



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 09 791 T2** 2006.11.30

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 455 997 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 09 791.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/13788**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 791 780.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/053651**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.12.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **03.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B29C 44/34** (2006.01)

**B29B 9/06** (2006.01)

**B29C 47/30** (2006.01)

**B29C 47/86** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**MI20012706 20.12.2001 IT**

(73) Patentinhaber:

**Polimeri Europa S.p.A., Brindisi, IT**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,  
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB**

(72) Erfinder:

**CASALINI, Alessandro, I-46100 Mantova, IT**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREN GRANULATEN  
AUS THERMOPLASTISCHEN POLYMEREN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Körnchen bzw. Granulaten von expandierbaren bzw. verschäumbaren thermoplastischen Polymeren und eine für diesen Zweck geeignete Vorrichtung.

**[0002]** Genauer gesagt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Körnchen von schäumbaren vinylaromatischen Polymeren mittels Extrusion sowie eine für diesen Zweck geeignete Vorrichtung.

**[0003]** Noch deutlicher gesagt, betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Körnchen von schäumbarem Polystyrol und die jeweilige Vorrichtung hierfür. Die so erhaltenen Körnchen von schäumbarem Polystyrol haben eine ausgezeichnete Qualität, obgleich sie weder orientiert noch unter Spannung gesetzt worden sind. Sie sind daher besonders gut für die Herstellung von geschäumten Endprodukten geeignet, die eine homogene innere Zellstruktur haben.

**[0004]** Es ist bekannt, dass thermoplastische Polymere wie Polystyrol dadurch verschäumt werden können, dass ein Treibmittel in das Polymere eingearbeitet wird und dass Polymere anschließend auf solche Temperaturen erhitzt wird, damit das Treibmittel verdampfen kann und die zellförmige Struktur bildet.

**[0005]** Im Fall von Polystyrol bestehen die bekannten Treibmittel aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, enthaltend 4 bis 6 Kohlenstoffatome, halogenierten Kohlenwasserstoff (Freon), Kohlendioxid oder Wasser. Die Menge des Treibmittels liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%.

**[0006]** Verschäumbare Polymere werden gewöhnlich in Form von Perlen oder Körnchen bzw. Granulaten hergestellt, die aufgrund der Einwirkung von Hitze, beispielsweise zugeführt durch Wasserdampf, zuerst zu der gewünschten Dichte vorgeschäumt werden und nach dem Altern in geschlossenen Formen gesintert werden, um Blöcke der fertiggestellten Gegenstände zu erhalten. Verschäumbare Perlen können durch ein chargenweise geführtes Polymerisationsverfahren in wässriger Suspension erhalten werden.

**[0007]** Dieses Verfahren liefert zwar ein Produkt mit guter Qualität, weist jedoch die folgenden Nachteile auf:

- Extrem dispergierte Teilchengröße mit der Notwendigkeit, die einzelnen Fraktionen durch Sieben und Verwerfen der Schwanzenden zu trennen;
- signifikante Beschränkungen hinsichtlich der Produktion von speziellen Produkten, wie gefärbten Gegenständen und/oder Produkten, enthaltend Füllstoffe oder heterogene Additive wie keimbildende Mittel, da es schwierig sein kann, diese Additive einzuarbeiten, oder diese die Polymerisation hemmen können;
- weitere Einschränkungen hinsichtlich der Verwendung des Treibmittels, das in der Polymermatrix dispergierbar und/oder löslich sein muss oder hinsichtlich der Verwendbarkeit von Monomeren, die dazu imstande sein müssen, in einer wässrigen Suspension zu polymerisieren;
- Schwierigkeiten hinsichtlich der Verringerung des restlichen Styrolmonomeren auf Mengen unterhalb 1000 ppm;
- Umweltprobleme aufgrund des erheblichen Verbrauchs von Wasser, das nicht ohne weiteres abgelassen werden kann, und auch aufgrund der Unmöglichkeit, das geschäumte Polymere nach dem Gebrauch zu recyceln.

**[0008]** Verschäumbare Körnchen können auch in kontinuierlicher Weise durch Zugabe des Treibmittels zu dem weichgemachten Polymeren in einem Extruder mit nachfolgendem Heißschneiden des Polymeren durch die Öffnungen einer Düse hergestellt werden, wie in der GB-A-1 062 307 und GB-A-1 234 639 beschrieben wird.

**[0009]** Diese Technologie hat gleichfalls Nachteile, von denen die Hauptnachteile nachstehend angegeben werden:

- Das geschnittene Körnchen ist stark orientiert, wodurch es erschwert wird, einen verschäumten Gegenstand durch vollständige Eliminierung von Spannungen herzustellen;
- wenn das Körnchen nicht richtig abgekühlt wird, dann kann es Mikroexpansionen erleiden, die die Qualität des Endprodukts beeinflussen können;
- das Schneidesystem liefert unregelmäßige Körnchen, weil die Fließgeschwindigkeit des Extruders als Ergebnis von kleinen Funktionsschwankungen der Vorrichtung der Dichte des Polymeren oder der Fließgeschwindigkeit des Treibmittels variieren kann;
- die Beschickungskanäle in die Düse garantieren keine gleichförmige Temperatur des Polymeren, was

eine Instabilität bei der Extrudierung bewirkt, wenn das Polymere, das sich im Kontakt mit dem Metall befindet, eine höhere Temperatur hat als das Polymere im Inneren und somit eine größere Fließfähigkeit aufweist.

**[0010]** Ein Beispiel einer Vorrichtung zur Herstellung von Körnchen wird in der US-A-4 606 873 beschrieben. Tatsächlich beschreibt die US-A-4 606 873 die Hauptmerkmale einer Vorrichtung für die Heißgranulierung in einem Extruder, eine Düse mit einer Reihe von Extrusionsöffnungen, eine Schneidekammer, ein Schneidesystem und einen rohrförmigen Vergütungsreaktor.

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polymeren, die gegebenenfalls verschäumbar sind, zur Verfügung zu stellen, das die oben genannten Nachteile überwindet und das daher Körnchen erzeugt, die sehr beschränkte Abmessungen und eine ausgezeichnete Qualität und Homogenität aufweisen. Genauer gesagt, sind diese Körnchen weder orientiert noch unter Spannung gesetzt und die zelluläre Struktur der entsprechenden verschäumten Produkte ist homogen.

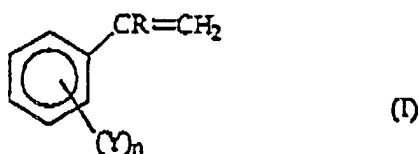
**[0012]** Die Anmelderin hat nunmehr gefunden, dass es möglich ist, die obigen Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung von Körnchen von verschäumbaren thermoplastischen Polymeren mittels Extrusion zu lösen, das Folgendes umfasst:

- i) Erwärmen des Polymers auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder;
- ii) Einbringen mindestens eines Treibmittels in das Polymer im geschmolzenen Zustand;
- iii) Granulieren des auf diese Weise erhaltenen Polymers in einer Vorrichtung zur Heißgranulierung thermoplastischer Polymere, das Folgende umfassend:
  - eine Düse, die sich am Kopf des Extruders befindet, der aus einem zylindrischen Körper besteht, enthaltend an der äußeren Oberfläche eine Reihe kleiner Platten, versehen mit einer Reihe von Extrusionslöchern und einer Vielzahl von Zufuhrleitungen des geschmolzenen Polymers, die sich im Inneren des zylindrischen Körpers in Korrespondenz mit und verbunden mit den perforierten kleinen Platten befinden, und mit einem Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit ausgekleidet sind;
  - eine Schneidekammer, umfassend einen Satz von Sprühdüsen, der einen Tröpfchenstrahl einer Thermostat-regulierenden Flüssigkeit erzeugt, die zum Kühlen und Entfernen der geschnittenen Körnchen verwendet wird, zerstäubt und gegen die Düse gesprüht wird;
  - ein Schneidesystem, das eine Schneideplatte umfasst, die fest mit einer rotierenden Welle verbunden ist, und einen Satz Messer trägt, die derart angeordnet sind, dass das Schneideprofil des Messers radial bezüglich der Oberfläche der Düse ist, die dem Schneidesystem gegenüberliegt;
- iv) Aushärten der auf diese Weise erhaltenen Körnchen durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb oder gleich der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ );
- v) Abkühlen der ausgehärteten Körnchen auf Raumtemperatur.

**[0013]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Polymere in einen Extruder, zum Beispiel einen Ein- oder Zweischneckenextruder, ausgerüstet mit einem Beschickungstrichter und einem Injektionspunkt des Treibmittels, eingespeist und nach dem Erhitzen auf eine Temperatur, die mindestens um 50°C höher ist als die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) oder der Erweichungspunkt der Polymermasse, enthaltend das Treibmittel, zum Beispiel auf 100 bis 200°C, in den geschmolzenen Zustand überführt. Das Polymere kann mindestens teilweise, beispielsweise bis zu 30 Gew.-%, aus recyceltem Produkt oder einem Abfallprodukt von vorhergehenden Verarbeitungen bestehen.

**[0014]** Es können alle beliebigen thermoplastischen Polymeren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen. Typische Beispiele sind Polyolefine, Kondensations-(Co)-Polymere, wie Polycarbonate und Polyester, (Meth)acrylpolymere, technische Polymere, thermoplastische Kautschuke und Polymere, abgeleitet von vinylaromatischen Monomeren.

**[0015]** Die hierin verwendete Bezeichnung „vinylaromatisches Monomeres“ bedeutet in der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen im Wesentlichen ein Produkt entsprechend der folgenden allgemeinen Formel:



worin R für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, n den Wert Null hat oder eine ganze Zahl im

Bereich von 1 bis 5 ist und Y für Halogen, wie Chlor oder Brom, oder einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

**[0016]** Beispiele für vinylaromatische Monomere mit der oben angegebenen allgemeinen Formel sind: Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Butylstyrol, Dimethylstyrol, Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorstyrol, Bromstyrol, Methoxystyrol, Acetoxystyrol, usw. Bevorzugte vinylaromatische Monomere sind Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol.

**[0017]** Die vinylaromatischen Monomeren mit der allgemeinen Formel (I) können entweder allein oder im Gemisch bis zu etwa 50 Gew.-% mit anderen copolymerisierbaren Monomeren eingesetzt werden. Beispiele für diese Monomere sind (Meth)acrylsäure,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylester der (Meth)acrylsäure, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Butadien, Ethylen, Divinylbenzol, Maleinsäureanhydrid, etc. Bevorzugte copolymerisierbare Monomere sind Acrylnitril und Methylmethacrylat.

**[0018]** Typische Beispiele für die thermoplastischen Polymeren, die in der erfindungsgemäßen Vorrichtung granuliert werden können, sind Polystyrol (PS), Polystyrol mit hoher Schlagfestigkeit (HIPS), Polyethylen (PE), Polypropylen, die jeweiligen PS/PE- (oder HIPS/PE)-Legierungen, SAN, ABS, Polymethylmethacrylat, Polyether, wie Polyphenylenether (PPO), Polycarbonat von Bisphenol-A, die jeweiligen Legierungen, Styrolbutadien-Copolymere und im Allgemeinen thermoplastische Kautschuke, die Styrol enthalten.

**[0019]** Als Treibmittel wird ein solches, ausgewählt aus aliphatischen  $C_3$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffen, Freon, Kohlendioxid, Wasser oder eine Kombination dieser Treibmittel, zu dem oben genannten Polymeren in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% gegeben. Diese Mittel können in das Polymere direkt in dem Extruder oder auch in einem statischen Mischer eingearbeitet werden.

**[0020]** In besonderen Fällen, beispielsweise dann, wenn das Treibmittel  $CO_2$  ist, können zur Erleichterung der Retention die Polymere Additive enthalten, die dazu imstande sind, Bindungen, und zwar sowohl schwache Bindungen (zum Beispiel Wasserstoffbrücken) und starke Bindungen (zum Beispiel mittels Säure-Base-Addukten) mit dem Treibmittel zu bilden. Beispiele für diese Additive sind Methylalkohol, Isopropylalkohol, Diocetylphthalat und Dimethylcarbonat.

**[0021]** Das Grundpolymere kann auch weitere Additive enthalten, die üblicherweise bei den traditionellen Granulierungsverfahren verwendet werden, wie zum Beispiel Farbstoffe, Stabilisatoren, Keimbildner, Mittel zur Erzielung einer Druckbeständigkeit, inerte mineralische Verstärkungsfüllstoffe, wie kurze Fasern, Glimmer, Talg, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, etc., oder Füllstoffe von athermalen Materialien wie Graphit, Ruß und Titandioxid.

**[0022]** In der Granulierungsphase steht die Schneidekammer vorzugsweise unter Druck, um irgendwelche Risiken hinsichtlich einer Vorverschäumung der Körnchen zu eliminieren. Drücke im Bereich von 0,11 bis 10 MPa werden im Allgemeinen angewendet. Dieser Druck wird dann auch in der nachfolgenden Aushärtungsstufe aufrechterhalten.

**[0023]** Am Ende der Granulierung wird das Polymere in einem rohrförmigen Reaktor ausgehärtet. Insbesondere werden die Körnchen, die am Boden der Schneidekammer angesammelt sind, zusammen mit der Flüssigkeit, die den Thermostat reguliert, ausgetragen und weiterhin mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit zur Regulierung des Thermostats versetzt. Die Körnchen werden dann in einen Aushärtungsabschnitt geschickt, der mindestens einen rohrförmigen Reaktor umfasst. Eine Temperatur, die der Temperatur  $T_g$  gleicht oder höher ist, wird im Inneren des rohrförmigen Reaktors aufrechterhalten und die Körnchen verbleiben bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von mindestens 30 Minuten und im Allgemeinen über einen Zeitraum von 30 bis 600 Minuten.

**[0024]** Am Ende der Aushärtungsperiode werden die Körnchen auf Atmosphärendruck gebracht, während sie langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Sie werden dann filtriert, getrocknet, gesiebt und am Schluss gelagert.

**[0025]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung betrifft eine im obigen Absatz (iii) beschriebene Granulierungsvorrichtung zusammen mit dem Extruder und dem Aushärtungsreaktor.

**[0026]** In der Granulierungsvorrichtung ist die Düse dazu imstande, hohe Fließgeschwindigkeiten des Poly-

meren im geschmolzenen Zustand zu gewährleisten und einen gleichförmigen thermischen Fluss zu dem freien Rand bzw. der freien Kante des Kanals zu bewirken, um ein Abkühlen des Polymeren selbst im Zentrum des Kanals zu vermeiden. Dies garantiert eine gleichförmige Fließgeschwindigkeit des Extruders und folglich eine homogene Größe der Körnchen.

**[0027]** Um dieses Ergebnis zu erzielen, wird das Gehäuse der Düse thermostatisch reguliert und bei einer Temperatur gehalten, die eng an dem Erweichungspunkt des Polymeren liegt oder höher ist. Die thermostatisch erfolgende Regulierung kann durch alle beliebigen Mittel bzw. Maßnahmen, die im Stand der Technik bekannt sind, erhalten werden, beispielsweise durch Einrichtungen mit elektrischem Widerstand oder durch Zirkulierung einer heißen Flüssigkeit in geeigneten Kanälen, die in dem Gehäuse der Düse angeordnet sind.

**[0028]** Die Kanäle für die Einspeisung des Polymeren können beispielsweise in parallelen Richtungen zueinander und zu der Achse der Düse (im Wesentlichen koinzidierend mit der Rotationswelle des Schneidesystems) angeordnet sein und sie sind mit einem Metall verkleidet, das eine höhere thermische Leitfähigkeit als 40 W/mK, vorzugsweise eine höhere als 100 W/mK, hat. Beispiele für diese Materialien sind Kupfer, Silber, Gold.

**[0029]** Die Einspeisungskanäle ziehen das zu granulierende Polymere durch perforierte kleine Platten, die durch eine Anzahl von Öffnungen, die bezüglich zu der zu erhaltenden Fließgeschwindigkeit variieren, charakterisiert sind. Diese Anzahl kann 1 oder größer sein, zum Beispiel 4 bis 10. Der Durchmesser der Öffnungen hängt vom Typ und dem Durchmesser der herzustellenden Körnchen ab und ist größer als 0,2 mm und liegt typischerweise im Bereich von 0,2 bis 5 mm, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 mm und noch mehr bevorzugt 0,4 bis 1 mm.

**[0030]** Gemäß einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die kleinen Platten weggelassen werden und die Extrudierungsöffnungen, die direkt auf der Düse angeordnet sind, korrespondieren mit jedem Einspeisungskanal des geschmolzenen Polymeren.

**[0031]** Im Inneren der Schneidekammer wird das extrudierte Polymere durch das Schneidesystem granuliert und mittels eines Strahls von Tröpfchen einer den Thermostat regulierenden Flüssigkeit abgekühlt, zerstäubt und gegen die Düse gesprüht, wodurch ein Nebel gebildet wird. Diese Flüssigkeit besteht im Allgemeinen aus Wasser oder Glycerin, Ethylenglycol, Mineralöl, Siliconöl etc. oder Gemischen davon und sie wird bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis zum Erweichungspunkt des Polymeren gehalten.

**[0032]** Die Granulierungsphase des verschäumbaren Polymeren kann weiterhin durch Verwendung von Antiklebaditiven erleichtert werden, die in die Flüssigkeit zur Regulierung des Thermostats entweder kontinuierlich oder chargenweise vor der Bildung des Strahls der Tröpfchen eindosiert werden. Diese Additive erleichtern die Rücknahme der Perlen von den Messern, da sie eine sehr dünne Schicht auf dem Metall bilden, wodurch das allmähliche Verschmutzen der Schneidflügel verhindert wird und dadurch auch für verlängerte Zeiträume ein perfekter Schnitt gewährleistet wird.

**[0033]** Bevorzugte erfindungsgemäß verwendete Antiklebbmittel sind Polysiloxane wie Polydimethylsiloxane, die in Wasser löslich oder emulgierbar sind. Die zu der den Thermostat regulierenden Flüssigkeit vor der Zersäufung zuzusetzende Menge von Polysiloxan ist größer als 1 ppm, vorzugsweise 1 bis 1000 ppm und noch mehr bevorzugt 10 bis 100 ppm.

**[0034]** Die den Thermostat regulierende Flüssigkeit wird gegen die Düse mittels Sprühdüsen gesprüht, die beispielsweise in orthogonaler und/oder tangentialer Position zu der Düse angeordnet sind oder die an den Messern befestigt sind. Die Sprühdüsen sind vorzugsweise hinter der die Schneidflügel haltenden Scheibe angeordnet, so dass die durch die Messer projizierte Oberfläche den Fluss der Tröpfchen auf der Düse durch die Geometrie der Messer selbst und/oder die Rotationsgeschwindigkeit der die Schneidflügel haltenden Scheibe und/oder der versprühten Tröpfchen reguliert.

**[0035]** Die den Thermostat regulierende Flüssigkeit wird am Boden der Schneidekammer zusammen mit den geschnittenen Körnchen gesammelt, die ausgetragen werden und in die nachfolgende Aushärtungsbehandlung überführt werden.

**[0036]** Das Schneidesystem besteht im Wesentlichen aus einer Platte, auf der zwei oder mehrere Messer angeordnet sind. Die Anzahl und Dimension der Messer kann in Relation zu der Anzahl und dem Durchmesser der Kanäle der Düse oder des Typs des zu granulierenden Polymeren, d. h. ob es sich um ein Polymeres mit

hoher oder niedriger Viskosität handelt, variieren. Im Allgemeinen wird eine Anzahl der Messer von gleich 1 oder größer verwendet, und sie liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40.

**[0037]** Die Messer sind im Allgemeinen stufenförmig, da dies einen gleichförmigen Abrieb bzw. Verschleiß garantiert, und die Messer können gebogen werden, ohne dass ein Brechen erfolgt, was mehrfache Anfahrvorgänge in erheblicher Weise erleichtert. Weiterhin haben stufenförmige Messer, die radial angeordnet sind, nicht nur den Zweck eines wirksamen Zerschneidens des Polymeren, sondern auch den einer Partialisierung des Flusses der den Thermostat regulierenden Flüssigkeit, die gegen die Düse zerstäubt wird, was diesen intermittierend und gleichförmig macht.

**[0038]** Die Messer arbeiten bei einem konstanten Druck aufgrund des axialen Drucks gegen die Düse, gehalten durch ein spezielles Positionierungssystem, wie es beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 266 673 beschrieben wird. Das Positionierungssystem gestattet die Ausübung eines optimalen Drucks, der ausreichend hoch ist, um ein homogenes Zerschneiden der Körnchen zu garantieren, wodurch die Bildung von Agglomeraten, jedoch nicht in überschüssiger Weise, vermieden wird, um den Verschleiß der Messer und der Düse zu beschränken.

**[0039]** Dies gewährleistet die qualitative Konstanz der Körnchen hinsichtlich der Dimensionen und der Temperatur (ein konstanter Druck macht den thermischen Austausch zwischen dem geschmolzenen Polymeren und der umgebenden Umgebung gleichförmiger und konstant). Es ist eine bekannte Tatsache, dass der Druck des Polymeren in der Düse sich in Relation zu der Heterogenität des Produkts in der Beschickung sowohl bezüglich des Molekulargewichts als auch der Dispergierung von Additiven wie von Antioxidantien, Wachsen, Farbstoffen, inerten Füllstoffen, Treibmitteln etc. verändert.

**[0040]** Das Verfahren und die Vorrichtung zur Herstellung von Körnchen von verschäumbaren thermoplastischen Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung kann unter Bezugnahme auf die Zeichnungen der beige-fügten Figuren besser verstanden werden. Diese stellen eine illustrative, jedoch nicht einschränkende Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar, worin:

**[0041]** die [Fig. 1](#) ein Blockschema eines Granulierungszyklus eines Polymeren, wie von Polystyrol, repräsentiert; während die anderen Figuren Folgendes repräsentieren:

**[0042]** [Fig. 2](#) einen flachen Querschnitt der Düse;

**[0043]** [Fig. 3](#) einen flachen Querschnitt der Schneidekammer;

**[0044]** [Fig. 4](#) eine vereinfachte Ansicht des rückwärtigen Abschnitts der Scheibe zur Halterung der Schneideflügel.

**[0045]** Wie in [Fig. 1](#) gezeigt wird, werden Polystyrolkörnchen durch einen Fülltrichter (1) in einen Schneckenextruder (2) vom bekannten Typ zur Heißweichmachung von Polystyrol und zur Beförderung des Polymeren unter Druck zu dem Extrusionskopf oder der Düse (111) eingespeist.

**[0046]** Das Treibmittel wird in den Extruder (2) durch die Einspritzungsleitung (4) mittels einer Pumpe (5) eingespeist. Der letzte Teil des Extruders (2) ist in geeigneter Weise für das erforderliche Vermischen gestaltet, um eine perfekte Verteilung des Treibmittels in dem Polystyrol zu gewährleisten.

**[0047]** Das Treibmittel enthaltende Polymere wird durch die Öffnungen der Düse (111) extrudiert und mittels der Messer (215) zerschnitten.

**[0048]** Das zu Körnchen zerschnittene Polymere tritt in die Schneidekammer (118) ein, die die Düse umgibt. In diese werden Wasser und ein Antiklebaditiv bei einem Druck von mehr als 0,2 MPa und einer Temperatur im Bereich von der Temperatur T<sub>g</sub> bis zu T<sub>g</sub> + 20°C des Polymeren eingesprüht.

**[0049]** Ein Wärmeaustauscher (9) hält das in die Kammer (118) eintretende Wasser bei der erforderlichen Temperatur, wobei eine spezielle Einrichtung (10) einen konstanten Druck der Messer (215) gegen die Düse (111) aufrechterhält.

**[0050]** Die Körnchen werden zu dem oberen Teil eines Akkumulationsturms (11) durch den Strom von Wasser und danach in den rohrförmigen Aushärtungsreaktor (12) transportiert. Das überschüssige Wasser strömt

durch den Filter (13) des Akkumulationsturms und erreicht mittels einer Pumpe (14) den Austauscher (9) und wird somit in die Schneidekammer (118) recycelt.

[0051] Das Polystyrol wird bei einem Druck von oberhalb 0,2 MPa sowohl im Akkumulationsturm als auch in dem rohrförmigen Reaktor (12) gehalten. Auch die Temperatur in dem rohrförmigen Reaktor wird bei einem Wert gehalten, der der Temperatur  $T_g$  des Produkts gleich ist oder höher ist.

[0052] Der rohrförmige Reaktor (12), der thermostatisch reguliert wird, besteht aus einem Rohr mit einer Länge von mehreren Metern in Abhängigkeit vom Durchmesser des Rohrs und der Verweilzeit, die mindestens 30 Minuten betragen sollte.

[0053] Die Körnchen und das Wasser werden dann dadurch abgekühlt, dass sie in einen Strom von Wasser ausgetragen werden, bevor sie in die Zentrifuge (15) eintreten. Die Austragung in dem Strom von Wasser erfolgt in einem Rohr (20), das wenige Meter lang ist, so dass der Druckabfall während des Laufs den Druck von oberhalb 0,2 MPa auf 0,1 MPa (atmosphärischer Wert) erniedrigt.

[0054] Die Fließgeschwindigkeit des Kühlwassers, das durch die Pumpe (17) geschickt wird, wird durch ein Ventil (16) reguliert, so dass eine konstante Temperatur im Bereich von 30 bis 35°C aufrechterhalten wird.

[0055] Das Polymere wird dann von dem Wasser abgetrennt und durch die Zentrifuge (15) getrocknet. Das Wasser wird filtriert, um irgendwelche möglichen Körnchen zu entfernen und durch die Pumpe (18) in die Schneidekammer (118) recycelt. Die getrockneten Körnchen werden in einem Lagerungsbehälter (19) gesammelt und zu den nachfolgenden Fertigbehandlungsverfahren (beispielsweise Abscheidung eines Überzugs) geschickt.

[0056] Die restlichen [Fig. 2-Fig. 4](#) illustrieren die Granulierungsvorrichtung im Detail. Insbesondere zeigt die [Fig. 2](#) einen flachen Querschnitt der Düse (111), die im Wesentlichen aus einem zylindrischen Gehäuse (112), in dessen Inneren sich Kanäle (113) befinden, die mit einem Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit (114) ausgekleidet sind, zur Einspeisung des geschmolzenen Polymeren (115), besteht. Die Kanäle (113) erstrecken sich nach außen durch die perforierten kleinen Platten (116).

[0057] Elektrische Widerstandseinrichtungen (117) halten das zylindrische Gehäuse der Düse bei der richtigen Temperatur.

[0058] Die [Fig. 3](#) zeigt eine flache Querschnittsansicht der Schneidekammer (118), die mit dem entsprechenden Schneidesystem (119) assoziiert ist. Die Schneidekammer umfasst im Wesentlichen einen Behälter (210), der an die Düse (111) angepasst ist und der mit einem Auslass (211) versehen ist, aus dem das Gemisch (212) der Körnchen, gemischt mit der Flüssigkeit zur Regulierung des Thermostats, wiedergewonnen wird. Das Schneidesystem umfasst eine Scheibe (213) zur Halterung der Schneidflügel, die der Düse (111) gegenüberliegt und die fest an einer Rotationswelle (214) befestigt ist. Die Messer (215) mit abgestuften Schneidkanten (216), die bezüglich der Düse (111) radial angeordnet sind, sind an der Scheibe zur Halterung der Schneidflügel befestigt. Hydraulische Düsen (217), die an der Rückseite des Behälters (210) befestigt sind, sind hinter der Scheibe zur Halterung der Schneidflügel angeordnet, die, gespeist von einer in der Figur nicht gezeigten Hochdruckpumpe, die Flüssigkeit zur Regulierung des Thermostats zerstäuben und gegen die Düse in Form von Tröpfchen oder Mikrotröpfchen versprüht.

[0059] Die [Fig. 4](#) zeigt eine vereinfachte Ansicht eines rückwärtigen Abschnitts der Scheibe (213) zur Halterung der Schneidflügel, auf der lediglich zu illustrativen Zwecken acht Messer (215) angeordnet sind, deren Schneidkanten radial positioniert sind.

[0060] Einige illustrative, jedoch nicht einschränkende Beispiele werden nunmehr zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung von ihren Ausführungsformen gegeben.

#### BEISPIEL 1

[0061] Es wird auf [Fig. 1](#) Bezug genommen. Ein Polystyrol mit einem MFI-Wert von 8 g/10' (bei 200°C/5 kg) wird in den Extruder (2) durch den Fülltrichter (1) eingespeist. Ein Gemisch aus 70/30 Gew.-% n-Pentan/i-Pentan wird mittels der Pumpe (5) und der Leitung (4) zu dem geschmolzenen Polymeren in einer Menge von etwa 6 Gew.-% gegeben.

**[0062]** Das verschäumbare Polymere wird bei etwa 170°C durch die Düse (**111**) extrudiert, die mit Kanälen ausgerüstet ist, die mit Kupfer ausgekleidet sind, und Löchern, die einen Durchmesser von 0,5 mm haben. Das erhaltene Material wird durch die Messer (**215**) zerschnitten. Es werden kugelförmige Körnchen erhalten, die einen mittleren Durchmesser von 1 mm und eine sehr enge Verteilung (98% liegen im Bereich von 0,9 bis 1,1 mm) haben.

**[0063]** Die Düse (**111**) erstreckt sich in die Schneidekammer, in der Wasser bei einem Druck von 0,3 MPa und bei einer Temperatur von 60°C zerstäubt wird, wobei in der Kammer selbst ein Nebel gebildet wird.

**[0064]** Die Körnchen werden dann in dem Akkumulationsturm (**11**) gesammelt, zu dem rohrförmigen Reaktor (**12**) geschickt und darin bei einer Temperatur von 60°C und während eines Zeitraums von 120' unter einem Druck von 0,3 MPa, der in der gesamten Einrichtung aufrechterhalten wird, ausgehärtet. Die Körnchen werden danach in das Rohr (**20**) mit einer Länge von 30 m mit Wasser von 20°C befördert. Der Druck verringert sich von 0,3 bis 0,1 MPa aufgrund des Druckabfalls entlang des Rohrs.

**[0065]** Das Endprodukt wird dann in die Zentrifuge (**15**) geschickt, um das Wasser zu eliminieren, und es wird im Behälter (**19**) gesammelt.

**[0066]** 0,2 Gew.-% eines Gemisches aus Monodiglycerystearat und 0,1% Zinkstearat werden hierauf zu den Körnchen gegeben, die dann mit Wasserdampf bei 100°C für 3 Kontaktzeiten von 1, 2, 3 Minuten verschäumt werden. Die Dichten der jeweiligen Proben sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**[0067]** Die bei 15 g/l verschäumten Perlen haben eine gleichförmige zelluläre Struktur mit geschlossenen Zellen und mit einem Durchmesser von etwa 60 µm. Die verschäumten Perlen werden dann in Blöcken mit den Abmessungen von 1000 × 1080 × 600 mm nach einer 24-stündigen Alterung bei einem Dampfdruck von 0,04 MPa verformt, um das Altern bei einem Dampfdruck von 0,04 MPa zu bestimmen, um die jeweiligen Werte für die Abkühlungszeit, die Schrumpfung, die Fusion zu ermitteln. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es wurde auch die thermische Leitfähigkeit bei 23°C (39 mW/mk bei einer Dichte von 14 g/l) bestimmt. Ein Teil der verschäumten Perlen wurde ein zweites Mal verschäumt, um die Dichte weiter auf 7,8 g/l zu verringern.

#### BEISPIEL 2 (Vergleich)

**[0068]** Es wird die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 1, jedoch mit der Ausnahme angewendet, dass das Wasser in der Schneidekammer bei 0,1 MPa zerstäubt wird. Die erhaltenen Körnchen sind teilweise verschäumt.

#### BEISPIEL 3 (Vergleich)

**[0069]** Es wird die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 1 angewendet, wobei die Körnchen direkt von der Schneidekammer zu dem Rohr (**20**) zum Abkühlen geschickt werden. Die erhaltenen Körnchen haben, wenn sie einmal bei 15 g/l verschäumt sind, eine nicht gleichförmige zelluläre Struktur mit einem äußeren Kranz von Zellen mit einem Durchmesser von etwa 60 µm und einem inneren Teil mit größeren Zellen mit einem Durchmesser im Bereich von 60 bis 150 µm.

#### BEISPIEL 4

**[0070]** Es wird die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 1 angewendet, wobei 1 Gew.-% Titandioxid mit einem Durchmesser von 0,2 µm zu dem Polystyrol gegeben wird. Die verschäumten Perlen haben eine gleichförmige zelluläre Struktur mit einem Durchmesser von etwa 55 µm. Die thermische Leitfähigkeit beträgt 36,7 mW/mk (Dichte 14 g/l).

#### BEISPIEL 5

**[0071]** Es wird die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 1 angewendet, wobei jedoch ein Styrolacrylnitril-Copolymeres mit einem Gehalt von Acrylnitril von 33% und einem MFI-Wert von 20 g/10' (220°C/10 kg) eingespeist wird.

**[0072]** Flüssiges Kohlendioxid wird zu dem geschmolzenen Polymeren mittels einer Pumpe (**5**) und einer Leitung (**4**) in einer Menge von etwa 6 Gew.-% gegeben. Die Schneidekammer wird im Gegensatz zum Beispiel



1 bei einem Druck von 8 MPa gehalten.

**[0073]** Ein Druck von 2 MPa wird sowohl in dem Akkumulationsturm als auch in dem rohrförmigen Reaktor aufrechterhalten.

**[0074]** Die Verschäumung der erhaltenen Körnchen wird mit Wasserdampf von 103°C bewirkt.

#### BEISPIEL 6

**[0075]** Es wird die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 5 angewendet, wobei flüssiges Kohlendioxid mittels einer Pumpe (5) und einer Leitung (4) in einer Menge von etwa 6 Gew.-% und Isopropylalkohol in einer Menge von etwa 2 Gew.-% zugegeben werden. Die Verschäumung der erhaltenen Körnchen wird mit Wasserdampf mit 103°C bewirkt.

TABELLE 1

	Verdampfungszeit (min.)	Dichte (g/l)
BEISPIEL 1	1	20,5
	2	17,2
	3	15,5
BEISPIEL 4	1	19,5
	2	15,6
	3	14,2
BEISPIEL 5	1	75
	2	24
	3	18
BEISPIEL 6	1	60
	2	20
	3	15

TABELLE 2

BEISPIEL 1		
Dichte (g/l)	16,5	7,8
Abkühlungszeit	30'	2'3"
Schrumpfung (mm)	-7	-5
Fusion (%)	15	20
BEISPIEL 4		
Dichte (g/l)	15	8,3
Abkühlungszeit	25'	2'3"
Schrumpfung (mm)	-2	-3
Fusion (%)	85	35

## Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Heißgranulierung thermoplastischer Polymere, die gegebenenfalls schäumbar sind, das Folgende umfassend:

- a) einen Ein- oder Mehrschneckenextruder (2);
- b) eine Düse (111), die sich am Kopf des Extruders befindet, der aus einem zylindrischen Körper (112) besteht, enthaltend an der äußeren Oberfläche eine Reihe kleiner Platten (116), versehen mit einer Reihe von Extrusionslöchern und einer Reihe von Zufuhrleitungen (113) des geschmolzenen Polymers (115), die sich im Inneren des zylindrischen Körpers (112) in Korrespondenz mit und verbunden mit den perforierten kleinen Platten (116) befinden, und mit einem Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit (114) ausgekleidet sind;
- c) eine Schneidekammer (118), umfassend einen Satz von Sprühdüsen (217), der einen Tröpfchenstrahl einer Thermostat-regulierenden Flüssigkeit erzeugt, die zum Kühlen und Entfernen der geschnittenen Körnchen verwendet wird, zerstäubt und gegen die Düse (111) gesprüht wird;
- d) ein Schneidesystem (119), das eine Schneideplatte (213) umfasst, die fest mit einer rotierenden Welle (214) verbunden ist, und einen Satz Messer (215) trägt, die derart angeordnet sind, dass das Schneideprofil (216) des Messers (215) radial bezüglich der Oberfläche der Düse (111) ist, die dem Schneidesystem (119) gegenüberliegt;
- e) ein rohrförmiger Aushärtreaktor (12) mit einer derartigen Länge, dass er Verweilzeiten von mindestens 30 Minuten gewährleistet.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Körper der Düse (111) Thermostat-reguliert ist und bei einer Temperatur nahe dem oder höher als der Erweichungspunkt des Polymers gehalten wird.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zufuhrleitungen (113) des geschmolzenen Polymers (115) mit einem Metall mit einer thermischen Leitfähigkeit über 40 W/mK ausgekleidet sind.

4. Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Zufuhrleitungen (113) das zu granulierende Polymer durch perforierte kleine Platten (116) mit einer Anzahl an Löchern größer als oder gleich 1 führen.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, wobei die Löcher einen Durchmesser von über 0,2 mm aufweisen.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei sich die Extrusionslöcher direkt an der Düse (111) in Korrespondenz mit jeder Zufuhrleitung (113) des geschmolzenen Polymers (115) befinden.

7. Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Thermostat-regulierende Flüssigkeit aus Wasser, dem gegebenenfalls Klebschutzmittel zugesetzt sind, sowie Glycerin, Mineralöl oder Silikonöl ausgewählt ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Düsen (217) in einer orthogonalen und/oder tangentialen Position bezüglich der Düse (111) angeordnet sind oder an den Messern (215) befestigt sind.

9. Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, wobei die Anzahl der Messer (215) mit einem Schneiderand (216), der radial zur Düse (111) ist, größer oder gleich 1 ist.

10. Verwendung der Vorrichtung nach den Ansprüchen 1–9 in der Herstellung von Körnchen schäumbarer thermoplastischer Polymere mittels Extrusion, das Folgende umfassend:

- i) Erwärmen des Polymers auf eine Temperatur über dem Schmelzpunkt in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder (2);
- ii) Einbringen mindestens eines Treibmittels in das Polymer im geschmolzenen Zustand;
- iii) Granulieren des auf diese Weise erhaltenen Polymers in einer Vorrichtung zur Heißgranulierung thermoplastischer Polymere, das Folgende umfassend:  
eine Düse (111), die sich am Kopf des Extruders befindet, der aus einem zylindrischen Körper (112) besteht, enthaltend an der äußeren Oberfläche eine Reihe kleiner Platten (116), versehen mit einer Reihe von Extrusionslöchern und einer Vielzahl von Zufuhrleitungen (113) des geschmolzenen Polymers (115), die sich im Inneren des zylindrischen Körpers (112) in Korrespondenz mit und verbunden mit den perforierten kleinen Platten (116) befinden, und mit einem Material mit hoher thermischer Leitfähigkeit (114) ausgekleidet sind;  
eine Schneidekammer (118), umfassend einen Satz von Sprühdüsen (217), der einen Tröpfchenstrahl einer Thermostat-regulierenden Flüssigkeit erzeugt, die zum Kühlen und Entfernen der geschnittenen Körnchen verwendet wird, zerstäubt und gegen die Düse (111) gesprüht wird;

ein Schneidesystem (**119**), das eine Schneideplatte (**213**) umfasst, die fest mit einer rotierenden Welle (**214**) verbunden ist, und einen Satz Messer (**215**) trägt, die derart angeordnet sind, dass das Schneideprofil (**216**) des Messers (**215**) radial bezüglich der Oberfläche der Düse (**111**) ist, die dem Schneidesystem (**119**) gegenüberliegt;

iv) Aushärten der auf diese Weise erhaltenen Körnchen durch Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb oder gleich der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ );

v) Abkühlen der ausgehärteten Körnchen auf Raumtemperatur.

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das thermoplastische, in einen Extruder (**2**) eingespeiste Polymer nach dem Erwärmen auf eine Temperatur gebracht wird, die mindestens  $100^\circ\text{C}$  höher ist als die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) oder der Erweichungspunkt der Polymerzusammensetzung, die das Treibmittel enthält.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, wobei das thermoplastische Polymer aus bis zu 30 Gew.-% eines rezyklierten Produkts oder Abfallprodukte aus vorherigen Bearbeitungen besteht.

13. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–12, wobei das verwendete thermoplastische Polymer ausgewählt ist aus Polyolefinen, Kondensations(co)polymeren wie Polycarbonaten und Polyester, (Meth)acrylpolymeren, technischen Polymeren, Polymeren, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten, und thermoplastischen Kautschuken.

14. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–13, wobei den thermoplastischen Polymeren ein Treibmittel, ausgewählt aus aliphatischen  $\text{C}_3$ – $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffen, Freon, Kohlendioxid, Wasser oder einer Kombination dieser Treibmittel, in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% zugesetzt wird.

15. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–14, wobei die thermoplastischen Polymere Additive beinhalten, die zur Bildung sowohl schwacher als auch starker Bindungen mit dem Treibmittel fähig sind.

16. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–15, wobei die Schneidekammer (**118**) bei einem Druck im Bereich von 0,11 bis 10 MPa arbeitet.

17. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–16, wobei das thermoplastische Polymer in einem rohrförmigen Reaktor (**12**) ausgehärtet wird, der bei dem gleichen Druck gehalten wird, der in der Schneidekammer (**118**) vorliegt.

18. Verwendung nach einem der voranstehenden Ansprüche 10–17, wobei das Aushärten in einem rohrförmigen Reaktor (**12**), der bei einer Temperatur gleich oder über der  $T_g$  des thermoplastischen Polymers gehalten wird, und für Zeiten von mindestens 30 Minuten stattfindet.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Fig.1

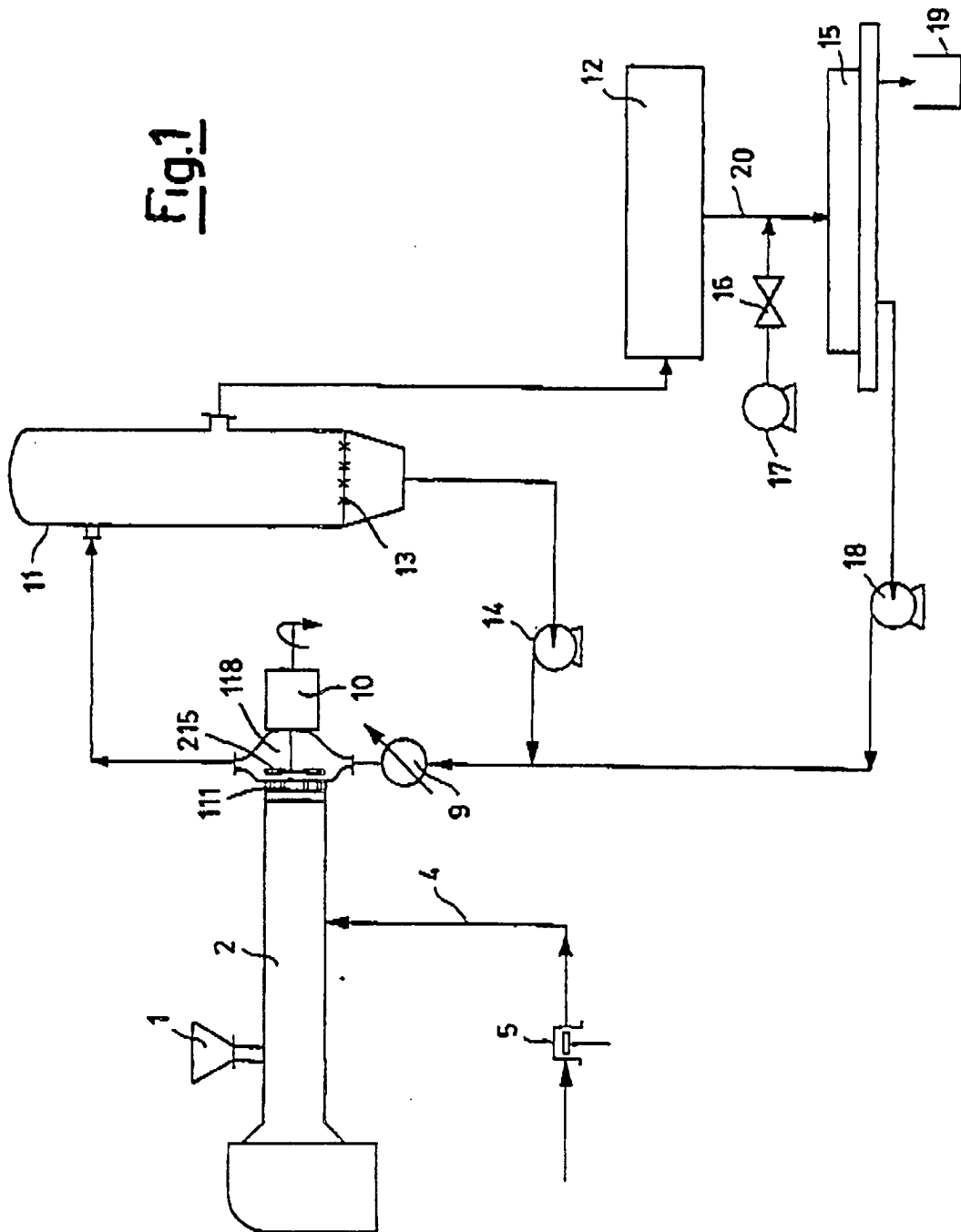
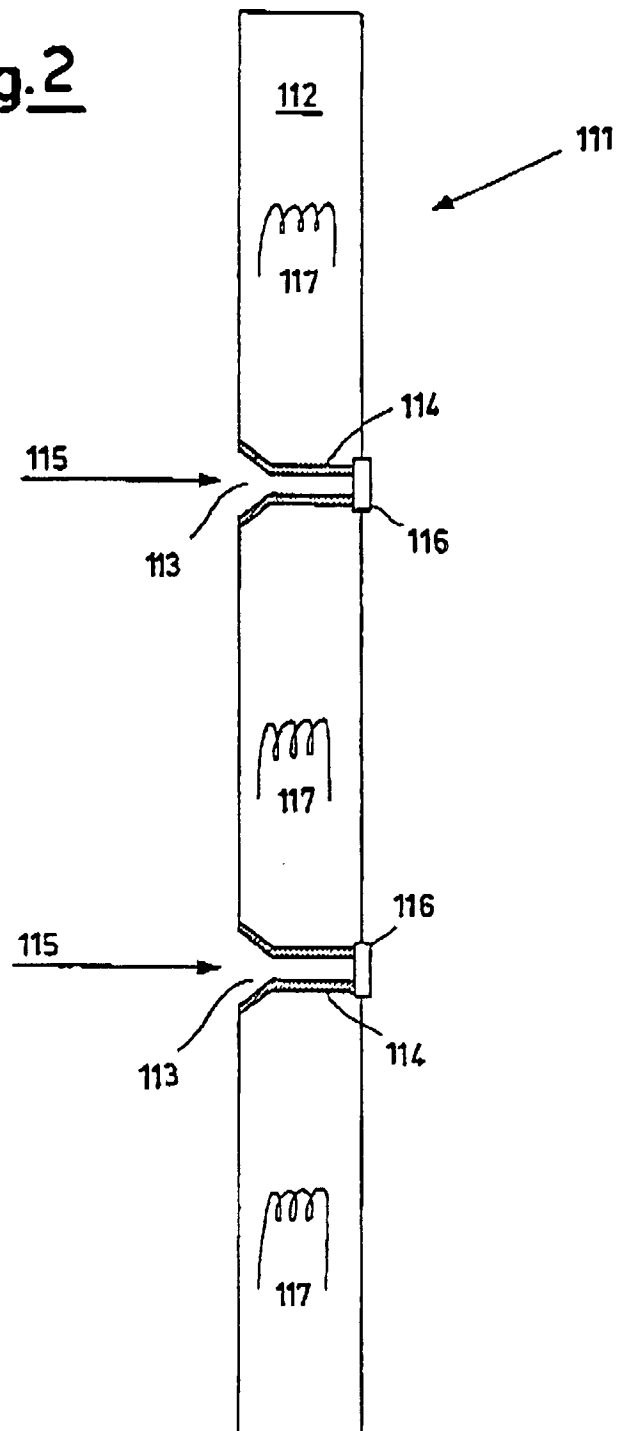
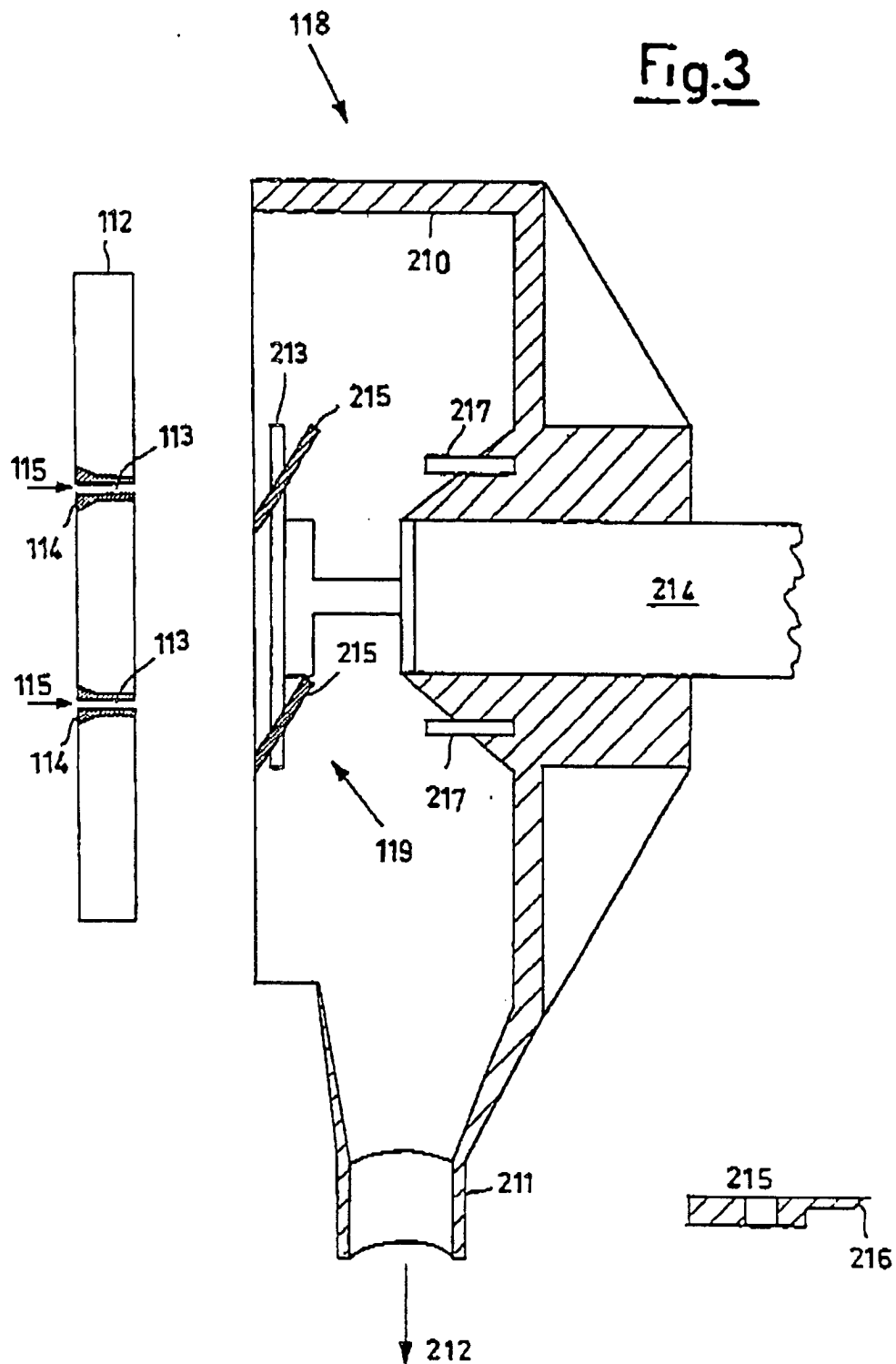
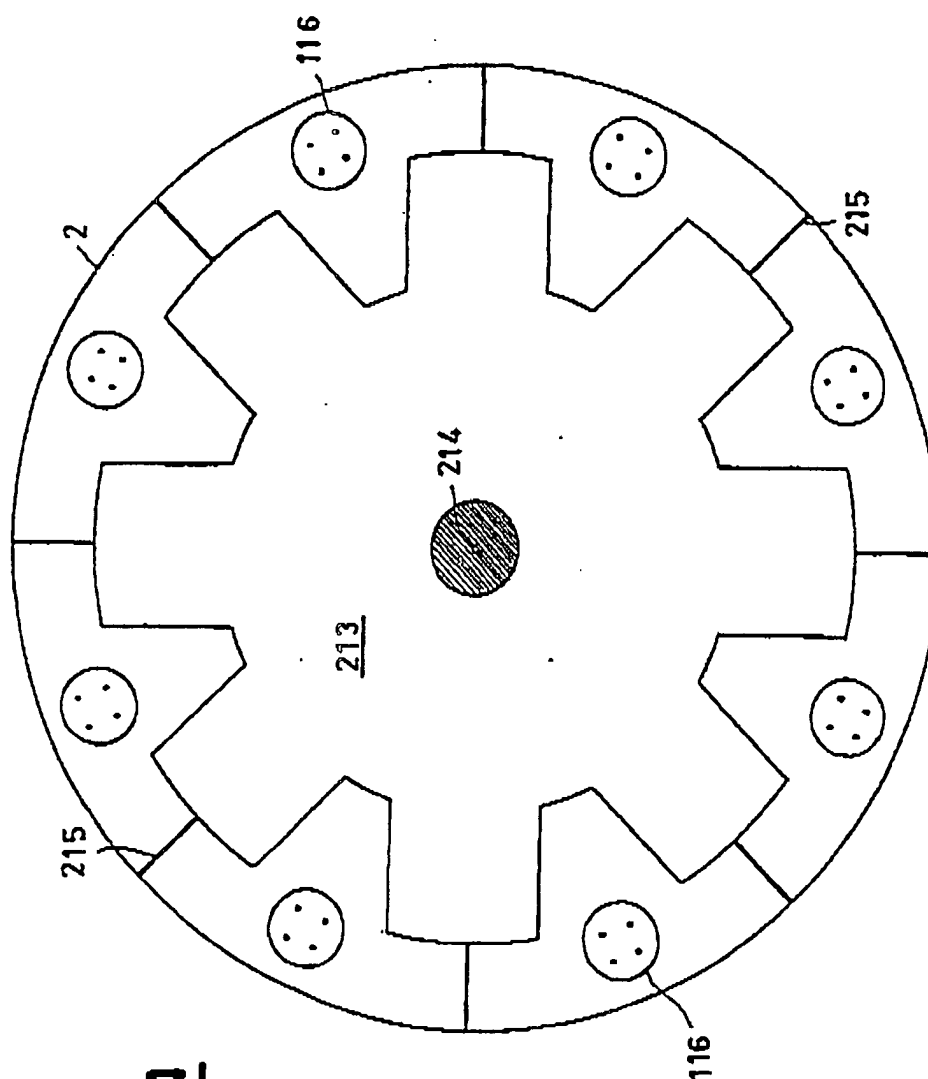


Fig.2







**Fig. 4**