



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 028 768 A1** 2005.12.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 028 768.6**

(22) Anmeldetag: **16.06.2004**

(43) Offenlegungstag: **29.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 9/20**

**C08J 9/228, C08L 25/06, B29C 44/50,
B29B 9/06**

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Datko, Achim, Dr., 69181 Leimen, DE; Hahn, Klaus,
Dr., 67281 Kirchheim, DE; Allmendinger, Markus,
Dr., 67149 Meckenheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe mit verringerter Wärmeleitfähigkeit**

(57) Zusammenfassung: Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe mit einer Dichte unter 25 g/l, die eine Wärmeleitfähigkeit λ , bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, unter 32 mW/m · K aufweisen, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe mit einer Dichte unter 25 g/l, die eine Wärmeleitfähigkeit λ , bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, unter 32 mW/m·K aufweisen, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Stand der Technik

[0002] Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten Polystyrolpartikeln und das nachfolgende Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

[0003] Die zur Wärmedämmung eingesetzten Schaumstoffplatten aus Polystyrolpartikelschaum haben zu meist Dichten von etwa 30 g/l, da bei diesen Dichten die Wärmeleitfähigkeit des Polystyrolpartikelschaums ein Minimum aufweist. Aus Gründen der Materialeinsparung wäre es wünschenswert, Schaumstoffplatten mit geringeren Dichten, insbesondere < 15 g/l, zur Wärmeisolation einzusetzen. Derartige Schaumstoffplatten mit geringerer Dichte weisen jedoch eine drastisch verschlechterte Wärmedämmfähigkeit auf, so dass sie die Anforderungen der Wärmeleitklasse 035 (DIN 18 164, Teil 1) nicht erfüllen.

[0004] Zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von Polystyrolschaumstoffen wurden diesen auf verschiedene Art und Weise athermane Materialien wie Ruß (EP-A 372 343, EP-A 620 246), Graphit (EP-A 981 574 und EP-A 981 575) oder Aluminiumblättchen (WO 00/043442) zugegeben. Hierbei werden je nach Art und Einarbeitung hohe Mengen der athermanen Materialien benötigt, die aufgrund der nukleierenden Wirkung zu Problemen bei der homogenen Einarbeitung führen können. Des weiteren können die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Schaumstoffe und dessen Brandverhalten negativ beeinflusst werden.

[0005] Die Wärmeleitfähigkeit von Polystyrolschaumstoffen wird auch durch die Art und Menge des Zellgases beeinflusst. Aus Umweltgründen wurden halogenhaltige Treibmittel durch leichtflüchtige Treibmittel aus Kohlenwasserstoffen ersetzt. Da letztere nach dem Verschäumen der expandierbaren Polystyrole (EPS) in der Regel innerhalb kurzer Zeit aus dem Schaumstoff herausdiffundieren, steigt die direkt nach dem Verschäumen gemessene Wärmeleitfähigkeit mit der Lagerung wieder leicht an.

Aufgabenstellung

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuwehren und Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit bereitzustellen, die gute mechanische Eigenschaften und insbesondere gute Brandschutzeigenschaften aufweisen. Des weiteren sollte ein Verfahren zur Herstellung von treibmittelhaltigen, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) gefunden werden, die sich zu den Styrolpolymer-Partikelschaumstoffen mit verbesserter Wärmeleitfähigkeit verschäumen und versintern lassen.

[0007] Demgemäß wurden die oben genannten Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe gefunden.

[0008] Bevorzugt weisen die Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe auch bei Dichten im Bereich von 7 bis 20 g/l, bevorzugt im Bereich von 10 bis 16 g/l, eine Wärmeleitfähigkeit λ , bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, unter 32 mW/m·K, bevorzugt im Bereich von 27 bis 31, besonders bevorzugt im Bereich von 28 bis 30 mW/m·K auf.

[0009] Die Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe weisen bevorzugt 2 bis 15 Zellen/mm auf.

[0010] In der Regel werden die niedrigen Wärmeleitfähigkeiten auch dann erreicht, wenn das Treibmittel im wesentlichen aus den Zellen diffundiert ist, d. h. die Zellen mit einem Gas gefüllt sind, das zu mindestens 90 Vol.-%, bevorzugt zu 95 bis 99 Vol.-% aus einem anorganischen Gas, insbesondere aus Luft, besteht.

[0011] Bevorzugt enthalten die Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-%. Dadurch sind selbstverlöschende Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe erhältlich, die den Brandtest B2 nach DIN 4102 erfüllen.

[0012] Die erfindungsgemäßen Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe sind durch Vorschäumen und Versintern der entsprechenden, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) erhältlich.

[0013] Unter expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) werden Treibmittel enthaltende Styrolpolymerisate verstanden.

[0014] Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder *o*-Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und anderen Polymeren, insbesondere mit Kautschuk und Polyphenylenether sind möglich.

[0015] Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Flammenschutzmittel, Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treibmittel, Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien.

[0016] Die expandierbaren Partikel werden mit den üblichen und bekannten Beschichtungsmitteln beschichtet, beispielsweise Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silikaten.

[0017] Die EPS-Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 – 2 mm.

[0018] Die Menge der eingesetzten athermanen Partikel richtet sich nach deren Art und Wirkung. Die Styrolpolymer -Partikelschaumstoff enthalten bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-% athermane Partikel. Bevorzugt werden als athermane Partikel Graphit, Ruß oder Aluminium mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm.

[0019] Der bevorzugt eingesetzte Graphit hat vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 50 µm, insbesondere von 2,5 bis 12 µm, ein Schüttgewicht von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m²/g. Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 8 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten.

[0020] Ein Problem bei der Verwendung von Graphitpartikeln besteht in der leichten Brennbarkeit der Graphitpartikel enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe. Um die für den Einsatz im Bauwesen notwendigen Brandtests (B1 und B2 nach DIN 4102) zu bestehen, werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den expandierbaren Styrolpolymerisaten Flammenschutzmittel, insbesondere solche auf Basis organischer Bromverbindungen mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-%, zugesetzt. Der Zusatz der Bromverbindung (ohne Synergist) sollte in einer Menge von mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der expandierbaren Styrolpolymerisate, erfolgen.

[0021] Überraschenderweise führt diese Menge an Flammenschutzmitteln zu keinerlei Beeinträchtigung der mechanischen Kennwerte der Ruß enthaltenden Polystyrolpartikelschaumstoffe.

[0022] Insbesondere geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Pentabromphenylallylether.

[0023] Die Wirkung der bromhaltigen Flammenschutzmittel wird durch Zusatz von C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindungen erheblich verbessert. Beispiele geeigneter Flammschutzsynergisten sind Dicumyl und Dicumylperoxid. Eine bevorzugte Kombination besteht aus 0,6 bis 5 Gew.-% organischer Bromverbindung und 0,1 bis 1,0 Gew.-% der C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung.

[0024] Die Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate (EPS) kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen.

[0025] Bei einer Ausführungsform vermischt man die athermanen Partikel und ein nichtionisches Tensid mit einer Schmelze des Styrolpolymerisates zu, vorzugsweise in einem Extruder. Dabei wird gleichzeitig das Treibmittel in die Schmelze zudosiert. Man kann die athermanen Partikel auch in eine Schmelze von treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat einarbeiten, wobei zweckmäßigerweise ausgesiebte Randfraktionen eines Perlspektrums von bei einer Suspensionspolymerisation entstandenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen eingesetzt werden. Die Treibmittel und athermanen Partikel enthaltende Polystyrolschmelze werden ausgepresst und zu treibmittelhaltigem Granulat zerkleinert. Da die athermanen Partikel stark nukleierend wirken können, sollte nach dem Auspressen unter Druck rasch abgekühlt werden, um ein Aufschäumen zu vermeiden. Man führt daher zweckmäßigerweise eine Unterwassergranulierung unter Druck in einem geschlossenen System durch.

[0026] Es ist auch möglich, den athermane Partikel enthaltenden Styrolpolymerisaten das Treibmittel in einem gesonderten Verfahrensschritt zuzusetzen. Hierbei werden die Granulate dann vorzugsweise in wässriger Suspension mit dem Treibmittel imprägniert.

[0027] In allen drei Fällen kann man die feinteiligen athermanen Partikel und das nichtionische Tensid direkt in einer Polystyrolschmelze zusetzen. Man kann die athermanen Partikel aber auch in Form eines Konzentrats in Polystyrol der Schmelze zusetzen. Bevorzugt werden aber Polystyrolgranulat und athermane Partikel zusammen in einen Extruder eingegeben, das Polystyrol aufgeschmolzen und mit den athermanen Partikeln vermischt.

[0028] Es ist grundsätzlich auch möglich, die athermanen Partikel und ein nichtionisches Tensid bei der Suspensionspolymerisation zu inkorporieren, sofern sie ausreichend inert gegenüber dem in der Regel verwendeten Wasser als Suspensionsmedium sind. Sie können hierbei vor der Suspendierung dem monomeren Styrol zugesetzt oder im Verlaufe, bevorzugt während der ersten Hälfte des Polymerisationszyklus, dem Reaktionsansatz zugefügt werden. Das Treibmittel wird bevorzugt im Verlaufe der Polymerisation zugegeben, es kann jedoch auch hinterher dem Styrolpolymerisat einverleibt werden. Dabei hat es sich gezeigt, dass es für die Stabilität der Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymerisation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis 30, insbesondere 5 bis 20 gew.-%igen Lösung von Polystyrol in Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auflösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen ein, die bei der Auftrennung des bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlspektrums als zu große oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden. In der Praxis haben derartige nicht verwertbare Randfraktionen Durchmesser von größer als 2,0 mm bzw. kleiner als 0,2 mm. Auch Polystyrol-Recyclat und Schaumpolystyrol-Recyclat können eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass man Styrol in Substanz bis zu einem Umsatz von 0,5 bis 70 % vorpolymerisiert und das Vorpolymerisat zusammen mit den athermanen Partikeln in der wässrigen Phase suspendiert und auspolymerisiert.

[0029] Das Treibmittel wird in den üblichen Mengen von etwa 3 – 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, zugesetzt. Als Treibmittel eingesetzt werden üblicherweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0030] Besonders bevorzugt werden die expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) durch Polymerisation von Styrol und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren in wässriger Suspension und Imprägnierung mit einem Treibmittel hergestellt, wobei die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-% Graphitpartikeln, bezogen auf das Styrolpolymer, und einem nichtionischen Tensid durchgeführt wird.

[0031] Als nichtionisches Tensid eignen sich beispielsweise Maleinsäureanhydrid-Copolymere (MSA), z.B. aus Maleinsäureanhydrid und C₂₀₋₂₄-1-olefin, Polyisbutylen-Bernsteinsäureanhydride (PIBSA) oder deren Umsetzungsprodukte mit Hydroxy-Polyethylenglykol-Ester, Diethylaminoethanol oder Aminen, wie Tridecylamin, Octylamin oder Polyetheramin, Tetraethylenpentaamin oder Mischungen davon. Die Molekulargewichte des nichtionischen Tensids liegen bevorzugt im Bereich von 500 bis 3000 g/mol. Sie werden in der Regel in Mengen im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Styrolpolymer, eingesetzt.

[0032] Die erfindungsgemäßen expandierbaren, athermane Partikel enthaltenden Styrolpolymerisate können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5 – 35 g/l, bevorzugt von 810 bis 25 g/l und insbesondere von 10 – 15 g/l, verarbeitet werden.

[0033] Hierzu werden die expandierbaren Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern.

[0034] Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

[0035] Die aus den erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisaten hergestellten Schaumstoffe zeichnen sich durch eine hervorragende Wärmeisolierung aus. Dieser Effekt zeigt sich besonders deutlich bei niedrigen Dichten.

[0036] Durch die Möglichkeit, bei gleicher Wärmeleitfähigkeit die Dichte der Styrolpolymerpartikel-Schaumstoffe deutlich zu verringern, lassen sich Materialeinsparungen realisieren. Da im Vergleich mit herkömmlichen

expandierbaren Styrolpolymerisaten die gleiche Wärmedämmung mit wesentlich geringeren Schüttdichten erreicht werden kann, können mit dem erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Polystyrolpartikeln dünnere Schaumstoffplatten eingesetzt werden, was eine Raumeinsparung ermöglicht.

[0037] Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate völlig problemlos zu Schaumstoffen geringer Dichte verarbeiten.

[0038] Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe können zur Wärmedämmung von Gebäuden und Gebäudeteilen, zur thermischen Isolierung von Maschinen und Haushaltsgeräten sowie als Verpackungsmaterialien verwendet werden.

[0039] Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Ausführungsbeispiel

Einsatzstoffe:

Pulverförmiges Grafit mit einer mittleren Partikelgröße von 4 – 5 µm (Grafitwerk Kropfmühl AG, OF 2 98), Nichtionisches Tensid: äquimolares Umsetzungsprodukt aus Maleisäureanhydrid-C₂₀₋₂₄-1-Olefin-Copolymer (MSA) mit Tridecylamin (TDA).

Anionisches Tensid: Emulgator K30, (Natriumalkansulfonat, 1 %ige Lösung in Wasser, Bayer AG)
Dicetylperoxodicarbonat (Perkadox® 24 der Akzo-Nobel)

Beispiele 1 und 2:

[0040] In 14,20 kg Styrol wurden 156,2 g Hexabromcyclododecan (HBCD), 2,13 kg EPS-Randfraktion (Polystyrol) gelöst und 568 g pulverförmiges Grafit (4 Gew.-% bezogen auf die Styrolmenge) homogen suspendiert unter Beimischung von 80,9 g Dicumylperoxid, 14,2 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 14,2 g Dicetylperoxodicarbonat und 14,2 g nichtionisches Tensid (MSA + TDA). Die organische Phase wurde in 24,68 l vollentsalztes Wasser und 2,945 kg Magnesiumsulfat/Natriumpyrophosphat-Fällung in einem druckfesten 50l-Rührkessel eingebracht. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren innerhalb 1,5 Stunden auf 95°C erhitzt. Anschließend wurde innerhalb von 4,0 Stunden auf 130°C erhitzt, wobei 115 min nach Erreichen von 80°C 322,18 Emulgator K30 (1%ig), nach 190 min nach Erreichen von 80°C über eine Dauer von 30 min 1,06 kg Pentan und nach 225 min nach Erreichen von 80°C 156,28 Armostat 2%ig zugegeben werden. Schließlich wird 2 Stunden bei 130°C auspolymerisiert.

[0041] Die erhaltenen Perlen wurden von der wässrigen Phase abgetrennt, durch Warmluft getrocknet und auf 1,0 – 2,0 mm ausgesiebt. Mittels Wasserdampf wurden die Perlen vorgeschäumt und anschließend zu Formteilen mit Dichten zwischen 10 und 20 g/l verschweißt und bis zur Gewichtskonstanz gelagert. Die nach DIN 52612 (Poensgen-Methode) bei 10°C ermittelten Wärmeleitzahlen (WLF) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsversuche V1 und V2

[0042] Die Beispiele 1 und 2 wurden ohne Zugabe von anionischem Tensid wiederholt.

Tabelle 1:

Beispiel	Formteildichte [g/l]	WLF [mW/m ² *K]
1	15 ± 1	31
2	19 ± 1	30
V1	14 ± 1	33
V2	18 ± 1	33

Patentansprüche

1. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff mit einer Dichte unter 25 g/l, dadurch gekennzeichnet, dass die Wär-

meleitfähigkeit λ des Polystyrol-Partikelschaumstoffes, bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, unter 32 mW/m·K liegt.

2. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte im Bereich von 7 bis 20 g/l beträgt.

3. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit λ , bestimmt bei 10°C nach DIN 52612, im Bereich von 27 bis 31 mW/m·K liegt.

4. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrolpolymer-Partikelschaumstoff 2 bis 15 Zellen/mm aufweist.

5. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen mit einem Gas gefüllt sind, das zu mindestens 90 Vol.-% aus einem anorganischen Gas besteht.

6. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er 0,5 bis 5 Gew.-% athermane Partikel enthält.

7. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass er 1 bis 4 Gew.-% Graphit, Ruß oder Aluminium mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich 1 bis 50 μm enthält.

8. Styrolpolymer-Partikelschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass er eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% enthält und den Brandtest B2 nach DIN 4102 erfüllt.

9. Expandierbares Styrolpolymer (EPS), aus welchem durch Vorschäumen und Versintern Styrolpolymer-Partikelschaumstoffe gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 erhältlich sind.

10. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) durch Polymerisation von Styrol und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren in wässriger Suspension und Imprägnierung mit einem Treibmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 5 Gew.-% Graphitpartikeln, bezogen auf das Styrolpolymer, und einem nichtionischen Tensid durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten (EPS) durch Extrusion und Unterwassergranulation einer treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze, dadurch gekennzeichnet, dass in die Styrolpolymerschmelze 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymer, Graphitpartikeln und ein nichtionischen Tensid eingemischt werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nichtionisches Tensid ein Maleinsäureanhydrid-Copolymer (MSA), Polyisbutylen-Säureanhydrid (PIBSA) oder deren Umsetzungsprodukte mit Hydroxy-Polyethylenglykol-Ester oder Aminen in Mengen im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Styrolpolymer, eingesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen