

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 12/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34342 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09553 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Dezember 1999 (07.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 56 758.8 9. Dezember 1998 (09.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÜCK, Guiscard [DE/DE]; An den Mühlwegen 11, D-55129 Mainz (DE). DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Im Ebernest 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, D-67146 Deidesheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE PARTICLES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREN POLYSTYROLTEILCHEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing expandable polystyrene polymers in the form of particles, containing 5–50 wt.% exfoliated graphite and, optionally, 2–20 wt.% phosphorous compound as flame-producing agents. According to the invention, said polystyrene compounds are produced by means of suspension polymerization of styrene in the presence of flame-producing agents. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger expandierbarer Styrolpolymerisate, die als Flammenschutzmittel 5 bis 50 Gew.-% Blägraphit sowie gegebenenfalls 2 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung enthalten, durch Suspensionspolymerisation von Styrol in Gegenwart der Flammenschutzmittel.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polystyrolteilchen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die mit halogenfreien Flammschutzmitteln ausgerüstet sind.

- 10 Polystyrol-Partikelschaumstoffe werden in großem Maß zum Isolieren von Gebäuden und Gebäudeteilen eingesetzt. Für diesen Zweck müssen sie flammfest ausgerüstet sein. Die zur Flammfestmachung von Polystyrolschaumstoffen üblicherweise verwendeten Flammschutzmittel enthalten Halogene. Aus Umweltschutzgründen
- 15 soll der Einsatz von Halogenen in Schaumstoffen verringert werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, expandierbare Polystyrolteilchen bereitzustellen, die zu Schaumstoffen der Brand-

- 20 klassen B 1 und B 2 verarbeitbar sind und unter Verzicht auf halogenhaltige Flammschutzmittel hergestellt wurden.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger expandierbarer Styrolpolymerisate durch Poly-

- 25 merisation von Styrol, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, in wäßriger Suspension unter Zusatz von Treibmitteln vor, während oder nach der Polymerisation, wobei die Polymerisation in Gegenwart von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, Blähgraphit durchgeführt wird.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, Blähgraphit mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 100 μm , vorzugsweise von 30 bis 80 μm , in

- 35 homogener Verteilung enthalten.

In der Literatur wird Blähgraphit in Kombination mit rotem Phosphor bzw. phosphorhaltigen Verbindungen als Flammschutzmittel für kompaktes Polystyrol beschrieben. Bei früheren Versuchen ist

- 40 aber festgestellt worden, daß halogenfreie Flammschutzmittel, die bei kompaktem Polystyrol einsetzbar sind, nicht bei der Schaumherstellung verwendbar sind, da entweder der Schäumprozeß stark gestört oder die Wärmeformbeständigkeit des Schaumstoffs zu weit abgesenkt wird. Dies ist jedoch überraschenderweise bei der vor-
- 45 liegenden Erfindung nicht der Fall.

2

Die US-A 3,574,644 beschreibt den Zusatz von Blähgraphit als Flammenschutzmittel für brennbare Materialien, u.a. für Schaumstoffe, in denen der Blähgraphit in Mengen von 20 bis 40 Gew.-% enthalten sein soll. Der Blähgraphit kann entweder vor der

- 5 Expansion in das expandierbare Material eingearbeitet werden, oder dieses kann nach der Expansion mit dem Blähgraphit beschichtet werden. Die Herstellung von expandierbaren Polystyrolpartikeln durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Blähgraphit ist nicht beschrieben.

10

Die JP-A 03-167 236 beschreibt einen Polystyrol-Schaum, der als Flammenschutzmittel Blähgraphit enthält, dessen Oberfläche mit einem filmbildenden Harz vollständig beschichtet wurde. Diese Beschichtung wird als notwendig bezeichnet, um Korrosion von Ver-

- 15 arbeitungsmaschinen durch im Blähgraphit stets enthaltene Säuren zu vermeiden; sie erfordert aber einen zusätzlichen, aufwendigen Arbeitsschritt. Neben dem Blähgraphit kann der Polystyrol-Schaum noch übliche Flammenschutzmittel, wie z.B. halogenierte organische Phosphate, enthalten. Der Polystyrol-Schaum wird vorzugsweise
- 20 durch Vermischen von Polystyrol-Schaumpartikeln mit einem Haftvermittler und dem beschichteten Blähgraphit hergestellt. Die Partikelgröße des Blähgraphits soll vorzugsweise zwischen 30 und 120 mesh liegen, was einem Durchmesser von etwa 120 bis 540 μm entspricht. Bei Partikelgrößen von weniger als 150 mesh (104 μm)
- 25 ist die FlammSchutzwirkung des Blähgraphits angeblich stark verringert.

Aufgrund seiner Schichtgitterstruktur ist Graphit in der Lage, spezielle Formen von Einlagerungsverbindungen zu bilden. In

- 30 diesen sogenannten Zwischengitterverbindungen sind Fremdatome oder -moleküle in z.T. stöchiometrischen Verhältnissen in die Räume zwischen den Kohlenstoffatomen aufgenommen worden. Diese Graphitverbindungen, z.B. mit Schwefelsäure als Fremdmolekül, die auch in technischem Maßstab hergestellt werden, werden als
- 35 Blähgraphit bezeichnet. Die Dichte dieses Blähgraphits liegt im Bereich von 1,5 bis 2,1 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße im allgemeinen bei 20 bis 2000 μm , im vorliegenden Fall vorzugsweise bei 20 bis 100 μm und insbesondere bei 30 bis 80 μm .

- 40 Als Phosphorverbindungen können anorganische oder organische Phosphate, Phosphite oder Phosphonate sowie roter Phosphor eingesetzt werden. Bevorzugte Phosphorverbindungen sind beispielsweise Diphenylphosphat, Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Resorcinoldiphenylphosphat, Melamin-
- 45 phosphat, Phenylphosphonsäuredimethylester oder Dimethylmethylphosphonat.

3

Bei der erfindungsgemäßen Suspensionspolymerisation wird als Monomer bevorzugt Styrol allein eingesetzt. Es kann jedoch zu bis zu 20 % seines Gewichts durch andere ethylenisch ungesättigte Monomere, wie Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril, 5 1,1-Diphenylether oder α -Methylstyrol ersetzt sein.

Bei der Suspensionspolymerisation können die üblichen Hilfsmittel, wie z.B. Peroxidinitiatoren, Suspensionsstabilisatoren, Treibmittel, Kettenüberträger, Expandierhilfsmittel, Keimbildner 10 und Weichmacher zugesetzt werden. Der Blähgraphit wird bei der Polymerisation in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 30 Gew.-%, zugesetzt, die Phosphorverbindung in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 10 Gew.-%. Treibmittel werden in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Monomer zuge- 15 setzt. Man kann sie vor, während oder nach der Polymerisation der Suspension zusetzen. Geeignete Treibmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Es ist vorteilhaft, als Suspensionsstabilisatoren anorganische Pickering-Dispergatoren, z.B. Magnesiumpyrophosphat oder Calciumphosphat 20 einzusetzen. Es hat sich gezeigt, daß bei Einsatz von Blähgraphit geringer Teilchengröße, d.h. mit mittlerem Durchmesser von 20 bis 100 μm , vorzugsweise von 30 bis 80 μm , die Stabilität der Suspension im Vergleich zu größeren Blähgraphitpartikeln verbessert wird, und daß Teilchen mit niedrigerem Innenwassergehalt 25 entstehen.

Bei der Suspensionspolymerisation entstehen perlförmige, im wesentlichen runde Teilchen mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 2 mm. Sie können mit den üblichen 30 Beschichtungsmitteln, z.B. Metallstearaten, Glycerinestern und feinteiligen Silicaten beschichtet werden.

Außer durch Suspensionspolymerisation nach Anspruch 1 können die expandierbaren Polystyrolteilchen nach Anspruch 7 auch durch 35 Vermischen von Styrolpolymerisatschmelze und Treibmittel mit Blähgraphit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 100 μm , sowie gegebenenfalls der Phosphorverbindung, Extrudieren, Abkühlen und Granulieren hergestellt werden. Auch ein nachträgliches Imprägnieren von Blähgraphit enthaltendem Styrolpolymerisat-Granulat 40 ist möglich.

Die expandierbaren Polystyrolteilchen können zu Polystyrolschaumstoffen mit Dichten von 5 bis 100 g/l bevorzugt von 10 bis 50 g/l, verarbeitet werden. Hierzu werden die expandierbaren 45 Partikel vorgeschäumt. Dies geschieht zumeist durch Erwärmen der Partikel mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern. 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.

5 Beispiel 1

- In 18,0 kg Styrol werden 61,0 g Dicumylperoxid und 20,2 g Dibenzolperoxid gelöst, sowie 900 g Phenylphosphonsäuredimethylester zugesetzt (5 Gew.-% bezogen auf Styrol). Die organische
- 10** Phase wird in 20,2 l vollentsalztes Wasser in einen 50-l-Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 35,0 g Natriumpyrophosphat und 70,0 g Magnesiumsulfat (Bittersalz). Man erhitzt die Suspension schnell auf 90°C und anschließend binnen 4 Stunden auf 130°C. 1 Stunde nach Erreichen von 90°C werden 1,8 g Emulgator
- 15** K 30 (Bayer AG) zudosiert. Nach einer weiteren Stunde werden 2,7 kg Blähgraphit (UCAR, Grafguard 160-80, mittlere Teilchengröße 100 µm) suspendiert in 2,0 kg Styrol zur Reaktionsmischung dazugegeben. Nach weiteren 30 Minuten werden 1,6 kg Pentan nach-
- 20** dosiert. Schließlich wird bei der Endtemperatur von 130°C auspolymerisiert. Die erhaltenen treibmittelhaltigen Polystyrolperlen werden abdekantiert, gewaschen und von Innenwasser getrocknet. Sie werden nach üblichem Verfahren zu Schaumpartikeln aufgeschäumt und anschließend zu Schaumstoffblöcken oder Formteilen versintert.
- 25**
- Die so erhaltenen Schaumstoffblöcke oder Formteile erfüllen die Anforderungen nach den Brandklassen B 1 und B 2.

Beispiel 2

30

- In 14,4 kg Styrol werden 3,6 kg Polystyrol (VPT, BASF Aktiengesellschaft), 61,0 g Dicumylperoxid und 20,2 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat gelöst, sowie 900 g Phenylphosphonsäuredimethylester zugesetzt (5 Gew.-% bezogen auf Styrol und Polystyrol).
- 35** Anschließend werden 2,7 kg eines Blähgraphits mit einer mittleren Teilchengröße von 45 µm unter Rühren suspendiert. Die organische Phase wird in 20,2 l vollentsalztes Wasser in einen 50-l-Rührkessel eingebracht. Die wäßrige Phase enthält 35,0 g Natriumpyrophosphat und 70,0 g Magnesiumsulfat (Bittersalz). Man erhitzt die
- 40** Suspension schnell auf 90°C und anschließend binnen 4 Stunden auf 130°C 60 Minuten nach Erreichen von 90°C werden 1,8 g Emulgator K 30 (Bayer AG) zudosiert. Nach weiteren 90 Minuten werden 1,6 kg Pentan nachdosiert. Schließlich wird bei der Endtemperatur von 130°C auspolymerisiert. Die erhaltenen treibmittelhaltigen Poly-
- 45** styrolperlen werden abdekantiert, gewaschen und von Innenwasser getrocknet. Sie werden nach üblichem Verfahren zu Schaumpartikeln

5

aufgeschäumt und anschließend zu Schaumstoffblöcken oder Formteilen versintert.

- Die so erhaltenen Schaumstoffblöcke oder Formteile erfüllen
5 die Anforderungen nach den Brandklassen B 1 und B 2.

Beispiel 3

- Eine Mischung aus Polystyrol sowie 15 Gew.-% Blähgraphit
10 (mittlere Teilchengröße 45 µm) und 5 Gew.-% roter Phosphor wurden einem Extruder mit einem inneren Schneckendurchmesser von 53 mm kontinuierlich zugeführt und aufgeschmolzen. Durch eine in dem Extruder angebrachte Einlaßöffnung wurden 6 Gew.-%
15 Pentan als Treibmittel kontinuierlich in den Extruder eingedrückt und in die Schmelze eingemischt. Die Schmelze wurde über einen unter Druck betriebenen Unterwassergranulator, der an der Düsenplatte des Extruders angebracht war, zu perlförmigen Partikeln granuliert.
- 20 Durch zweimaliges Aufschäumen mit Wasserdampf wurden Schaumstoffperlen der Schüttdichte 15 g/l erhalten. Diese Schaumstoffpartikel und ein daraus hergestelltes Schaumstoffformteil bestanden die Anforderungen der Brandklassen B 1 und B 2 nach DIN 4102.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger expandier-
5 barer Styrolpolymerisate durch Polymerisation von Styrol, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, in wäßriger Suspension unter Zusatz von Treibmitteln vor, während oder nach der Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen
10 auf die Monomeren, Blähgraphit durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation zusätzlich 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, einer Phosphorverbindung zugegen sind.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung roter Phosphor, ein organisches oder anorganisches Phosphat, Phosphit oder Phosphonat ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Melaminphosphat, Phenylphosphonsäure-dimethylester oder Diphenylphosphat ist.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Blähgraphit eine Dichte von 1,5 bis 2,1 g/cm³ und eine mittlere Teilchengröße (längster Durchmesser) von 20 bis 2000 µm aufweist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße 20 bis 100 µm beträgt.
7. Teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate, die 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, Blähgraphit als
35 Flammenschutzmittel in homogener Verteilung enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Blähgraphit eine mittlere Teilchengröße von 20 bis 100 µm aufweist.
8. Teilchenförmige, expandierbare Styrolpolymerisate nach
40 Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, einer Phosphorverbindung enthalten.
9. Verwendung der expandierbaren Polystyrolteilchen nach
45 Anspruch 1 oder 7 zur Herstellung von Polystyrol-Partikel-schaumstoffen, die den Anforderungen der Brandklassen B 1 und B 2 genügen.

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polystyrolteilchen

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger expandierbarer Styrolpolymerisate, die als Flammenschutzmittel 5 bis 50 Gew.-% Blähgraphit sowie gegebenenfalls 2 bis 20 Gew.-% einer Phosphorverbindung enthalten, durch Suspensions-

10 polymerisation von Styrol in Gegenwart der Flammenschutzmittel.

15

20

25

30

35

40

45