

(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  
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/77213 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 9/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03591 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, JP, KR, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
29. März 2001 (29.03.2001) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch **Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 17 428.0 7. April 2000 (07.04.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).  
*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.*
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAUN, Frank [DE/DE]; Riedsaumstrasse 53, 67063 Ludwigshafen (DE).



(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDED OR EXPANDABLE POLYOLEFIN PARTICLES

**A2** (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERTEN ODER EXPANDIERBAREN POLYOLEFIN-PARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing expanded or expandable polyolefin particles, by impregnating polyolefin granulate with a volatile propellant in suspension under pressure. A mixture of a water-insoluble inorganic compound and a surfactant is used as a suspending auxiliary agent and the impregnation takes place in the presence of a surface-active polymer which carries carboxyl or carboxylate groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierten bzw. expandierbaren Polyolefin-Partikeln durch Imprägnieren von Polyolefin-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel in Suspension unter Druck. Als Suspenderhilfsmittel wird eine Mischung aus einer wasserunlöslichen anorganischen Verbindung und einem Tensid eingesetzt, und die Imprägnierung wird in Gegenwart eines oberflächenaktiven Polymeren, das Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen trägt, durchgeführt.

**WO 01/77213 A2**

Verfahren zur Herstellung von expandierten oder expandierbaren Polyolefin-Partikeln

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierten oder expandierbaren Polyolefin(PO) -Partikeln durch Imprägnieren von PO-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel  
10 in Suspension unter Druck bei erhöhter Temperatur.

Das genannte Verfahren ist an sich bekannt und wird in groß-technischem Maßstab betrieben. Nach EP-A 53 333, EP-A 123 144 und DE-A 34 31 245 bzw. DE-A 199 50 420 werden als Treibmittel  
15 organische Verbindungen, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan, oder Kohlenwasserstoffe, z.B. Butan eingesetzt. Das Suspensionsmedium ist Wasser, es kann auch im Gemisch mit Alkoholen angewandt werden. Stets enthält die Suspension ein Suspendierhilfsmittel, welches verhindern soll,  
20 daß das PO-Granulat in der Suspension zusammenbackt bzw. agglomeriert. Geeignete Suspensionsstabilisatoren sind wasserunlösliche anorganische Verbindungen, wie Erdalkalimetallcarbonate, -phosphate oder -oxide, die zusammen mit einem ionischen Tensid, z.B. einem Sulfonat, eingesetzt werden.

25 Dieses Stabilisatorsystem hat allerdings einen gravierenden Nachteil: Der feinteilige Feststoff setzt sich auf der Polymeroberfläche ab und verhindert somit das Verschweißen der Partikel bei der anschließenden Verarbeitung zu Formteilen. Daher muß  
30 der Feststoff vor der Verarbeitung von der Oberfläche entfernt werden, was in der Praxis durch eine Säurewaschung geschieht. Dies führt zu einer starken Abwasserbelastung durch die Säure und das verwendete Stabilisatorsystem.

35 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteil zu vermeiden. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Zusatz eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats bei der Imprägnierung oder nach der Imprägnierung gelöst.

40 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von expandierten oder expandierbaren PO-Partikeln durch Imprägnieren von PO-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wasserunlöslichen anorganischen Verbindung in Kombination mit einem  
45 Tensid als Suspendierhilfsmittel bei erhöhter Temperatur unter Druck, gegebenenfalls Abkühlen und anschließendem Entspannen,

## 2

wobei die Imprägnierung in Gegenwart eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
5 Herstellung von expandierten oder expandierbaren PO-Partikeln durch Imprägnieren von PO-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wasser-unlöslichen anorganischen Verbindung in Kombination mit einem Tensid als Suspendierhilfsmittel bei erhöhter Temperatur unter  
10 Druck, gegebenenfalls Abkühlen und anschließend Entspannen, wobei die Partikel nach der Abtrennung vom Suspensionsmedium mit einer wäßrigen Lösung eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats gewaschen werden.

15 Polyolefine im Sinne der vorliegenden Erfindung sind

- a) Homopolypropylen,
  - b) Randomcopolymerere des Propylens mit 0,1 bis 15, vorzugsweise  
20 0,5 bis 12 Gew.-% Ethylen und/oder einem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- $\alpha$ -Olefin, vorzugsweise ein Copolymer von Propylen mit 0,5 bis 6 Gew.-% Ethylen oder mit 0,5 bis 15 Gew.-% Buten-1 oder ein Terpolymer aus Propylen, 0,5 bis 6 Gew.-% Ethylen und 0,5 bis 6 Gew.-% Buten-1, oder  
25
  - c) Mischung von a) oder b) mit 0,1 bis 75, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-% eines Polyolefin-Elastomeren, z.B. eines Ethylen/Propylen-Blockcopolymeren mit 30 bis 70 Gew.-% Propylen.
  - 30 d) Polyethylen (PE-LLD, -LD, -MD, -HD) und
  - e) Mischung aus den unter a) bis d) genannten Polyolefinen (gegebenenfalls nach Zugabe von Phasenvermittlern).
- 35 Bevorzugt sind Homo- und Copolymerere des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Ethylen und/oder Buten-1.

Der Kristallitschmelzpunkt (DSC-Maximum) der unter a) bis e) aufgelisteten Polyolefine liegt im allgemeinen zwischen 90 und 170°C.  
40 Ihre Schmelzwärme, bestimmt nach der DSC-Methode, liegt vorzugsweise zwischen 20 und 300 J/g, der Schmelzindex MFI (230°C, 2,16 kp für Propylenpolymerisate und 190°C, 2,16 kp für Ethylenpolymerisate) nach DIN 53 735 zwischen 0,1 und 100 g/10 min.

45 Bei der Herstellung der expandierten bzw. expandierbaren PO-Partikel geht man von PO-Granulat aus, welches vorzugsweise mittlere Durchmesser von 0,2 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 mm

aufweist. In einem Rührreaktor werden 100 Gew.-Teile dieses Granulats in 100 bis 500 Gew.-Teilen des Suspendiermediums dispergiert. Bevorzugtes Suspendiermedium ist Wasser, es kann auch im Gemisch mit organischen Flüssigkeiten, wie z.B. Ethanol  
5 und Methanol, angewandt werden. Das Suspendiermedium enthält Suspendierhilfsmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10, insbesondere von 0,1 bis 10 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das PO-Granulat. Als wasserunlösliche anorganische Verbindung wird ein feinteiliges Metalloxid,  
10 -carbonat oder -phosphat eingesetzt, besonders bevorzugt sind Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumpyrophosphat, Aluminiumoxid, Zinkcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid oder Kieselerde. Diese wasserunlösliche Verbindung wird in Kombination mit einem ionischen Tensid, z.B. einem Sulfonat oder Sulfat,  
15 eingesetzt, oder mit einem nichtionischen Tensid, welches einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil aufweist, z.B. einem Ethoxylat von Fettalkoholen, Oxoalkoholen, Alkylphenolen, Aminen oder Amiden, oder einem Copolymeren von Ethylenoxid und Propylenoxid. Geeignete Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthal-  
20 tende Polymerisate sind z.B. Homopolymere der (Meth-)Acrylsäure, Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure oder der Maleinsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Olefinen oder Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze dieser Polymeren, vorzugsweise mit Molmassen zwischen 10<sup>3</sup> und 2·10<sup>5</sup> g/mol.

25  
Als Treibmittel können entweder organische Flüssigkeiten oder anorganische Gase oder Gemische davon eingesetzt werden. Als Flüssigkeiten kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe in Frage, bevorzugt sind jedoch gesättigte, aliphatische Kohlenwasser-  
30 stoffe, insbesondere solche mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist n-Butan. Geeignete anorganische Gase sind Stickstoff, Luft, Ammoniak und Kohlendioxid. Für expandierbare PO-Partikel sollten Treibmittel mit höherem Siedepunkt, z.B. Pentan eingesetzt werden.

35  
Das Treibmittel wird in Mengen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-Teilen, insbesondere 3 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer, eingesetzt. Die Treibmittelzugabe kann vor oder während des Aufheizens des Reaktorinhalts auf die Entspannungs-  
40 temperatur erfolgen. Diese sollte 40°C unter bis 20°C über dem Kristallitschmelzpunkt des Polyolefins liegen. Bei den bevorzugten Propylenpolymerisaten arbeitet man bei 110°C bis 180°C, insbesondere bei 120°C bis 160°C.

Je nach Menge und Art des Treibmittels sowie nach der Höhe der Temperatur stellt sich im Reaktor ein Druck ein, der im allgemeinen zwischen 2 und 100 bar liegt.

- 5 Zur Herstellung von expandierten PO-Partikeln wird nach Erreichen der Entspannungstemperatur der Reaktor entspannt, wobei die Entspannung zweckmäßigerweise in einen Zwischenbehälter erfolgt, in dem ein Druck von vorzugsweise 0,5 bis 5 bar herrscht. Beim Entspannen des Reaktors erfolgt eine Expansion des treibmittel-
- 10 haltigen PO-Granulats und es entstehen PO-Schaumpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 20 mm.

- Zur Herstellung von expandierbaren PO-Partikeln nach DE-A 199 50 420 wird der Reaktorinhalt vor dem Entspannen
- 15 vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt.

- Die Partikel werden von der wäßrigen Lösung, welche die Hauptmenge des Suspendierhilfsmittels enthält, abgetrennt, gewaschen und getrocknet, wobei vorteilhaft Waschwasser ohne Säurezusatz
- 20 verwendet werden kann.

- Bei einer alternativen Ausführungsform der Erfindung wird das Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltende Polymerisat nicht bei der Imprägnierung zugesetzt, sondern die vom Suspensions-
- 25 medium abgetrennten Partikel werden mit einer vorzugsweise 0,01 bis 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Polymerisats gewaschen.

- Expandierbare PO-Partikel können bei Raumtemperatur mehrere Stunden, in geschlossenen Behältern auch mehrere Wochen, gelagert
- 30 werden, ohne daß merklich Treibmittelverlust eintritt. Diese Partikel können auf übliche Weise in Druckvorschäumern zu PO-Schaumpartikeln expandiert werden.

- Die Schüttdichte der PO-Schaumpartikel liegt zwischen 5 und 400,
- 35 insbesondere zwischen 10 und 300 g/l. Die Schaumpartikel sind überwiegend geschlossenzellig und besitzen eine Zellzahl von 2 bis 3000 Zellen/mm<sup>2</sup>, vorzugsweise 5 bis 2500 Zellen/mm<sup>2</sup>, insbesondere 10 bis 1500 Zellen/mm<sup>2</sup>.

- 40 Die PO-Schaumpartikel können nach üblichen Verfahren mit Wasserdampf oder Heißluft zu Schaumstoff-Formteilen verschweißt werden, welche in der Automobil-, Verpackungs- und Freizeitindustrie Anwendung finden.

## Beispiel

In einem geschlossenen Rührreaktor werden 6000 Teile eines Propylen-Ethylen-Randomcopolymeren mit einem Ethylengehalt  
5 von ca. 2 Gew.-%, 400 Teile Calciumcarbonat, 8 Teile eines Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid (Molmasse 8000 g/mol, 80 % Ethylenanteil) und 1 Teil eines Copolymeren aus Maleinsäure und Acrylsäure (Na-Salz, Molmasse 50 000 g/mol, SOKALAN CP 7 der BASF) in 14 000 Teilen Wasser dispergiert. Nach  
10 Zugabe von 1400 Teilen Butan wird der Reaktor auf ca. 130°C aufgeheizt. Dabei steigt der Druck auf ca. 20 bar an. Anschließend wird der Inhalt des Reaktors in einen Zwischenbehälter entspannt. Nach Ablassen der flüssigen Phase wird mit Wasser nachgespült. Die getrockneten Schaumpartikel haben eine Schüttdichte von  
15 17 g/l. Sie lassen sich mit Wasserdampf zu stabilen Formteilen verschweißen.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von expandierten Polyolefin-  
5 Partikeln durch Imprägnieren von Polyolefin-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wasserunlöslichen anorganischen Verbindung in Kombination mit einem Tensid als Suspendierhilfsmittel bei erhöhter Temperatur unter Druck und anschließendem Ent-  
10 spannen, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung in Gegenwart eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats durchgeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polyolefin-  
15 Partikeln durch Imprägnieren von Polyolefin-Granulat mit einem flüchtigen Treibmittel in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wasserunlöslichen anorganischen Verbindung in Kombination mit einem Tensid als Suspendierhilfsmittel bei erhöhter Temperatur unter Druck, Abkühlen und anschließendem  
20 Entspannen, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung in Gegenwart eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß das Polymerisat in Mengen von  $10^{-3}$  bis  $10^4$  Gew.-%, vorzugsweise von  $10^{-2}$  bis  $10^2$  Gew.-%, bezogen auf die wasserunlösliche anorganische Verbindung, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
30 daß das Polymerisat ein Homopolymer der (Meth-)Acrylsäure, ein Copolymer der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure oder der Maleinsäure mit einem C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Olefin oder ein Alkalisalz dieser Polymeren ist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche anorganische Verbindung ein feinteiliges Metalloxid, -carbonat oder -phosphat ist.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche anorganische Verbindung Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat, Magnesiumpyrophosphat, Aluminiumoxid, Zinkcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid oder Kieselerde ist.

7. Verfahren nach dem Oberbegriff der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die expandierten bzw. expandierbaren Polyolefin-Partikel nach der Abtrennung von dem Suspensionsmedium mit einer wäßrigen Lösung eines Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppen enthaltenden Polymerisats gewaschen werden.

10

15

20

25

30

35

40

45