

(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
15. November 2012 (15.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/151596 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/AT2012/000102
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
17. April 2012 (17.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
A 546/2011 18. April 2011 (18.04.2011) AT
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** SUNPOR KUNSTSTOFF GESELLSCHAFT M.B.H. [AT/AT]; Tiroler Strasse 14, A-3105 St. Pölten (AT).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** EBERSTALLER, Roman [AT/AT]; Fabrikgasse 11, A-3200 Obergrafendorf (AT). HINTERMEIER, Gerhard [AT/AT]; Florianiweg 4/11, A-3100 St. Pölten (AT).
- (74) **Anwalt:** WILDHACK & JELLINEK PATENTANWÄLTE; Landstrasser Hauptstrasse 50, A-1030 Wien (AT).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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 (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2012/151596 A2

(54) **Title:** EXPANDABLE POLYMERS CONSISTING OF CELLULOSE ACETATE BUTYRATE AND A STYRENE POLYMER

(54) **Bezeichnung :** EXPANDIERBARE POLYMERISATE AUS CELLULOSEACETATBUTYRAT UND STYROLPOLYMERISAT

(57) **Abstract:** The invention relates to expandable polymers or polymer granules and polymer foams consisting of a polymer mixture containing a cellulose acetate butyrate (CAB) and a styrene polymer. The invention also relates to the production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft expandierbare Polymerisate bzw. Polymergranulate sowie Polymerschaumstoff aus einer Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat sowie deren Herstellung.

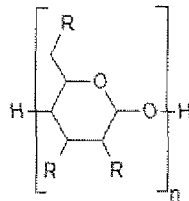
Expandierbare Polymerisate aus Celluloseacetatbutyrat und Styrolpolymerisat

Die Erfindung betrifft expandierbare Polymerisate bzw. Polymergranulate aus einer Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat
5 sowie entsprechende Polymerschäume.

STAND DER TECHNIK

Celluloseacetatbutyrat (CAB) ist ein Biopolymer, das auf Cellulose basiert. Es ist
10 ein Ester der Cellulose mit aliphatischen Carbonsäuren. Während beispielsweise bei Celluloseacetat die Veresterung nur durch Essigsäure stattfindet, findet bei Celluloseacetatbutyrat eine Veresterung mit Essigsäure und Buttersäure statt.

Das Celluloseacetatbutyrat-Polymer kann allgemein durch die Formel



15 symbolisiert werden, worin jedes R im Polymer unabhängig aus der Gruppe von -OH (Hydroxyl), -OOCCH₃ (Acetat), und -OOCCH₂CH₂CH₃ (Butyrat) ausgewählt ist.

Celluloseacetatbutyrat hat eine im Vergleich zu Celluloseacetat und Cellulosepropionat relativ niedrige Dichte sowie eine hohe Festigkeit, Härte und Zähigkeit. Es ist formstabil im Temperaturbereich von - 45 °C bis 115 °C, besitzt eine hohe Temperatur- und
20 UV-Beständigkeit und ist beständig gegen Feuchtigkeit und eine Vielzahl von Chemikalien und Umwelteinflüssen.

Als industriell gefertigter Kunststoff ist Celluloseacetatbutyrat seit 1946 im Handel. Celluloseacetatbutyrat wird für die Produktion vor allem als Granulat verwendet, das sowohl zum Extrudieren als auch zum Spritzgießen geeignet ist.

25 Das Anwendungsspektrum von Celluloseacetatbutyrat reicht von Griffbeschichtungen, z.B. Griffschalen der Schweizer Offiziersmesser, über Klarsichtkuppeln, Spielzeuge, Kabelrohre, Beschichtungen und Lacke z.B. in der Automobil- und Fahrzeugindustrie, explosions sichere Scheiben, Fahrzeugleuchten, Automobilzubehör, Kontaktlinsen und Büromaschinen bis hin zu Folien und Verpackungsmaterial oder als Bestandteil von Na-
30 gellacken, Druckfarben. Bekannte Handelsnamen sind Cellidor®, Tenite® und Tenex®.

Die Verwendung von Polymerschäumen auf Basis fossiler Rohstoffe, wie EPS (Expandierbares Polystyrol), für Verpackungen, Isolierungen und eine Reihe weiterer Anwendungen hat eine lange Tradition und ist gut etabliert.

Ziel ist es, fossile Rohstoffe durch nachwachsende Rohstoffe ganz oder teilweise zu ersetzen und die guten mechanischen, thermischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften zu erhalten.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Anwendungen von Biopolymeren bekannt. So beschreibt die US 6,221,924 ein Verfahren zur Herstellung von Schäumen aus Cellulose-Acetat mit guten mechanischen Eigenschaften. Die daraus hergestellten Formteile sind biologisch abbaubar. Die WO 2008/130226 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Schäumen aus Polymilchsäure, die ebenfalls eine gute biologische Abbaubarkeit zeigen.

Eine biologische Abbaubarkeit hat für kurzlebige Konsumgüter große Vorteile, für langlebige Güter wie Wärmedämmplatten in und an Gebäuden - die Verwendung von Polymerschäumen als Wärmedämmstoffe hat eine lange Tradition und ist gut etabliert - stellt dies allerdings ein Ausschlusskriterium dar.

Aus Gründen der Nachhaltigkeit und der Ressourcensicherheit ist es daher anzustreben, einen möglichst hohen Anteil an Rohstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen einzusetzen, die jedoch keine biologische Abbaubarkeit zeigen und möglichst nahe an die Eigenschaften von bestehenden Materialien auf fossiler Basis, wie beispielsweise an die von expandierbarem Polystyrol (EPS), herankommen.

Derartige expandierbare Polymergranulate sollen zuverlässig und einfach zu geschäumten Schaumstoffformteilen mit guter Verschweißung verarbeitbar sein, die eine gleichmäßige Zellstruktur mit mittleren Zellgrößen zwischen 20 und 500 μm und eine Dichte von 8 bis 250 kg/m^3 aufweisen. Die Polymergranulate und die daraus hergestellten Schaumstoffformteile sollen jedoch keine biologische Abbaubarkeit nach EN 13432:2000 (Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau) zeigen.

Weiters sollten die expandierbaren Polymergranulate in Anlagen verarbeitbar sein, wie sie üblicherweise zur Verarbeitung von expandierbaren Partikelschaumstoffen, z.B. von EPS, verwendet werden, insbesondere in handelsüblichen Vorschäumern und Formteilautomaten bzw. Blockformen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium sind die Lagerfähigkeit der Polymergranulate während des Transportes und während der Lagerung bis zur Verarbeitung sowie die Verarbeitungsparameter während der Vorschäumung, Zwischenlagerung und Versinterung, welche möglichst nahe an denen von EPS liegen sollten.

Weiters müssen die aus den beschriebenen Granulaten hergestellten Schaumstoffteile den Anforderungen an Formstabilität, z.B. Nachblähen, Schrumpfung, an Schneidbarkeit mit Heißdraht- und mechanischen Schneideanlagen gerecht werden.

5 In der noch nicht veröffentlichten Anmeldung A 2054/2009 der Anmelderin wird die Verwendung von CAB als Rohstoff zur Herstellung von expandierbaren Polymerisaten bzw. Polymergranulaten beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die so hergestellten CAB-Materialien hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und erzielbaren Produkteigenschaften gegenüber den aus fossiler Quelle stammenden Produkten gewisse Nachteile aufweisen. Hier sind im Speziellen die geringere Lagerfähigkeit des treibmittelbeladenen Granulats, sowie die eingeschränkte Möglichkeit der mehrfachen Schäumung und damit die erzielbaren geringsten Dichten der Polymerpartikel, durch das geringere Rückhaltevermögen des Treibmittels in der Polymermatrix, im Vergleich zu beispielsweise EPS, anzuführen.

10 Zudem zeigen Polymerpartikel, deren Polymermatrix größtenteils aus CAB besteht eine Neigung zu kollabieren, d.h. einem Schrumpfen der vorgeschäumten Perlen während oder unmittelbar nach dem Vorschäumprozess, bei den für beispielsweise EPS üblichen Pentangehalten von 6 Gew.-%. Dies lässt sich durch geringere Pentangehalte lösen, hat aber den negativen Effekt einer geringeren Aufschäumleistung hin zu niedrigeren Dichten und einer verschlechterten Versinterung der Schaumstoffperlen bei der Formteilherstellung.

15 Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung expandierbare Polymerisate bzw. Polymergranulate zu schaffen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen, aber dennoch zumindest zu einem Teil aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

20 Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Polymerisate aus einer Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat gebildet sind.

Es hat sich bei Versuchen überraschenderweise herausgestellt, dass dadurch zur optimalen Schaumstoffherzeugung geeignete Granulate bzw. vorteilhafte Polymerschäume erhalten werden können. Es konnten expandierbare Polymerisate mit vorteilhaften und geeigneten Eigenschaften erzeugt werden, die sich mit den üblichen Treibmitteln in einem industrietauglichen Prozess zu Polymergranulaten verarbeiten lassen und die Polymerschäumstoffteile mit den gewünschten Eigenschaften ergeben. Auf diese Weise ergibt

sich ein expandierbares Polymergranulat, das problemlos mehrere Wochen lagerbar ist, sich in mehreren Schäumgängen auf geringe Dichten schäumen lässt und trotzdem noch gute Verschweißungseigenschaften zeigt.

5 Unter den Begriffen "expandierbare Polymerisate" bzw. "expandierbare Polymergranulate" sind expandierbare partikelförmige Teilchen enthaltend bzw. bestehend aus CAB und Polystyrol bzw. CAB/PS-Partikel von relativ geringer Größe zu verstehen, ähnlich handelsüblichen EPS-Perlen. Solche Teilchen lassen sich unter Normalbedingungen lagern und transportieren und durch Wahl der Verarbeitungsparameter zu verschiedenen
10 Dichten und Größen aufschäumen, die anschließend zu Formkörpern versintert werden. Diese Teilchen sind also durch Erhöhung der Temperatur leicht expandierbar. Es ist sowohl die Herstellung von offenzelligen als auch geschlossenzelligen Schäumen sowie alle Zwischenstufen möglich.

15 Vorteilhafte Ausgestaltungen bzw. Weiterentwicklungen der Erfindung sind durch die Merkmale der abhängigen Ansprüche definiert:

 So ist es möglich, dass in der Polymermischung zumindest ein weiteres verträgliches Polymer enthalten ist, wenn Celluloseacetatbutyrat (CAB) und Styrolpolymerisat
20 gemeinsam mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, der Gesamtmasse der Polymermischung ausmachen. Hier sind beispielsweise Polyurethan, Polylactid oder andere thermoplastische Polymere möglich.

 Besonders vorteilhafte Polymerisate erhält man dann, wenn die Polymermischung ausschließlich aus einem Celluloseacetatbutyrat (CAB) und einem Styrolpolymerisat
25 besteht.

 Vorteilhaft ist es, wenn der Anteil an Celluloseacetatbutyrat (CAB) zwischen 5 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 40 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymermischung beträgt. Die vorteilhaften Eigenschaften treten dabei überraschenderweise bereits bei geringen Gehalten
30 an Styrolpolymerisaten ab etwa 5 Gew.-% auf.

 Besonders vorteilhafte Polymerisate erhält man, wenn das oder die verwendeten Celluloseacetatbutyrat(e) ein Molekulargewichtszahlenmittel von $M_n \geq 30.000$ g/mol, insbesondere ≥ 40.000 g/mol, insbesondere von 30.000 bis 70.000 g/mol, aufweisen. Das Verfahren und die Prüfbedingungen zur Ermittlung der Molmassenverteilung und der
35 Molmassenmittelwerte M_n (Zahlenmittel) wurden analog der Norm DIN 55672-1, für Tetrahydrofuran-(THF-)lösliche Polymere durch Gelpermeationschromatographie (GPC), gewählt. Die Kalibrierung, wurde mit kommerziell verfügbaren, linear aufgebauten und

nach unabhängigen Absolutverfahren charakterisierten Polystyrol-Standards durchgeführt.

Das Molekulargewichtszahlenmittel bzw. das Zahlenmittel der Molmasse M_n ist das gewogene arithmetische Mittel der Molmasse einer Polymerprobe. M_n ist identisch mit dem Mittelwert der Häufigkeitsverteilung der Molmasse des Polymers.

Ein vorteilhafter Butyryl-Gehalt, bestimmt nach ASTM D817-96(2010) (Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate), liegt zwischen 30 und 60 Gew.-% bezogen auf Celluloseacetatbutyrat.

Weiters ist es vorteilhaft, wenn der Gewichtsanteil der Hydroxylgruppen am Celluloseacetatbutyrat, bestimmt nach ASTM D817-96(2010) (Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate Propionate and Cellulose Acetate Butyrate), etwa 0,5 bis etwa 2,5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,8 bis etwa 1,8 Gew.-% bezogen auf Celluloseacetatbutyrat, beträgt. Auch hier ist die Bezugsgröße für die Angaben in Gew.-% das Celluloseacetatbutyrat als solches, und nicht das Gewicht der Polymerisate.

Hinsichtlich des verwendeten Styrolpolymerisats ist es vorteilhaft, ein Molekulargewicht bzw. Molekulargewichtszahlenmittel (M_n) zwischen 140.000 und 350.000 g/mol vorzusehen.

Als Polystyrolpolymerisate werden erfindungsgemäß Homo- und Copolymeren von Styrol, vorzugsweise glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-alpha-Methylstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) als auch daraus hergestellte expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) verwendet. Zusätzlich ist die Beigabe weiterer thermoplastischer Polymere, wie thermoplastisches Polyurethan oder Polymilchsäure, möglich, um die mechanischen oder chemischen Eigenschaften zu modifizieren.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung ist vorgesehen, dass die treibmittelfreie CAB/PS-Polymermischung eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 90°C bis 145°C aufweist. Eine treibmittelfreie Polymermischung wird beispielsweise dadurch erhalten, dass entweder zum Vergleich keine Treibmittel zugegeben werden oder dass die Treibmittel durch längere Lagerung bei erhöhter Temperatur vollständig ausgegast werden.

Um eine gute und einfache Aufschäumbarkeit zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, wenn in den Teilchen selbst bzw. als Bestandteil des Teilchens zumindest ein Treibmittel enthalten ist, insbesondere Pentan oder Vanillin, vorzugsweise in einer Konzentration von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. Ein aufwändiges Im-

prägnieren mit überkritischem CO₂ unter Druck ist dadurch nicht erforderlich. Die CAB/PS-Teilchen sind dadurch verarbeitungsfertig und können jederzeit ohne weiteres und sehr einfach durch Erhöhung der Temperatur expandiert werden.

Um die notwendigen Brandschutznormen zu erfüllen, kann vorteilhafterweise zumindest ein Flammschutzmittel enthalten sein. Abhängig vom Einsatzzweck, der Flammschutzwirkung oder von Umweltaspekten, ist das Flammschutzmittel eine halogenierte organische Verbindung, beispielsweise eine Bromverbindung, vorzugsweise mit einem Halogengehalt von mindestens 50 Gew.-%. Gegebenenfalls kann ein thermischer Radikalbildner wie Dicumylperoxid, Ditert-butylperoxid oder Dicumyl als Synergist enthalten sein.

Alternativ oder zusätzlich kann eine halogenierte oder nicht halogenierte organische Phosphorverbindung, beispielsweise 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenantren-10-oxid (DOPO) oder 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenantren-10-sulfid (DOPS) sowie Derivate davon, beispielsweise 10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH), (10-Hydroxy-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid Ammoniumsalz (DOPO-ONH₄), Triphenylphosphat (TPP) etc., oder eines oder mehrere weitere Flammschutzmittel aus der Liste des Anspruchs 10 zugegeben werden. Vorteilhafte Mengen sind etwa 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers.

Gegebenenfalls kann elementarer Schwefel oder eine Schwefelverbindung, wie z.B. Melaminiumthiosulfat [Bis(1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin) thiosulfat] oder para-Tertiobutylphenoldisulfid Polymer (Vultac TB7 der Fa. Arkema Inc.) als Synergist enthalten sein.

In diesem Zusammenhang ist es besonders vorteilhaft, wenn als Flammschutzmittelsystem eine Kombination aus zumindest einer Phosphorverbindung als Flammschutzmittel und zumindest einer Schwefelverbindung als zusätzliches Flammschutzmittel bzw. -synergist enthalten ist.

Die Wirkung des Flammschutzsystems lässt sich noch weiter steigern, wenn zusätzlich zu den gasphasenaktiven Flammschutzsystem Flammhemmer, wie Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Borate, Borsalze, Melamincyanurat, Melamin, Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Ammoniumsulfat, Trinatriumphosphat, Hexamethaphosphat, Dipentaerythrit, jeweils allein oder in Mischungen zugesetzt werden.

Um eine verringerte Wärmeleitfähigkeit zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von zumindest einem Infrarot-Trübungsmittel enthalten ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Ruß, Metalloxide, Metallpulver, Petrolkoks, Anthrazit und/oder Graphit.

Vorteilhafte Polymerisate sind dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Granulate eine durchschnittliche Korngröße von 0,2 bis 5 mm aufweisen und/oder dass die Granulate im Wesentlichen rund sind.

Um ein Zusammenkleben der Polymerisate zu verhindern kann vorgesehen sein, dass sie eine Coating-Schicht, insbesondere aus Glycerinstearaten, Metallstearaten, Silikaten etc., aufweisen.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung sind 0,05 bis 3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels enthalten, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, Paraffinen, Fischer-Tropsch-Wachsen, den Estern und Amiden von Fettsäuren bzw. anorganischen Partikeln mit einer Korngröße zwischen 1 und 20 µm bzw. Kombinationen daraus.

In weiterer Folge wird ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der oben erwähnten Polymerisate vorgeschlagen. Eine vorteilhafte Verfahrensführung sieht dabei vor, dass eine Polymerschmelze, enthaltend Celluloseacetatbutyrat und Polystyrol, und ein Treibmittel mit Hilfe eines dynamischen bzw. statischen Mischers gemischt und anschließend granuliert werden, wobei die Granulierung der Partikel mit Hilfe eines druckbeaufschlagten Unterwassergranulierers bei einem Druck größer 3 bar und einer Wassertemperatur zwischen 20 und 100°C erfolgt.

Alternativ kann vorgesehen werden, dass Celluloseacetatbutyrat und Polystyrol mittels eines dynamischen bzw. statischen Mischers aufgeschmolzen werden und die Schmelze anschließend mit Treibmittel versetzt und granuliert wird, wobei die Granulierung der Partikel mit Hilfe eines druckbeaufschlagten Unterwassergranulierers bei einem Druck größer 3 bar und einer Wassertemperatur zwischen 20 und 100°C erfolgt.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass das Celluloseacetatbutyrat mittels eines Mischers zu noch granulatformigem expandierbarem Polystyrol (EPS) zuge-mischt werden und die Mischung anschließend aufgeschmolzen, gegebenenfalls mit zusätzlichen Treibmittel setzt und granuliert wird, wobei die Granulierung der Partikel mit Hilfe eines druckbeaufschlagten Unterwassergranulierers bei einem Druck größer 3 bar und einer Wassertemperatur zwischen 20 und 100°C erfolgt.

Alternativ kann weiters vorgesehen werden, dass die Granulatherstellung durch Suspensions-Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von Celluloseacetatbutyrat und eines Treibmittels erfolgt.

Weiters wird erfindungsgemäß ein Polymerschaumstoff vorgeschlagen, der aus einer Mischung von Celluloseacetatbutyrat und einem Styrolpolymerisat bzw. der aus ei-

ner Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat gebildet ist.

Der Polymerschaumstoff weist dabei vorteilhafterweise all diejenigen Merkmale auf, die durch die Polymerisate vorgegeben werden, beispielsweise besondere Polymermischungen, Konzentrationsverhältnisse, Arten, Inhaltsstoffe bzw. Additive der Polymerisate bzw. von CAB und/oder der Styrolpolymerisate. Vorteilhafte Polymerschäume besitzen daher die Merkmale zumindest eines der Ansprüche 1 bis 7 sowie 9, 10, 11 und 14.

Besonders vorteilhaft ist demnach ein Schaumstoff, der aus den expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, insbesondere durch Aufschäumen und Versintern dieser Polymerisate zu einem Partikelschaumstoff, gebildet ist. Ein vorteilhafter Schaumstoff kann aber auch Extrusion der Polymermischung erhalten werden, analog zu XPS.

Der Schaumstoff kann offenzellig, geschlossenzellig oder gemischt sein.

Ein derartiger Schaumstoff weist die eingangs erwähnten Vorteile einer guten Formstabilität, einer leichten Verarbeitbarkeit, Schneidbarkeit etc. auf und wird vorteilhafterweise insbesondere für Schaumstoffformteile für Verpackungen, Isolationsmaterialien, technische Materialien, Schutzhelme, Dämmplatten etc. eingesetzt.

Der Polymerschaumstoff kann entweder durch Extrusion hergestellt werden. Alternativ ist es vorteilhafterweise auch möglich, den Polymerschaumstoff in Form eines Partikelschaumstoffes auszubilden. Dabei werden die oben beschriebenen expandierbaren Polymerisate mittels üblicher Verfahren, insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Partikel, zum Schaum weiterverarbeitet.

In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, wenn der Schaum eine gleichmäßige Zellstruktur mit mittleren Zellgrößen zwischen 20 und 500 μm aufweist.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Schaum eine Dichte von 8 bis 250 kg/m^3 aufweist.

Um den Einsatz von langlebigen Produkten, wie beispielsweise Dämmplatten zu ermöglichen ist es vorteilhaft, wenn vorgesehen ist, dass der Schaum biologisch nicht-abbaubar gemäß EN 13432:2000 ist.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des Polymerschaumstoffes sieht vor, dass Infrarottrübungsmittel enthaltende Partikel und Partikel ohne Infrarottrübungsmittel in regelmäßiger oder unregelmäßiger Verteilung miteinander versintert sind. Ein derartiger Schaumstoff besitzt eine geringe Wärmeleitfähigkeit, kombiniert mit einer hohen Formstabilität, insbesondere auch bei Sonneneinstrahlung.

Herstellung von Melaminiumthiosulfat sowie der genannten Phosphorverbindungen:

Die Herstellung von einigen der genannten Phosphorverbindungen ergibt sich zu-
nächst beispielsweise aus der AT 508.507, AT 508.304 oder der WO 2011/000018 A1.
Die Phenylphosphonatsalze werden gemäß der WO 2011/003773 hergestellt, die Oli-
gophosphorverbindungen bzw. Oligophosphine gemäß der WO 2011/029901.

Weitere Phosphorverbindungen sowie Melaminiumthiosulfat werden wie folgt her-
gestellt:

1. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPO-OH)

a) Herstellung von DOPO-OH in wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und
Thermometer, wurden 302,6 g pulverförmiges 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenan-
thren-10-oxid (DOPO) in 327,6 g Wasser suspendiert, auf 90 °C erhitzt und innerhalb von
6 h bei einer Temperatur von 90-99 °C mit 190,5 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt.
Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag
abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstandes erfolgte
bei 150°C. Die Rohausbeute betrug 312,2 g [96,1 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus
Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 203 °C (Lit.: 203-204 °C; J. Cadogan, s.o.)

Elementaranalyse C₁₂H₉O₃P (M: 232,17 g/mol):

ber. C: 62,08 %; H: 3,91 %; P: 13,34 %

gef. C: 61,5 %; H: 4,2 %; P: 13,2 %

b) Herstellung von DOPO-OH in alkoholisch-wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und
Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 200,0 g Methanol bei 25 °C vorgelöst und inner-
halb von 6 h bei kontinuierlich auf 80 °C ansteigender Temperatur mit 317,5 g 30%igem
Wasserstoffperoxid versetzt. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur
abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Die Trocknung
des Filtrerrückstandes erfolgte bei 150°C. Die Rohausbeute betrug 277,1 g [85,3 % d. Th.].
Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,3 %, ber. 13,34 %.

c) Herstellung von DOPO-OH in aromatisch-wässrigem Milieu:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 302,6 g DOPO in 150,0 g Toluol bei 70 °C gelöst und bei kontinuierlich auf 85 °C ansteigender Temperatur innerhalb von 7 h mit 204,1 g 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Anschließend wurden 183,7 g Toluol-Wasser-Gemisch abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Trocknung des Filterrückstands erfolgte bei 150 °C. Die Rohausbeute betrug 314,9 g [96,9 % d. Th.]. Nach Umkristallisation aus Essigsäure wurden folgende Daten ermittelt:

Fp.: 202-203 °C (Lit.: 203 - 204 °C); Phosphorgehalt: gef. 13,2 %, ber. 13,34 %.

2. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-ammoniumsalz (DOPO-ONH₄)

a) Flüssigverfahren:

In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 232,1 g 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO-OH) in 216,0 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 71,5 g 25%igem Ammoniak versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 98 °C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Kolbeninhalt wurde auf eine Trocknungstasse entleert und bei 120 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 248,4 g [99,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 234-240 °C (Zers.)

Elementaranalyse C₁₂H₁₂NO₃P (M: 249,20 g/mol):

ber. C: 57,83 %; H: 4,85 %; N: 5,62 %; P: 12,43 %

gef. C: 57,5 %; H: 5,1 %; N: 5,5 %; P: 12,4 %

b) Feststoffverfahren:

232,0 g trockenes und vermahlenes DOPO-OH mit einer Kornfeinheit < 45 µm wurden in einer geschlossenen Mahlkammer vorgelegt und bei laufendem Scherwerk langsam mit 78,3 g Ammoniak, 25%ig in Wasser, versetzt. Am Ende der Ammoniakzugabe hatte sich das Mahlgut auf 77 °C erhitzt, ohne den pulverförmigen Aggregatzustand zu verlieren. Nach einer 5-minütigen Nachmischdauer wurde das Scherwerk abgestellt und das Mahlgut 1 h lang ruhen gelassen. Danach wurde das Mischgut nochmals für 5 min nachgemahlen und anschließend auf eine Trocknungstasse entleert, verteilt und bei 140 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 242 g [97,2 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmten.

3. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-melaminiumsalz (DOPO-OMel)

5 In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 92,8 g DOPO-OH in 400 g Wasser suspendiert und bei 25 °C mit 50,4 g Melamin versetzt. Anschließend wurde die Suspension auf 90 °C erhitzt und 4 h lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die Trocknung erfolgte
10 bei 160 °C, und die Ausbeute betrug 141,4 g [98,7 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 246-250 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_{15}H_{15}N_6O_3P$ (M: 358,29 g/mol):

ber. C: 50,28 %; H: 4,22 %; N: 23,46 %; P: 8,64 %

15 gef. C: 49,8 %; H: 4,5 %; N: 23,3 %; P: 8,5 %

4. Herstellung von 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on- bzw. -10-oxid-guanidiniumsalz (DOPO-OGua)

20 In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurde ein Gemisch aus 100,0 g Wasser, 100 g Ethanol und 36,0 g Guanidiniumcarbonat zubereitet und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden portionsweise 92,8 g DOPO-OH über einen Zeitraum von 5,5 h zugesetzt. Nachdem keine CO₂-Entwicklung mehr feststellbar war, wurde die Reaktionsmasse destillativ eingedickt. Der
25 verbliebene Rohkristallbrei (135,6 g) wurde auf eine Trocknungstasse aufgebracht und bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 100,5 g [86,0 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 278-280 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_{13}H_{14}N_3O_3P$ (M: 291,24 g/mol):

30 ber. C: 53,61 %; H: 4,84 %; N: 14,42 %; P: 10,63 %

gef. C: 53,3 %; H: 5,1 %; N: 14,3 %; P: 10,5 %

5. Herstellung von Melaminiumthiosulfat (MeITS)

35 a) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1218,7 g destilliertes Wasser mit 147,8 g konz. Salzsäure (37%ig) und 189,1 g Melamin vermischt. Die Suspension wurde auf Rückflusstemperatur erhitzt.

Nachdem eine klare Lösung vorlag, wurde der Kolbeninhalt auf 96 °C abgekühlt und mit 348,6 g einer 34%igen Natriumthiosulfatlösung versetzt. Dabei trat eine Fällungsreaktion ein. Der Niederschlag wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, abfiltriert und intensiv mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die Trocknung des Filtrerrückstands erfolgte bei 110 °C. Die Ausbeute betrug 265,1 g [96,5 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs.

Fp.: 178-180 °C (Zers.)

Elementaranalyse $C_6H_{14}N_{12}O_3S_2$ (M: 366,38 g/mol):

ber. C: 19,67 %; H: 3,85 %; N: 45,88 %; O: 13,10 %; S: 17,50 %

gef. C: 19,8 %; H: 4,0 %; N: 45,6 %; O: 13,5 %; S: 17,2 %

b) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1200,0 g destilliertes Wasser mit 252,2 g Melamin und 158,1 g Natriumthiosulfat versetzt. Die Suspension wurde auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurden mit einer Dosiergeschwindigkeit von 0,9 g/min 197,1 g konz. Salzsäure (37%ig) zuge-
tropft. Danach wurde die Reaktionsmasse auf unter Rühren auf Raumtemperatur abge-
kühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Der Filter-
kuchen wurde nochmals in 1100 g destilliertem Wasser aufgenommen, intensiv gerührt
und abfiltriert. Die Trocknung des Filtrerrückstands erfolgte bei 110 °C. Die Ausbeute be-
trug 356,8 g [97,4 % d. Th.] eines weißen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen
aus Beispiel 1 im Wesentlichen übereinstimmen.

c) In einem Mehrhalskolben, ausgestattet mit einem Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer, wurden 1130 g destilliertes Wasser, 252,2 g Melamin und 158,1 g Natrium-
thiosulfat vermischt und auf 90 °C erhitzt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden zur vorgeleg-
ten Suspension 174,2 g 37,5%ige Phosphorsäure bei 90-93 °C zuge-
tropft. Danach wurde der Niederschlag bei laufendem Rührwerk auf Raumtemperatur abgekühlt und über ein
Blaubandfilter abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser nachgewaschen und an-
schließend bei 110 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 328,5 g [89 % d. Th.] eines wei-
ßen, kristallinen Feststoffs, dessen Daten mit jenen aus Beispiel 1 im Wesentlichen über-
einstimmen.

Als Synergisten in den Vergleichsbeispielen wurden elementarer Schwefel, Vultac TB7 ®, ein p-t-Butylphenoldisulfid-Polymer (Arkema), Melaminiumthiosulfat (Bis[(2,4,6-tri-
amino-1,3,5-triazin-2-yl)thiosulfat, MelTS) (hergestellt von der Krems Chemie Chemical
Services AG) und Ammoniumthiosulfat ($(NH_4)_2S_2O_3$; ATS, Sigma Aldrich) eingesetzt.

Durch diese Beispiele wird der Fachmann in die Lage versetzt, die gewünschten Flammenschutzmittel als solche, allenfalls benötigte Ausgangsprodukte sowie Melamini-umthiosulfat und weitere Synergisten herzustellen bzw. zu erhalten.

5 Herstellung der expandierbaren Polymerisate bzw. der Polymerschaumstoffe:

Die Herstellung von flammgeschützten expandierbaren Polymerisaten, z.B. von EPS, in Form von Granulaten bzw. Perlen ist dem Fachmann an sich bekannt. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate mit obenstehenden Flammenschutzmitteln und gegebenenfalls Schwefelverbindungen funktioniert im Wesentlichen analog. So können beispielsweise die Ausführungsbeispiele der WO 2006/027241, der AT 508.304 oder der AT 508.507 herangezogen werden. Eben solches gilt auch für die Polymerschaumstoffe bzw. für XPS.

15 BEISPIELE

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von einigen besonders vorteilhaften, nicht einschränkend zu verstehenden, Beispielen dargestellt:

20 Beispiel 1

Eine Mischung von 10% Celluloseacetatbutyrat (Eastman CAB-500-5; Kettenlänge Mn = 57.000 g/mol, Butyryl-Gehalt: 51 Gew.-%, Acetyl-Gehalt: 4 Gew.-% Hydroxylgehalt: 1,0 Gew%) und 90 % Styrolpolymer (SUNPOR EPS-STD; 6 Gew% Pentan, Kettenlänge MW = 200.000 g/mol, Uneinheitlichkeit MW/Mn = 2,5) wurde gemeinsam in einem Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen und der Schmelze 3 Gew.-% Pentan beigemischt. Die so enthaltene Polymerschmelze wurde mit einem Durchsatz von 20 kg/h durch eine Düsenplatte gefördert und mit einem druckbeaufschlagten Unterwassergranulierer (7 bar) zu kompakten Polymer-Granulaten granuliert.

30 Beispiel 2

Analog Beispiel 1 jedoch 50% Celluloseacetatbutyrat und 50% Styrolpolymer

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 jedoch 90% Celluloseacetatbutyrat und 10% Styrolpolymer

35

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 jedoch 95% Celluloseacetatbutyrat und 5% Styrolpolymer

Beispiel 5 (Vergleich)

Analog Beispiel 1 jedoch 100% Celluloseacetatbutyrat und 0% Styrolpolymer

5 Beispiel 6 (Vergleich)

Analog Beispiel 1 jedoch 0% Celluloseacetatbutyrat und 100% Styrolpolymer

Beispiel 7

10 Analog Beispiel 2 jedoch Zudosierung von 10 Gew.-% DOPO-OH-NH₄ und Gew.-5 % Melaminiumthiosulfat bezogen auf die Polymermischung

Beispiel 8

Analog Beispiel 2 jedoch Zudosierung von 4% Graphit

15 Die Polymergranulate aus den Beispielen 1 bis 6 wurden mittels Gaschromatographie auf ihr Pentanrückhaltevermögen untersucht. Dabei wurden bei den Proben im Abstand von 24 Stunden die Pentangehalte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 ersichtlich. Die Anfangsgehalte der Granulate lagen alle bei 5,5 Gew.-% und wurden Anfangswert mit 100% gerechnet. Die Granulate wurden in offener Verpackung gelagert.

20

Die Polymergranulate, die aus den Versuchen 1 bis 8 erhalten wurden, wurden mittels eines Druckvorschäumers (Kurtz X1.5) vorgeschäumt. Nach einer Zwischenlagerzeit von 6 Stunden wurden in einem Formteilautomaten (Erlenbach C87/67/1) Platten von ca. 30 x 30 x 5 cm produziert. Diese wurden hinsichtlich Verschweißungsgüte mit einem Messgerät der FA. Erlenbach (Verschweißungsmessgerät Typ EM 1840/PE der Fa. Erlenbach) geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

25

Die so erhaltenen Schaumstoffproben von Beispiel 7 wurden nach DIN 4102-B2 und nach EN 13501 (Brandklasse E) geprüft, um die Brandschutzeigenschaften zu überprüfen.

30

Die so erhaltenen Schaumstoffproben von Beispiel 8 wurden nach EN 12667 geprüft, um die Wärmeleitfähigkeit zu überprüfen.

Ergebnisse:

Tabelle 1:

Zeit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
1. Tag	100%	100%	100%	100%	100%	100%
2. Tag	95%	91%	81%	73%	52%	97%
3. Tag	91%	84%	74%	65%	41%	94%
4. Tag	89%	81%	70%	61%	31%	92%
5. Tag	87%	78%	66%	58%	23%	90%
6. Tag	84%	75%	62%	54%	18%	88%
7. Tag	82%	73%	59%	49%	16%	86%

5

Fig. 1 zeigt das Diagramm zu Tabelle 1.

Tabelle 2:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Verschweißung [%]	97	95	80	71	55	98

10

Tabelle 3:

Ergebnisse aus den Beispielen	mit einem Schäumgang minimal erreichbare Dichte [kg/m ³]	mit zwei Schäumgängen minimal erreichbare Dichte [kg/m ³]
Beispiel 1	14,5	9,5
Beispiel 2	14,7	10,2
Beispiel 3	15,5	10,5
Beispiel 4	18,3	14,3
Beispiel 5	18,0	13,0
Beispiel 6	20,4	19,5

Fig. 2 zeigt das Diagramm zu Tabelle 3.

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse:

Die Versuche 1 bis 6 zeigen, dass überraschenderweise der Pentanverlust nicht proportional mit dem Anteil an CAB am Polymer zunimmt. Auch relativ kleine Konzentrationen von Polystyrol (Beispiel 3) konnten den Pentanverlust stark verlangsamen, sodass in der üblichen Verpackung wie sie für EPS Granulat verwendet wird (gasundurchlässige Verpackung) eine Lagerung von mehreren Wochen möglich ist.

Auch zeigen die Beispiele 1 bis 6, dass die erreichbaren minimalen Dichten nicht proportional mit dem Anteil an CAB am Polymer abnehmen. Vor allem die Möglichkeit zwei Schäumgänge durchzuführen, ist auf das Rückhaltvermögen von Pentan zurückzuführen.

Die Beispiele 1 bis 6 zeigen weiters, dass bereits bei einer geringen Zumischung von Polystyrol die Verschweißbarkeit überproportional ansteigen.

Die aus den Beispielen 7 und 8 hergestellten Formteile bestanden die Kleinbrennertests nach DIN 4102-B2 und nach EN 13501.

Der aus Beispiel 8 hergestellten Formteil erreichte eine Wärmeleitfähigkeit von 30,4 mW/(m*K) bei einer Dichte von 20 kg/m³.

Patentansprüche:

1. Expandierbare Polymerisate bzw. Polymergranulate aus einer Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat.

5

2. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Polymermischung zumindest ein weiteres verträgliches Polymer, beispielsweise Polyurethan oder Polymilchsäure, enthalten ist, wobei Celluloseacetatbutyrat (CAB) und Styrolpolymerisat gemeinsam mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, der Gesamtmasse der Polymermischung ausmachen.

10

3. Expandierbare Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung ausschließlich aus einem Celluloseacetatbutyrat (CAB) und einem Styrolpolymerisat besteht.

15

4. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Celluloseacetatbutyrat (CAB) zwischen 5 und 95 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 40 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymermischung beträgt.

20

5. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die verwendeten Celluloseacetatbutyrat(e) ein Molekulargewichtszahlenmittel von $M_n \geq 30.000$ g/mol, insbesondere ≥ 40.000 g/mol, insbesondere von 30.000 bis 70.000 g/mol, aufweisen, weiters einen Butyryl-Gehalt zwischen 30 und 60 Gew.-% bezogen auf Celluloseacetatbutyrat aufweisen und weiters der Gewichtsanteil der Hydroxylgruppen am Celluloseacetatbutyrat etwa 0,5 bis etwa 2,5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,8 bis etwa 1,8 Gew.-% bezogen auf Celluloseacetatbutyrat, beträgt.

25

6. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die verwendeten Styrolpolymerisat(e) ein Molekulargewicht bzw. Molekulargewichtszahlenmittel (M_n) zwischen 140.000 und 350.000 g/mol aufweisen.

30

7. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die verwendeten Styrolpolymerisat(e) Homo- und/oder Copolymere von Styrol, vorzugsweise glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol-

35

alpha-Methylstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE), oder Mischungen mit thermoplastischen Polymeren wie thermoplastisches Polyurethan, Polymilchsäure, etc., sind.

8. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Treibmittel, insbesondere Pentan oder Vanillin, enthalten ist, vorzugsweise in einer Konzentration von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung.

9. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung in treibmittelfreiem Zustand, beispielsweise nach einem vollständigen Ausgasen des Treibmittels, eine Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von 90°C bis 145°C aufweist.

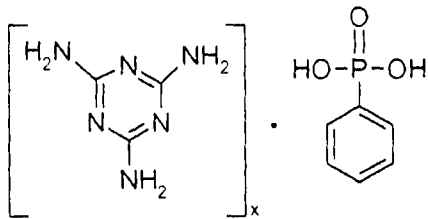
10. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Flammschutzmittel enthalten ist, insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise eine halogenierte organische Verbindung, beispielsweise eine Bromverbindung, vorzugsweise mit einem Halogengehalt von mindestens 50 Gew.-%, und/oder

zumindest eine halogenierte oder nicht halogenierte organische Phosphorverbindung, ausgewählt aus:

9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO), 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS), 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-OH), 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-ammoniumsalz (DOPS-ONH₄), 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion bzw. -10-sulfid (DOPS-SH), 9,10-Dihydro-10-mercapto-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-SNH(Et)₃), 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-triethylammoniumsalz (DOPS-ONH(Et)₃), 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-melaminiumsalz (DOPS-OMel), 9,10-Dihydro-10-hydroxy-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-thion- bzw. -10-sulfid-guanidiniumsalz (DOPS-OGua), 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-ylthio)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPS-S-DOPO), Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on

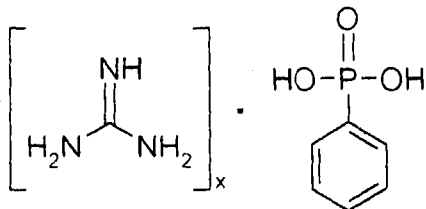
thioxophenanthren-10-yl)sulfid (DOPS-S-DOPS), Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)disulfid (DOPS-S₂-DOPS), Bis(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)tetrasulfid (DOPS-S₄-DOPS), Di(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yl)ether (DOPS-O-DOPS) oder 9,10-Dihydro-10-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-10-thioxophenanthren-10-yloxy)-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-on bzw. -10-oxid (DOPS-O-DOPO), Triphenylphosphat (TPP), Tetraphenyldiphosphinmonoxid, Tetraphenyldiphosphinmonosulfid, Tetraphenyldiphosphindioxid, Tetraphenyldiphosphindisulfid, Tetraphenyldiphosphinoxidsulfid, Pentaphenylpentaphospholan, 1,1,3,3-Tetramethoxy-2-phenyltriphosphin-1,3-dioxid, 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-phenyltriphosphin-1,3-dioxid, 1,1,3,3-Tetraallyloxy-2-phenyltriphosphin-1,3-dioxid,

Melamin Phenylphosphonatsalze der Formel



wobei x eine Zahl zwischen bzw. von 1 und 2 ist,

15 Guanidin Phenylphosphonatsalze der Formel



wobei x eine Zahl zwischen bzw. von 1 und 2 ist,

Tetraphenyl-Resorcinoldiphosphat (Fyrolflex® RDP, Akzo Nobel), Resorcinoldiphosphat Oligomer (RDP), Triphenylphosphat, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphat, Ethylendiamin Diphosphate (EDAP), Ammoniumpolyphosphat, Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-aminomethylphosphonat, Hydroxyalkylester der Phosphorsäure, Salze der Di-C₁-C₄ Alkylphosphin Säuren und der Hypophosphorigen Säure (H₃PO₂), insbesondere die Ca²⁺, Zn²⁺, oder Al³⁺ Salze, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfid, Triphenylphosphin und/oder Phosphazen Derivate,

25 und dass gegebenenfalls elementarer Schwefel bzw. eine oder mehrere Schwefelverbindungen als Flammschutzsynergist enthalten ist, insbesondere Melaminiumthiosulfat und/oder para-Tertiobutylphenoldisulfid-Polymer.

11. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung, von zumindest einem Infrarot-Trübungsmittel enthalten ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Ruß, Metalloxide, Metallpulver und/oder Graphit.

5

12. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Granulate eine durchschnittliche Korngröße von 0,2 bis 5 mm aufweisen und/oder dass die Granulate im Wesentlichen rund bzw. annähernd kugelförmig sind.

10

13. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Coating-Schicht, insbesondere aus Glycerinstearaten, Metallstearaten, Silikaten etc., aufweisen.

15

14. Expandierbare Polymerisate nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese 0,05 bis 3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels enthalten, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Polyolefinwachsen, Paraffinen, Fischer-Tropsch-Wachsen, den Estern und Amiden von Fettsäuren bzw. anorganischen Partikeln mit einer Korngröße zwischen 1 und 20 µm bzw. Kombinationen daraus.

20

15. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polymerisaten bzw. Polymergranulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, unter Zugabe eines Treibmittels zur Schmelze der Polymermischung, wobei die Granulierung der Partikel mit Hilfe eines druckbeaufschlagten Unterwassergranulierers bei einem Druck größer 3 bar und einer Wassertemperatur zwischen 20° und 100°C erfolgt.

25

16. Polymerschaumstoff aus einer Polymermischung enthaltend ein Celluloseacetatbutyrat (CAB) und ein Styrolpolymerisat, mit den Merkmalen zumindest eines der Ansprüche 1 bis 7 sowie 9, 10, 11 und 14, gegebenenfalls erhalten durch Extrusion der Polymermischung.

30

17. Polymerschaumstoff, insbesondere in Form eines Partikelschaumstoffs, erhältlich aus den expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, insbesondere durch Aufschäumen und Versintern der Polymerisate.

35

18. Polymerschaumstoff nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass er eine gleichmäßige Zellstruktur mit mittleren Zellgrößen zwischen 20 und 500 µm aufweist.

19. Polymerschaumstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Dichte von 8 bis 250 kg/m³ aufweist.

5 20. Polymerschaumstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass er biologisch nicht-abbaubar gemäß EN 13432:2000 ist.

10 21. Polymerschaumstoff nach einem der Ansprüche 16 bis 20, in Form eines Partikel-schaumstoffs, erhältlich aus den expandierbaren Polymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Infrarottrübungsmittel enthaltende Partikel und Partikel ohne Infrarottrübungsmittel in regelmäßiger oder unregelmäßiger Verteilung miteinander versintert sind.

15 22. Verwendung der expandierbaren Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder des Polymerschaumstoffs gemäß einem der Ansprüche 16 bis 21, zur Herstellung von bzw. für Schaumstoffformteile für Verpackungen, Isolationsmaterialien, technische Materialien, Schutzhelme oder Dämmplatten.

Fig. 1

Diagramm zu Tabelle 1:

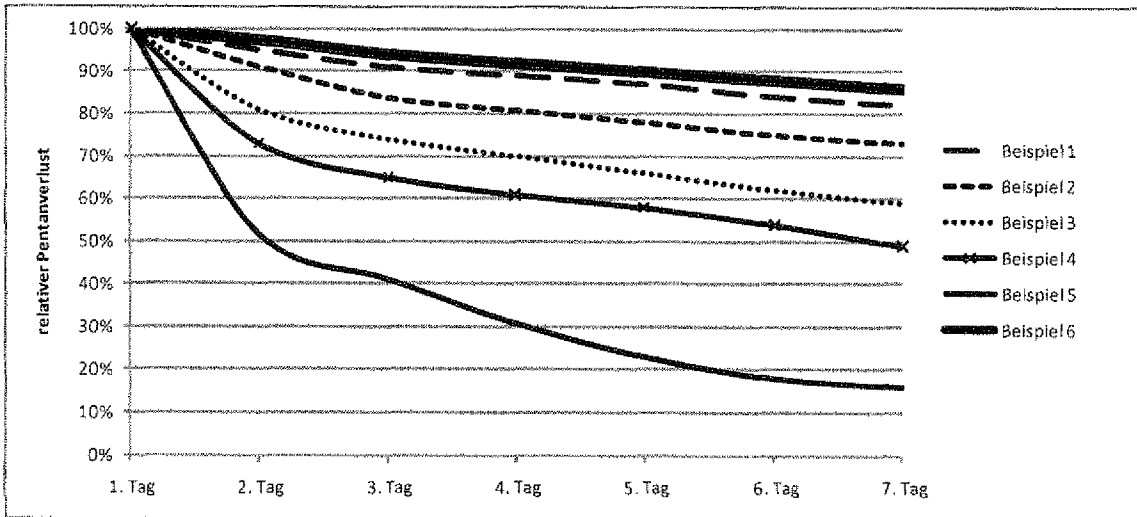


Fig. 2

Diagramm zu Tabelle 3:

