

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



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

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/007995 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 9/00 (2006.01) **B29C 44/34** (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007398

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2005 (08.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004034516.3 15. Juli 2004 (15.07.2004) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAHN, Klaus** [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). **EHRMANN, Gerd** [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). **RUCH, Joachim** [DE/DE]; In den Backhauswiesen 9, 67157 Wachenheim (DE). **ALLMENDINGER, Markus** [DE/DE]; Grossgasse 36, 67149 Meckenheim (DE). **SCHMIED, Bernhard** [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). **HOLOCH, Jan** [DE/DE]; Königsberger Str.22a, 69181 Leimen (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF FLAMEPROOF, EXPANDABLE POLYSTYROL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLAMMGESCHÜTZTEM, EXPANDIERBAREM POLYSTYROL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of flameproof, expandable styrol polymers (EPS) by extruding a styrol polymer melt containing a propellant and flameproof agents through a nozzle plate with subsequent under water granulation. The residence time of the flameproof agent is less than 30 minutes at a melting temperature in the region of between 140 to 220 °C.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) durch Extrusion einer Treibmittel- und Flammenschutzmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation, wobei die Verweilzeit des Flammenschutzmittels bei einer Schmelztemperatur im Bereich von 140 bis 220°C weniger als 30 Minuten beträgt.

WO 2006/007995 A2

Verfahren zur Herstellung von flammgeschütztem, expandierbarem Polystyrol

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) durch Extrusion einer Treibmittel- und Flammenschutzmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation.
- 10 Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren durch Extrusion einer treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze sind z.B. aus EP-A 0 981 574, WO 97/45477 oder WO 03/46016 bekannt. Hierbei wird das Flamm-
schutzmittel gegebenenfalls zusammen mit weiteren Additiven zusammen mit Polystyrol aufgeschmolzen und anschließend ein Treibmittel zugegeben.
- 15 Um das Treibmittel und gegebenenfalls weitere Additive homogen einzumischen, muss die Polystyrolschmelze in der Regel eine gewisse Zeit bei Temperaturen weit über der Glastemperatur des Polystyrols gehalten werden. Hierbei kann es zur Zersetzung eines erheblichen Anteils des zudosierten Flammenschutzmittels kommen, was zu Verfärbungen und geringerer Wirksamkeit im expandierbaren Polystyrol führt.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein wirtschaftliches und schonendes Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren zu finden.
- 25 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) durch Extrusion einer Treibmittel- und Flammenschutzmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation, gefunden, wobei die Verweilzeit des Flammenschutzmittels bei einer
- 30 Schmelzetemperatur im Bereich von 140 bis 220°C weniger als 30 Minuten beträgt.
- Die Schmelzetemperatur und Verweilzeit erfindungsgemäß so gewählt, dass eine homogene Einarbeitung des Flammenschutzmittels gewährleistet ist und eine Zersetzung minimiert wird. Bevorzugt liegt die Schmelzetemperatur im Bereich von 140 bis 220°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 210°C, besonders bevorzugt im Bereich von 170 bis 200°C. Die Verweilzeit des Flammenschutzmittels sollte in den genannten Temperaturbereichen weniger als 30 Minuten, bevorzugt weniger als 15 Minuten, besonders bevorzugt weniger als 10 Minuten betragen.
- 35
- 40 Bevorzugt wird daher zuerst das Treibmittel homogen in die Styrolpolymerschmelze eingemischt und anschließend das Flammenschutzmittel und gegebenenfalls ein Flamm-schutzsynergist der Treibmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze zudosiert.

Bevorzugt wird das Flammenschutzmittel in einem Seitenextruder mit einem Anteil Styrolpolymerschmelze vorgemischt und der Styrolpolymerschmelze im Hauptstrom zudosiert. In der Regel liegt der Anteil an Styrolpolymer, der über den Seitenextruder zugeführt wird unter 20 Gew.-%.

5

Es hat sich gezeigt, dass Styrolpolymere mit Molekulargewichten M_w von unter 170.000 bei der Granulierung zu Polymerabrieb führen. Bevorzugt weist das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol auf.

10 Aufgrund des Molekulargewichtsabbau durch Scherung und/oder Temperatureinwirkung liegt das Molekulargewicht des expandierbaren Polystyrols in der Regel etwa 10.000 g/mol unter dem Molekulargewicht des eingesetzten Polystyrols.

Um möglichst kleine Granulatpartikel zu erhalten, sollte die Strangaufweitung nach dem Düsenaustritt möglichst gering sein. Es hat sich gezeigt, dass die Strangaufweitung unter anderem durch die Molekulargewichtsverteilung des Styrolpolymeren beeinflusst werden kann. Das expandierbare Styrolpolymer sollte daher bevorzugt eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3,5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 3,0 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

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

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Des weiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

40

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

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

10 Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alko-

15 hole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertropfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zu-

20 gabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.

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

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertropfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm bil-

30 den beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

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

35 bis 100 aufweisen.

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

40 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

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

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

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

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dynamische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus ei-

nem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

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

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

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

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

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

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

40

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

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

10

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

- 15 a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren zu einem Styrolpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol,
- b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- 20 c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C , bevorzugt $180 - 260^\circ\text{C}$,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die
25 mindestens 120°C , bevorzugt $150 - 200^\circ\text{C}$ beträgt,
- e) Eintragen des Flammenschutzmittels über einen Seitenextruder,
- f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am
30 Düsenaustritt höchstens $1,5$ mm beträgt und
- g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

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

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimprägnierung in Stufe d) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermie-

40

den wird. Um den Styrolmonomergehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen d) bis f) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z.B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

10

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

15

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

20

25

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

30

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

35

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

40

Beispiele:

Beispiel 1 - 6:

- 5 Zu einem Hauptstrom einer treibmittelhaltige Polymerschmelze (Polystyrol mit einer Viskositätszahl VZ von 74 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 185.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,6 und 6 Gew.-% n-Pentan) wurde nach Abkühlen von 260°C auf 190°C über einen Seitenextruder in einer Polystyrolschmelze bei 190°C vorgemischtes Hexabromcyclododekan (HBCD FR 1206 HAT der Fa. Eurobrom) und
- 10 Dicumyl gemäß den Angaben in Tabelle 1 (Gewichtsprozent, bezogen auf Polystyrol) zudosiert. Die Additivkonzentration (HBCD + Dicumyl) im Seitenstrom betrug 33 Gew.-%. Die resultierende Polymerschmelze wurde bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (0,75 mm Durchmesser) gefördert und mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung zu kompakten Gra-
- 15 nulatzen mit enger Größenverteilung granuliert. Die gesamte Verweilzeit des HBCD und Dicumyl von der Zugabestelle bis zur Granulierung betrug 8 Minuten.

Für die Beispiele 2 und 4 wurde mikronisiertes HBCD mit einer mittleren Teilchengröße $d(50)$ von 2 μm und mikronisiertes Dicumyl mit einer mittleren Teilchengröße $d(50)$ von

20 7 μm eingesetzt.

Vergleichsversuche V1 bis V4

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei HBCD und/oder Dicumyl als Flammenschutzsynergist
- 25 weggelassen wurden. In Vergleichsversuch V2 wurde HBCD der Polystyrolschmelze im Hauptstrom bei 220°C vor Zugabe des Treibmittels zugegeben. Die Verweilzeit des HBCD bei einer Temperatur über 190°C betrug 40 Minuten. Die erhaltenen EPS-Granulate waren stark braun gefärbt.
- 30 Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffpartikel mit einer Dichte von etwa 20 g/l vorgeschäumt und nach 24-stündiger Lagerung in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.
- 35 Nach 72-stündiger Lagerung der Schaumstoffkörper wurde das Brandverhalten bestimmt. Hierfür wurden die Schaumstoffkörper in einem Horizontalbrandtest 2 Sekunden lang mit einer Bunsenbrennerflamme beflammt und anschließend aus der Flamme entfernt. Nachbrennzeiten von unterhalb 6 Sekunden sind geeignet um den B2 Test nach DIN 4102 zu bestehen.

Die Menge an Flammenschutzmittel (Dosierung und gemessen im EPS-Partikelschaum) sowie die Ergebnisse des Brandschutztestes sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Tabelle 2 zeigt das Schäumverhalten der Beispiele 2 und 4 und des Vergleichsversuches V1.

Tabelle 1:

Beispiel	HBCD dosiert [Gew.-%]	HBCD im EPS [Gew.-%]	Dicumyl dosiert [Gew.-%]	Nachbrennzeit [sec.]
V1	-	-	-	brennt ab
V2	1,5	< 0,6	-	brennt ab
V3	1,5	1,35	-	brennt ab
V4	-	-	0,3	brennt ab
1	1,5	1,35	0,1	10
2	1,5 *	1,35	0,1	8
3	1,0	0,90	0,3	6
4	1,0 *	0,90	0,3	4
5	1,5	1,35	0,3	2
6	2,0	Nicht bestimmt	0,4	< 1

10 Tabelle 2: Schüttdichte in Abhängigkeit von der Schäumzeit

Schäumzeit [sec]	V1	Beispiel 2	Beispiel 4
1	19,2	22,7	25,0
2	13,5	16,1	15,6
3	13,9	13,9	14,3
4	17,9	13,2	13,5
5	19,2	15,2	15,6
6	20,0	16,7	17,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten, expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) durch Extrusion einer Treibmittel- und Flammschutzmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze durch eine Düsenplatte mit anschließender Unterwassergranulation, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Flammschutzmittels bei einer Schmelzetemperatur im Bereich von 140 bis 220°C weniger als 30 Minuten beträgt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit des Flammschutzmittels bei einer Schmelzetemperatur im Bereich von 170 bis 200°C weniger als 15 Minuten beträgt.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel der Treibmittel-haltigen Styrolpolymerschmelze zudosiert wird.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel in einem Seitenextruder mit einem Anteil Styrolpolymerschmelze vorgemischt und der Styrolpolymerschmelze im Hauptstrom zudosiert wird.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel eine organische Bromverbindung mit einem Bromgehalt von mindestens 70 Gew.-% eingesetzt wird.
25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Flammschutzmittel Hexabromcyclododekan verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Styrolpolymerschmelze zusätzlich Dicumyl oder Dicumylperoxid als Flammschutzsynergist zudosiert wird.
30
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel und der Flammschutzsynergist vor der Zugabe auf einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,1 bis 50 µm mikronisiert wird.
35