

(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
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

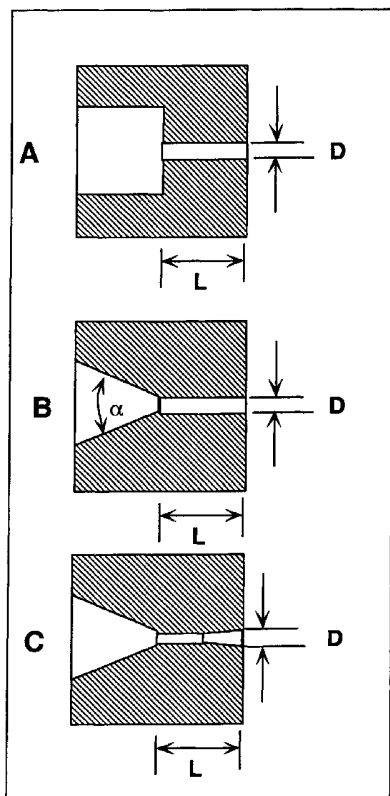
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106544 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 9/00 (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05952 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE). EHRMANN, Gerd [DE/DE]; Im Linsenbusch 9, 67146 Deidesheim (DE). SCHMIED, Bernhard [DE/DE]; Willichstr.3, 67227 Frankenthal (DE). LAUN, Martin [DE/DE]; Robert-Blum-Str.40, 68199 Mannheim (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). RUCH, Joachim [DE/DE]; Glemsgaustrasse 97 B, 70499 Stuttgart (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 2003 (06.06.2003)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 102 26 749 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EXPANDABLE POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREM POLYSTYROL



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing expandable polystyrene with a molecular weight M_w in excess of 170,000 g/mol. According to the invention, a styrene polymer melt containing an expanding agent and having a temperature of at least 120 °C is passed through a spinneret comprising bores, whose diameter at the spinneret exit measures a maximum 1.5 mm, and is then granulated. The invention also relates to expandable styrene polymers (EPS) with a molecular weight M_w of more than 170,000 g/mol and between 0.05 and 1.5 wt. % inherent moisture.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschliessend granuliert., sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

WO 03/106544 A2



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, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

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.

Verfahren zur Herstellung von expandierbarem Polystyrol

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, wobei man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch

10 eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt, fördert und anschließend granuliert, sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol mit 0,05 bis 1,5 Gew.-% Innenwasser.

15

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die

20 Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfractionen gesiebt werden müssen.

25 Weiterhin können expandierte (z. B. US 3,817 669) und expandierbare Styrolpolymerisate durch Extrusionsverfahren (GB-A- 1 062 307) hergestellt werden und). Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze

30 mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

35 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischneckentextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischneckentextruder beobachtet man in der

40 Regel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammschutzmittel.

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen

45 der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch Extrusion her-

2

gestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

Aufgabe der vorliegende Erfindung war es, den vorgenannten Nach-
5 teilen abzuhelpfen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten mit kleiner Granulatgröße und einheitlicher Granulatgrößenverteilung bereitzustellen, die sich insbesondere zu Schaumstoffen mit homogener Struktur und hoher Zellzahl verschäumen lassen.

10

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden sowie expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, die 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser enthalten.

15

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. 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.

25

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
30 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 2,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 2,6 aufweisen.

35

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-Acrylnitril
40 (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

45 Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit

3

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),
5 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. Desweiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch
10 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.

15

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
20 der Regel in Mengen von maximal 30 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem
25 Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymererschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.
30

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden.
35 Die kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zugabe vor der Treibmitteldosierung. Eine homogene Verteilung des Wassers kann mittels Knetelementen oder statischen Mischern erreicht werden.

40

Die zugesetzte Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen α , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 aufweisen. In der Regel sind 0,05 bis
45 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

4

Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 µm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

5

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l auf.

Des Weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminiumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt 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. Oranosilane oder Maleinsäureanhydridgepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen und bei niedrigen Scherraten, z. B. kleiner 30/sec über einen Seitenextruder oder über einen statischen Mischer einzumischen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phtalate in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat eingesetzt werden.

25

Die höhermolekularen Styrolpolymerisate erlauben dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert werden kann. 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 0,9 mm gezielt einstellen.

45

5

Neben der Molekulargewichtsverteilung kann die Strangaufweitung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Beispiele für geeignete Düsengeometrien sind in Figur 1 gezeigt. Die Länge (L) bezeichnet den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem
5 Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 - 10.

Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsen-
10 neintritt 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
15 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 Aus-
20 trittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von
25 expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, umfasst die Schritte

- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren,
30
- b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen
35 Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C ,
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C ,
- 40 e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens $1,5$ mm beträgt und
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

6

In Schritt f) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgen.

- 5 Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpägnierung in Stufe c) 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)
- 10 mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Scheinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermieden wird. Um den Styrolmonomergehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den
- 15 mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Minuten in den Stufen c) bis e) eingehalten.
- 20 Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.
- 25 Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomergehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schlepptmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische
- 30 Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomergehalt, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen

- 35 expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichten werden.

Beispiele:

- 40 Für die Beispiele wurde eine treibmittelhaltige Polystyrolschmelze aus PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ($M_w = 280.000$ g/mol, Uneinheitlichkeit $M_w/M_n = 3.0$) und 6 Gew.-% n-Pentan eingesetzt, sofern in den Beispielen keine andere Angaben gemacht werden.

Beispiel 1:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Boh-
 5 rungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Der Styrolmonome-
 rengehalt wurde zu 400 ppm bestimmt.

10

Durch Erhöhung der Schmelzetemperatur verringerte sich der Granu-
 latdurchmesser.

15

Schmelzetemperatur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
160	1,0
180	0,8
200	0,65

20

Beispiel 2:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Boh-
 25 rungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Temperatur der Schmelze und der Düsenplatte betrug jeweils 200°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmes-
 ser von 0,65 mm.

30

Schmelze- temperatur (°C)	Düsenplattentem- peratur (°C)	Granulatdurchmesser (mm)
200	180	0,80
35 200	200	0,65
200	220	0,60
200	240	0,55

40 Beispiel 3:

Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Boh-
 45 rungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, mit konischem Einlaufwinkel entsprechend Form B in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

Einlaufwinkel (α)	Granulatdurchmesser (mm)
180°	0,8
90°	0,7
5 45°	0,65
30°	0,60

Beispiel 4:

- 10 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

Düsenform nach Fig. 1	Granulatdurchmesser (mm)
B	1,1
20 C	0,72

Beispiel 5:

- 25 Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 150 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,6 mm, entsprechend Form A) gefördert. Die Schmelztemperatur betrug 180°C.

Zusatz	Granulatdurchmesser (mm)
ohne	1,1
35 3 Gew.-% Mineralöl	0,8
5 Gew.-% Butylbenzylphthalat	0,8
5 Gew.-% niedermolekulares GPPS ($M_w = 5000$)	0,75

- 40 Beispiel 6:

Es wurden Polystyrole mit den Eigenschaften aus Beispiel 1 aber unterschiedlichen Uneinheitlichkeiten M_w/M_n eingesetzt. Die treibmittelhaltige Polystyolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde
45 mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen

(Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 180°C.

5	Mw/Mn	Granulatdurchmesser
		(mm)
	3	0,8
10	2	0,6
	1,5	0,5

Beispiel 7:

- 15 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 0,1 Gew.-% Wasser und 6 Gew.-% n-Pentan zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur expandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet wurde. Die Zellzahl betrug ca 4 bis 4,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwassertröpfchen wies einen Durchmesser von 1,5 µm auf.

Beispiel 8:

- Beispiel 7 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass der Polymerschmelze 0,6 Gew.% Wasser zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit feinzelliger Schaumstruktur expandiert, die unter einem Mikroskop ausgewertet wurde. Die Zellzahl betrug ca. 8 bis 8,5 Zellen/mm. Über 90% der Innenwassertröpfchen wies einen Durchmesser von 10,5 µm auf.

Beispiel 9:

- 40 Zu einer Polystyrolschmelze (PS 158 K) wurden 6 Gew.-% n-Pentan, 0,3 Ge.-% eines Polysytrol/Maleinsäureanhydrid-Pfropfcopolymer als Dispergierhilfsmittel und 0,8 Gew.-% Silbermetallpigment, jeweils bezogen auf die Polymerschmelze, zugegeben und mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm, entsprechend Form A in Fig. 1) gefördert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen

10

Granulatdurchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 10:

5

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass 0,8 Gew.-% eines goldmetalligen Farbpigmentes und 0,3 Gew.-% Organosilan als Dispergierhilfsmittel zugesetzt wurden. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulat-

10 durchmesser von 1,0 mm und wurden mit strömendem Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit homogener Schaumstruktur expandiert.

Beispiel 11:

15 Eine treibmittelhaltige Polymerschmelze (Polystyrol mit einer Viskositätszahl VZ von 74 ml/g, mittlerem Molekulargewicht M_w von 190.000 g/mol und einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 3,0 und 6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit einem Durchsatz von 300 kg/h über ein

20 (Anfahrventil mit ölbeheizter, einstellbarer Drosselvorrichtung (Anfahrerschmelzedruck ca. 180 bar) durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen mit 0,6 mm Durchmesser am Düsenaustritt gefördert. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate zeigten eine enge Partikelgrößenverteilung, wobei 80% der Partikel einen Durchmesser im Bereich von 0,62 bis 0,8 mm aufwiesen. Der Restmonomeren-

25 gehalt wurde zu 325 ppm bestimmt.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren
5 mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass man eine treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur von mindestens 120°C durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am
10 Düsenaustritt höchstens 1,5 mm betragen, fördert und anschließend granuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer ein Molekulargewicht im Bereich von 190.000 bis 400.000 g/mol aufweist.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das expandierbare Styrolpolymer eine Molekulargewichtsverteilung mit einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von höchstens 3.5 aufweist.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Styrolpolymer glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) oder
25 Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze in homogener Verteilung 2 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer
30 Treibmittel, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Ketonen, Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze Weichmacher, wie Mineralöle, oligomere Styrolpolymere, Phthalate in Anteilen im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat enthalten.
35
- 40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C durch die Düsenplatte fördert.

12

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Düsenplatte mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt.
- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,2 mm liegt.
- 10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit einem Verhältnis L/D (Länge (L) des Düsenbereichs, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser am Düsenaustritt entspricht, zum Durchmesser (D) am Düsenaustritt) von mindestens 2 aufweist.
- 15
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsenaustritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt ist.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Einlauf mit einem Einlaufwinkel α kleiner 180° aufweist.
- 25
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf mit einem Auslaufwinkel β kleiner 90° aufweist.
- 30
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsenplatte Bohrungen mit unterschiedlichen Austrittsdurchmessern (D) aufweist.
- 35
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze 0,05 bis 1,5 Gew-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymere, enthält.
- 40
16. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, umfassend die Schritte
- 45
- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymerisierbaren Monomeren,
- b) Entgasung des erhaltenen Styrolpolymerschmelze,

13

- c) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
5
- d) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- e) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
10
- f) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt f) direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 10 bar erfolgt.
15
18. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie höchstens 500 ppm an Styrolmonomeren enthalten.
20
19. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 170.000 g/mol, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,05 bis 1,5 Gew-% Innenwasser enthalten.
25
20. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertröpfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm vorliegen.
30
21. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Expansionsvermögen α höchstens 125 beträgt.
- 35 22. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von Granulaten mit einem Durchmesser von 0,4 bis 1,8 mm vorliegen.
- 40 23. Expandierbare Styrolpolymergranulate (EPS) nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l aufweisen.
- 45 24. Expandierbare Styrolpolymere (EPS) nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 30 Gew.-% Pigmente enthalten.

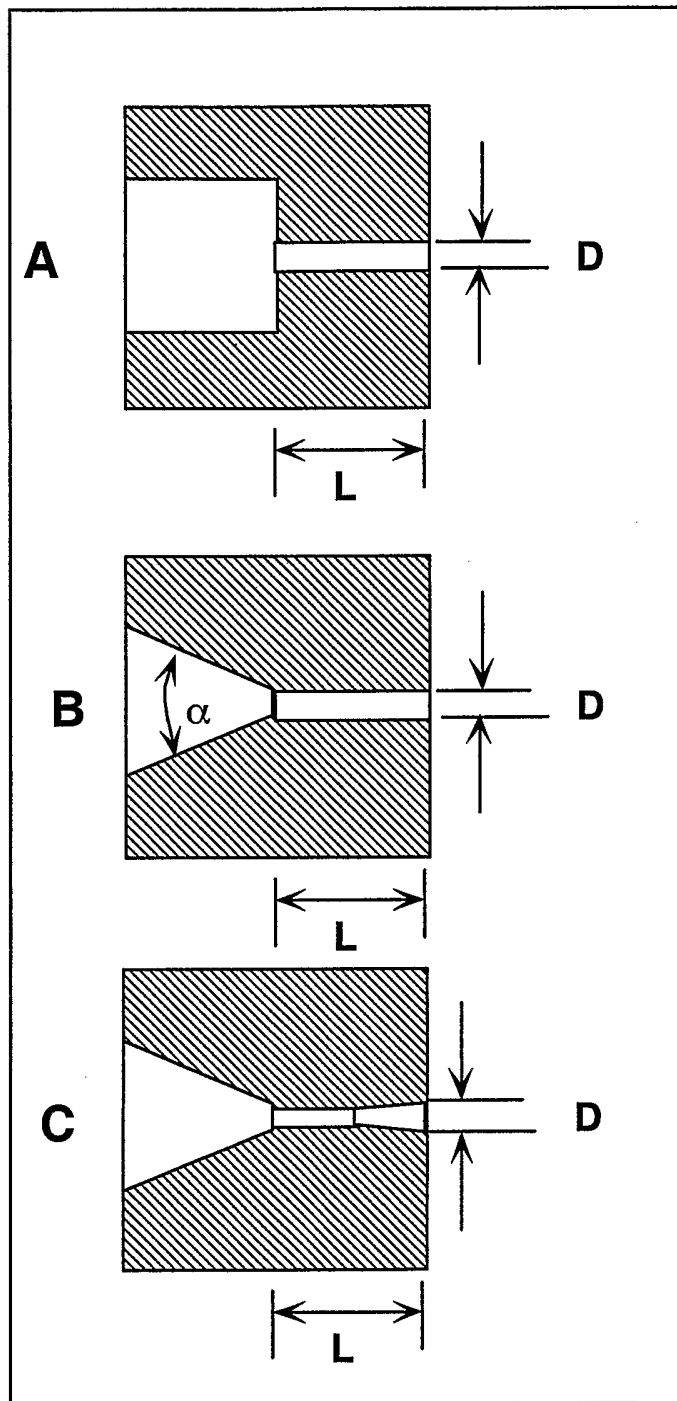


Fig. 1