzähem Polystyrol kann durch absatzweise oder kontinuierliche Polymerisation der Styrolmonomeren, ggf. zusammen mit (Meth)acrylnitril, in Gegenwart einer der üblichen

3

Kautschuksorten wie Polybutadien und/oder Polyisopren oder einem sog. Blockkautschuk, in zwei oder mehr Reaktionszonen hergestellt werden (US 3,243,481; US 3,903,202). Bevorzugt wird das nach dem in DE 1,770,392 oder DE 2,525,019 beschriebenen Verfahren herge-

5 stellte schlagzähe Polystyrol verwendet.

Gewöhnliches schlagzähes Polystyrol (HIPS) ist eine auf Polystyrol als sog. Hartmatrix aufgebaute Formmasse, die einen Kautschuk, insbesondere einen Polybutadien- oder Acrylatkautschuk

10 als fein dispergierte Phase enthält. Die mittlere Teilchengröße des Kautschuks für die Zweck der Erfindung ist nicht kritisch und kann z.B. im Bereich von etwa 0,3 bis 20, bevorzugt 1 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm (2.000 bis 10.000 nm; mittlerer Teilchendurchmesser z.B. berechnet aus elektronenmikroskopischen

15 Dünnschnittaufnahmen) liegen. Der Kautschukgehalt kann z.B. bis 20, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% betragen, bezogen auf 100 Gew.-% schlagzähe Polystyrolmasse. Auch dieser Anteil ist nicht kritisch, sondern hängt weitgehend vom gewünschten Grad der Verbesserung des mechanischen Verhaltens ab.

20

Schlagzähes Polystyrol besteht entweder aus einem Homopolymerisat von beispielsweise Styrol, p-Methylstyrol, alpha-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol sowie tert.-Butylstyrol, oder einem Copolymerisat aus der o.g. Gruppe eines der vorgenannten Monomeren mit

25 z.B. bis zu 35 Gew.-% eines Comonomeren. Bevorzugt wird Styrol allein oder in Mischung mit Acrylnitril eingesetzt.

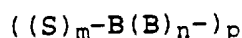
Styrolcopolymerisate im Sinne der Erfindung sind Polymere mit mindestens 65 Gew.-% Styrol. Beispielhaft seien genannt: Styrol-

30 Acrylnitril-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% Acrylnitril, bevorzugt mit 9 bis 33, besonders bevorzugt mit 18 bis 27 Gew.-% Acrylnitril, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% N-Phenylmaleinimid, Styrol-Butylacrylat-Copolymere mit bis zu 35 Gew.-% Acrylsäure sowie deren Mischungen. Be-

35 vorzugt werden Polystyrol und Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit 18 - 27 Gew.-% Acrylnitril eingesetzt.

Styrol-Butadien-Blockcopolymere im Sinne der Erfindung haben folgenden Aufbau:

40



wobei S eine Sequenz von Styrolmonomeren mit einem Molekulargewicht von 3.000 bis 500.000, bevorzugt 5.000 bis 250.000, besonders bevorzugt 10.000 bis 100.000, B eine Sequenz konjugierter Diene mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 500.000, bevorzugt

45

4

2.000 bis 200.000, besonders bevorzugt 3.000 bis 100.000 und m und n unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 10 und p = ganze Zahlen von 2 bis 10.

- 5 Styrolmonomere im Sinne der vorstehenden Beschreibung der Copolymeren sind die für Homopolymere genannten.

Konjugierte Diene sind beispielsweise Butadien und Isopren, bevorzugt Butadien. Die Styrol-Butadien-Blockcopolymeren werden hergestellt durch sequentielle anionische Polymerisation. Die Blockübergänge zwischen den Sequenzen S und B können scharf getrennt oder verschmiert sein, beispielsweise durch Zugabe sog. "randomizer" wie z. B. Tetrahydrofuran. Wenn $p = 2$ ist, bedeutet dies lineare Blockcopolymeren mit dem Aufbau S-B-S. Für $p = 3$ bis 10 resultieren sternförmige Blockcopolymeren. Sternförmige Blockcopolymeren werden in der Regel erhalten durch Kupplung mehrerer "lebender" ionischer Polymerisate mit dem Sequenzaufbau $(S)_n(B)_m \bullet (S)_n(B)_m$ soll nicht bedeuten, daß eine oder mehrere Sequenzen S vor einer oder mehrerer Sequenzen B stehen. Vielmehr bedeutet $(S)_n(B)_m$, daß für alle n von 2 bis 10 und alle m von 2 bis 10 die Sequenzen S und B in jeder beliebigen Reihenfolge aufeinander folgen können.

Die unterschiedlichen Blockcopolymeren können, je nach Anteil der monomeren monoethylenisch ungesättigten Aromaten und der konjugierten Diene, entweder thermoplastische Elastomere oder schlagfeste Thermoplaste sein. Im Falle der thermoplastischen Elastomeren ist die Phase mit der niedrigeren Glasstemperatur, d. h. die konjugierten Diene in Sequenz B, volumenmäßig größer als die Phase mit der höheren Glasstemperatur. Im Fall der schlagfesten Thermoplaste ist das Phasen-Volumenverhältnis umgekehrt.

Beispiele für lineare thermoplastische Elastomere sind die Kraton®-Marken der Shell, die Finaprene®-Marken der Fina Chemicals. Beispiele für lineare schlagfeste Thermoplaste sind Styrolux® KR 2691 der BASF Aktiengesellschaft, die Fina-clear®-Marken der Fina Chemicals, die Clearen®-Marken der Denka Kagaku und die Asaflex®-Marken der Asahi. Beispiele für sternförmige schlagfeste Thermoplaste sind Styrolux® 684 D der BASF Aktiengesellschaft und die K-Resin®-Marken der Phillips Petroleum Company.

Zum Verschäumen können alle Mischungen eingesetzt werden, die mehr als 90 Gew.-% Kohlendioxid enthalten. Die restlichen Anteile von bis zu 10 Gew.-% können beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Methanol, Ethanol, Propanol sein. Bevorzugt wird annähernd reines Kohlendioxid in

5

einer Mengen von z.B. 0,5 bis 6 Gew.-% bezogen auf die Summe der Polymeren verwendet.

Das Treibgas wird bevorzugt in flüssiger Form verwendet und zur
5 Polymerschmelze zudosiert, d.h. zugegeben, die vorher bereits homogen gemischt sein kann. Typischerweise wird eine Tandem- Extrusionsanlage verwendet, ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Beim Tandem-Extrusionsprozeß wird üblicherweise ein Primärextruder zum Aufschmelzen der Polymermischung eingesetzt, homogeni-
10 siert und anschließend das Treibmittel hinzugegeben. In einem Sekundärextruder wird homogen durchmischt.

Weitere Beispiele möglicher Verfahren sind solche mit nur einem Extruder mit Abkühlzone oder einem Doppelschneckenextruder unter
15 Verwendung eines Wärmetauschers.

Bei der Schaumfolienextrusion wird typischerweise über eine Ringdüse in eine Zone niedrigeren Drucks extrudiert, wobei ein Schaumfolienschlauch mit einer Dicke von bevorzugt bis zu 1 cm,
20 besonders bevorzugt bis zu 0,5 cm entsteht.

Bei der Herstellung von Schaumprofilen wird das Polymer-Treibmittelgemisch über eine Profildüse extrudiert, an die sich eine Kalibriereinrichtung anschließt.

25

Es versteht sich, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren im übrigen nicht vom Stande der Technik unterscheidet; beispielsweise können die üblichen Additive, wie Pigmente, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren etc. an jeder Stelle des Prozesses hinzu-
30 gegeben werden, bevorzugt aber in den Extruder. Beispiele für Nukleierungsmittel, welche die Zellgröße verringern sind Talkum, Kieselsäure-Aerosole, aber auch chemische Treibmittel wie Mischungen aus Zitronensäure und Natriumhydrogencarbonat.

35 Die erzielbare Schaumdichte liegt i.a. zwischen 30 und 200 kg/m³, bevorzugt zwischen 40 und 160 kg/m³. Die Zelldurchmesser in allen Raumrichtungen sind bevorzugt kleiner als 1 mm und besonders bevorzugt kleiner als 0,5 mm. Das Aufblasverhältnis, welches durch das Dehnen des extrudierten Schlauchs über einen Dorn eingestellt
40 werden kann, liegt i.a. bei einem Wert von 2 oder mehr.

Die Schaumtemperatur an der Düse sollte bei Folien und Profilen bevorzugt unter 160 °C liegen. Um eine thermoformbare Folie zu erhalten, wird der Schlauch an einer oder mehreren Stellen auf-
45 schnitten und aufgewickelt. Der Schlauch kann jedoch auch ohne

6

seitliches Aufschlitzen verwendet werden, z. B. für Etikettenhülsen.

In dem Thermoformprozeß, der sich an die Schaumfolienherstellung anschließen kann, und der üblicherweise nach einer Wartezeit von mehreren Stunden bis Tagen stattfindet, wird die Schaumfolie zu Formkörpern wie Bechern, Tassen, Schalen etc. verarbeitet.

In den nachstehenden Beispielen wurden folgende Materialien verwendet:

- 15 A) Polystyrol, glasklar: Gewichtsmittel $M_w = 240.000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.4$; MVR = 3.1 (Polystyrol 158 K der BASF).
- B) Polystyrol, glasklar: Gewichtsmittel $M_w = 315.000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.6$; MVR = 1.1 (Polystyrol 165 H der BASF).
- 20 C) Polystyrol, glasklar: Gewichtsmittel $M_w = 180.000$ g/mol, $M_w/M_n = 2.1$; MVR = 9.3 (Polystyrol KR 2608 der BASF).
- 25 D) Polystyrol, schlagfest: Iodzahl 40; Vicat B = 89°C; MVR = 4.3 (Polystyrol 585 K der BASF); schlagfestes Polystyrol, hergestellt gemäß EP 274 109.
- E) Polystyrol, schlagfest: Iodzahl 63, Vicat B 89 °C, MVR = 3.1 (Polystyrol KR 2713 der BASF); schlagfestes Polystyrol, ent-
- 30 haltend 15 % Polybutadien als Zellteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 2,5 µm.
- F) S/B-Blockcopolymer: S/B-Verhältnis 75/25, MVR = 14 (Styrolux® KR 2688 der BASF).

35

Die vorstehenden Angaben zu den technischen Eigenschaften der verwendeten Produkte wurden nach folgenden Meßmethoden ermittelt:

Vicat B [°C] nach ISO 306

40 Schmelzindex MVR (200/5) [ml/10 min] nach ISO 1133

Molekulargewicht M_w , M_n : Gelpermeationschromatographie an Polystyrol-Gelen mit Tetrahydrofuran als Eluent bei 23°C; Eichung mit monodispersen Standard-Polystyrol

45

Versuchsaufbau

Die Versuche wurden auf einer üblichen Tandem-Anlage durchgeführt. Diese Anlage besteht aus einem Einschneckenkühlextruder 5 (KE 90 der Fa. Berstorff, L = 32 D) und einem seitlich angeschlossenen Zweischneckenextruder (ZDSK 53; Herst. Werner & Pfleiderer, L = 21 D) zum Aufschmelzen der Formmasse und Einmischen des Treibmittels.

10 Der Folienblaskopf hatte einen Düsendurchmesser von 100 mm. Die Spaltweiten betrugen 0,5 und 0,7 mm. Der Kühlbirnendurchmesser betrug 340 mm. Die CO₂-Dosierung erfolgte in flüssiger Form über eine gekühlte Membranpumpe. Der Mengenstrom wurde über die Gewichtsabnahme der auf einer Waage stehenden CO₂-Flasche geregelt.

15

Folien mit Schlagzähkomponente

In einer Versuchsreihe sollte die Zähigkeit einer ca. 2 mm dicken Folie aus Komponente A verbessert werden. Dazu wurden der Kompo-
20 nente A schlagzähes Polystyrol zugegeben. Die Spaltweite wurde auf 0,7 mm eingestellt. Der Durchsatz betrug 50 kg/h. Es wurden 1,8 % CO₂ zudosiert.

Die Folien hatten eine einheitliche Stärke von 1,9 mm. Masse-
25 temperatur, Dichte und Nachschäumvermögen der bei diesen Versuchen hergestellten Schaumfolien sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

30

PS	HIPS	Temp.	Dichte	Nachschäumen	
	[%]	[°C]	[g/l]	[%]	
A	(Vergleich)	155	114	65	
35 A	D	10	155	113	80
A	E	10	156	120	73
A	E	30	157	119	120
A	E	50	158	106	21
40 A	F	10	154	121	75
C			152	106	57
B			147	140	97
A*			157	119	56

(*Reproduktionsversuch)

45

8

Das Nachschäumvermögen der 1,9 mm dicken Folien aus A allein liegt bei ca. 60 % und ist somit deutlich schlechter als bei den dünnen Folien. Die Zugabe von 10 % der schlagzähen Komponente verbessert das Nachschäumvermögen auf Werte, die zwischen 73 und 5 80 % liegen. Dies kann auf der Absenkung der Vicattemperatur beruhen. In 100°C heißem Wasser sind die Folie somit weicher als die ausschließlich aus A gefertigten Proben.

Diese Tendenz bestätigt sich bei der Probe, die 30 % E enthält. 10 Bei ihre steigt das Nachschäumvermögen auf 120 % an. Eine weitere Erhöhung des zugegebenen Anteils führt jedoch zu einer drastischen Abnahme des Nachschäumvermögens. Dies kann darauf beruhen, daß die Wärmeformbeständigkeit (Vicat) soweit abgesunken ist, daß der Schaum im kochenden Wasser kollabiert.

15

Verbesserung des Nachschäumvermögens

Das Nachschäumvermögen einer z.B. mit FCKW geschäumten Folie beruht darauf, daß die FCKW - Moleküle den Schaum aufgrund ihrer 20 geringen Diffusionsgeschwindigkeit kaum verlassen können. Während der Lagerzeit der Folien diffundiert Luft in die Zellen. Der Zellinnendruck steigt. Dieser erhöhte Innendruck wird zum Nachschäumen genutzt.

25 Bei einer CO₂ geschäumten Folie diffundiert, aufgrund ähnlich großer Diffusionskoeffizienten, die Luft genau so schnell in die Zellen wie das CO₂ hinaus. Es kann sich kein Überdruck in den Zellen bilden.

30 Hier kann ein Nachschäumen unter Wasserdampf Abhilfe schaffen. Der Wasserdampf diffundiert nämlich ca. 20 mal schneller in die Folie als Luft oder CO₂ hinaus.

Diese Überlegung bestätigt sich, wie die nachfolgende Tabelle 2 35 zeigt. Die eingespannte Folie wurde dabei für 20 bzw. 30 sec Wasserdampf unterschiedlichen Drucks ausgesetzt.

Es ist bekannt, daß thermoplastische Polymere, die von Natur aus spröde sind (z.B. Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Poly(styrol- 40 acrylnitril) durch das Einlagern von elastomeren diskreten Mikropartikeln schlagzäh werden.

Tabelle 2

	PS	HIPS [%]	Dampfdruck [bar]	Zeit [°C]	Nachschäumen [%]
5	A		kochd. Wasser	-	65
	A		0.3	20	115
	A		0.45	20	138
	A		0.45	30	181
10	A	E 30	kochd. Wasser	-	120
	A	E 30	0.45	20	185
	A	E 30	0.30	30	281

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche:

1. Schaumförmiges Styrolpolymerisat aus einem durch Extrusion
5 aufgeschäumten und gegebenenfalls weiterverarbeiteten Styrol-
homo- oder copolymeren und einem Treibmittel, das im wesent-
lichen aus Kohlendioxid besteht, enthaltend schlagzäh modifi-
ziertes Polystyrol.
- 10 2. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es, bezogen auf den gesamten Polymeranteil,
1 bis 30 Gewichtsprozent schlagzähes Polystyrol enthält, wo-
bei der Kautschukanteil eingerechnet ist.
- 15 3. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es, bezogen auf den gesamten Polymeranteil,
0,5 bis 20 Gew.-% eines teilchenförmigen Kautschuks enthält.
4. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
20 gekennzeichnet, daß es eine Zellstruktur mit einem mittlerem
Zelldurchmesser von weniger als 1 mm besitzt.
5. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es eine Dichte zwischen 30 und 200 kg/m³
25 aufweist.
6. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es eine Dichte zwischen 45 und 150 kg/m³
aufweist.
- 30 7. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es in Form einer Folie mit einer Folien-
stärke von 10 mm oder weniger vorliegt.
- 35 8. Schaumförmiges Styrolpolymerisat nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß es in Form eines Profils vorliegt.
9. Schäumbare Mischung, bestehend im wesentlichen aus einem
Styrolpolymerisat, schlagfestem Polystyrol bzw. dessen
40 partikelförmigem Kautschukanteil und Kohlendioxid als Treib-
mittel.
10. Schäumbare Mischung nach Anspruch 9, enthaltend ein
Nukleierungsmittel.

11

11. Verfahren zur Herstellung eines schaumförmigen Styrolpolymerisats nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- 5 - Aufschmelzen und Mischen eines Styrolpolymerisats und eines schlagfesten Polystyrols;
- 10 - kontinuierliche Zudosierung im wesentlichen von Kohlendioxid in einer Menge von 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymermenge, in die geschmolzene Mischung
- 15 - Vermischung von Kohlendioxid und Polymermischung;
- 15 - Extrusion und Aufschäumen der Mischung bei einer Temperatur von weniger als 160 °C sowie gegebenenfalls
- 20 - Nachverformung des Rohschaums.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlendioxid in flüssiger Form dosiert wird
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion über eine Profildüse vorgenommen wird.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusion über eine Ringdüse vorgenommen und der erhaltene Schlauch mit Hilfe eines Dorns geweitet wird.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Extrudat vor der Weiterverarbeitung durch eine Wärmebehandlung gealtert wird.

35

40

45