

(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
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/04191 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 9/12**,
9/00 // C08L 25/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06297

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2000 (05.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 32 619.3 13. Juli 1999 (13.07.1999) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETZEN**,
Franz-Josef [DE/DE]; Im Ebernst 29, D-67071 Lud-
wigshafen (DE). **EHRMANN, Gerd** [DE/DE]; Im

Linsenbusch 9, D-67146 Deidesheim (DE). **TURZNIK**,
Gerhard [DE/DE]; Friedhofstrasse 17, D-67269 Grün-
stadt (DE). **ALICKE, Gerhard** [DE/DE]; Brunnerstrasse
11, D-67549 Worms (DE). **HAHN, Klaus** [DE/DE]; Im
Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE).

(74) Anwalt: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; D-67056
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

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

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FOAMED SLABS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHAUMSTOFFPLATTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing foamed slabs with a density of 20 to 200 g.l⁻¹ and a cross-section of at least 50 cm³. The inventive foamed slabs are produced by extruding and foaming a mixture from a styrene polymer, 3 to 15 percent by weight of a volatile foaming agent and 0.2 to 10 percent by weight graphite particles, each based on the styrene polymer, and optionally conventional additives. The invention is also characterized in that the volatile foaming agent is a mixture from 95 to 20 percent by weight CO₂, 5 to 90 percent by weight H₂O and 0 to 75 percent by weight of a volatile organic compound.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g.l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm³ durch Extrudieren und Verschäumen einer Mischung aus einem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüchtige Treibmittel ein Gemisch ist aus 95 bis 20 Gew.-% CO₂, 5 bis 90 Gew.-% H₂O und 0 bis 75 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.



WO 01/04191 A2

Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g·l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm² auf Basis von Styrolpolymerisaten, die Graphitpartikel zur Verminderung der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

10

Extrudierte Polystyrol-Schaumstoffe (XPS) werden in großem Maß zum Isolieren von Gebäuden und Gebäudeteilen eingesetzt. Für diesen Anwendungszweck müssen die Schaumstoffplatten eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Neuerdings werden aus Umweltschutzgründen zur Herstellung von XPS-Platten halogenfreie Treibmittel, vorzugsweise CO₂-haltige Treibmittelgemische eingesetzt. CO₂ diffundiert aber wesentlich rascher als fluorhaltige Gase aus den Schaumstoffzellen heraus und wird durch Luft ersetzt. Aus diesem Grund ist die Wärmeleitfähigkeit von XPS-Platten, die mit CO₂-haltigen Treibmitteln hergestellt wurden, etwas höher als die von XPS-Platten, die mit Fluorkohlenwasserstoffen hergestellt wurden. Aus der EP-A 863 175 ist bekannt, daß durch Zusatz von Graphitpartikeln bei der XPS-Herstellung die Wärmeleitfähigkeit reduziert werden kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dabei aufgrund der nucleierenden Wirkung des Graphits ein sehr feinzelliger Schaum entsteht, was dazu führt, daß keine dicken Platten erhalten werden können. Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, möglichst dicke XPS-Platten mit niedriger Wärmeleitfähigkeit bereitzustellen.

25

Diese Aufgabe wird gelöst, wenn man bei der Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte von 20 bis 200 g·l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm² durch Extrudieren und Verschäumen einer Mischung aus einem Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, als flüchtiges Treibmittel ein Gemisch einsetzt aus

95 bis 20 Gew.-% CO₂
5 bis 80 Gew.-% H₂O und
0 bis 75 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung,
wobei sich die Prozentzahlen zu 100 addieren.

35

40

Die WO 93/25 608 beschreibt die Herstellung von XPS-Schaumstoffen mit bimodaler Schaumstruktur unter Verwendung eines Treibmittelgemisches aus CO₂, H₂O und C₂H₅OH unter Zusatz von Ruß bei der

45

Extrusion. Der Wassergehalt im Treibmittelgemisch soll für die bimodale Schaumstruktur verantwortlich sein, der Ruß-Zusatz soll eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bewirken. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine bimodale Schaumstruktur von Nachteil
5 ist, weil sie die Bearbeitung der Schaumstoffplatten, z.B. durch Sägen, Fräsen, Schneiden und Prägen erschwert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei dem Zusatz von Graphit anstelle von Ruß nicht nur die Wärmeleitfähigkeit stärker erniedrigt wird, sondern auch das Entstehen einer bimodalen Schaumstruktur ver-
10 mieden werden kann. Schließlich findet sich in WO 93/25 608 kein Hinweis darauf, daß der Wassergehalt im Treibmittelgemisch die Herstellung von dicken Platten ermöglicht.

Die WO 94/09 975 lehrt, daß XPS-Schaumstoffe mit unimodaler
15 Schaumstruktur bei Verwendung eines CO₂/H₂O-Treibmittelgemisches dann erhalten werden, wenn man die Wasserlöslichkeit der Polymer-schmelze erhöht. Ein Zusatz von Graphit-Partikeln bei der XPS-Herstellung wird in der Druckschrift nicht erwähnt.

20 Styrolpolymerisate im Sinne dieser Erfindung sind Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols, die mindestens 50 Gew.-% Styrol einpolymerisiert enthalten. Als Comonomere kommen z.B. in Betracht α -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der (Meth)acrylsäure von Alkoholen
25 mit 1 bis 8 C-Atomen, N-Vinylverbindungen wie Vinylcarbazol, Maleinsäureanhydrid oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelverbindungen enthalten wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat.

30 Die Schaumstoffplatten enthalten 0,2 bis 10 Graphitpartikel in homogener Verteilung, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% Graphit mit einer Partikelgröße von 1 bis 100 μ m, vorzugsweise 2 bis 20 μ m.

Zweckmäßigerweise werden bei der XPS-Herstellung Flammschutz-
35 mittel zugesetzt, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% organische Bromverbindungen mit einem Bromgehalt von mehr als 70 %, wie z.B. Hexabromcyclododecan, vorzugsweise zusammen mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% einer C-C- oder O-O-labilen organischen Verbindung, wie Dicumylperoxid oder bevorzugt Dicumyl.

40 Als weitere übliche Zusatz- und/oder Hilfsstoffe können der Polystyrolmatrix Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Keimbildner in üblichen Mengen zugesetzt werden.

Als Treibmittel werden 3 bis 15, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eines Gemisches eingesetzt aus 95 bis 20, vorzugsweise 90 bis 30 Gew.-% CO₂ 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% H₂O und 5 0 bis 75, vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

Die flüchtige organische Verbindung weist vorzugsweise einen Siedepunkt zwischen 0 und 100°C, insbesondere zwischen 30 und 80°C 10 auf. Geeignet sind z.B. Alkohole, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ketone und Ether. Besonders bevorzugt ist Ethanol.

Der Zusatz von Wasser im Treibmittelgemisch hat den Vorteil, daß die Menge an brennbaren organischen Treibmitteln verringert 15 werden kann bzw. daß man ganz darauf verzichten kann. Wenn als Mittel zur Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffplatten Graphit anstelle von Ruß eingesetzt wird, dann erhält man auch mit H₂O als Treibmittel eine unimodale Schaumstruktur. Die Mitverwendung von Wasser als Treibmittel vermindert offenbar die 20 nucleierende Wirkung des Graphits, so daß auch dicke Schaumstoffplatten hergestellt werden können.

Die in den Beispielen genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

25

Beispiele

Die Schaumstoffproben wurden auf einer Tandemanlage extrudiert. Diese besteht aus einem Doppelschneckenextruder ZKS53 und einem 30 Einschneckenkühlextruder (KE 90). Polymer und Zusatzstoffe wurden dem Doppelschneckenextruder zugeführt. Das Polymere wurde bei 210°C aufgeschmolzen und die Mischung der Treibmittel wurde gemeinsam an einem Punkt eingespritzt. Die treibmittelhaltige Schmelze wurde dann im zweiten Extruder auf die zum Schäumen not- 35 wendige Temperatur von 120-135°C abgekühlt. Der Durchsatz betrug 50 kg/h, die Düse hatte eine Breite von 70 mm und 3 mm Düsen- spalthöhe. Dem Polystyrol wurde Graphitpulver (AF spez. 96-97, mittlere Teilchengröße 7 µm, der Fa. Graphitwerk Kropfmühle) zugegeben. Treibmittelzusammensetzung und Ergebnis siehe Tabelle.

40

45

Tabelle

Beispiel	Treibmittelgemisch %			Zusatzstoffe %			Dichte g·l ⁻¹	Dicke mm	WLF λ mW·m ⁻¹ ·K ⁻¹
	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	Graphit	Ruß	Talkum			
1	2	3	-	-	-	2	42	66	38
2	2	3	-	-	2	-	43	67	35
3	2	3	-	2	-	-	46	72	32
4	2	2	1	2	-	-	44	70	32
5	2	-	3	2	-	-	56	48	33
6	3	-	2,5	-	-	-	36	80	37
7	3	-	2,5	1	-	-	44	50	32
8	2	0,6	3,0	1	-	-	36	80	33

Die Beispiele 3, 4 und 8 sind erfindungsgemäß

Der Schaum in Beispiel 2 weist eine bimodale Schaumstruktur auf.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten mit einer Dichte
5 vom 20 bis 200 g·l⁻¹ und einem Querschnitt von mindestens 50 cm³
durch Extrudieren und Verschäumen einer Mischung aus einem
Styrolpolymerisat, 3 bis 15 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels
und 0,2 bis 10 Gew.-% Graphitpartikel, jeweils bezogen auf das
Styrolpolymerisat, sowie ggf. üblichen Zusatzstoffen, dadurch
10 gekennzeichnet, daß das flüchtige Treibmittel ein Gemisch ist aus
95 bis 20 Gew.-% CO₂
5 bis 80 Gew.-% H₂O und
0 bis 75 Gew.-% einer flüchtigen organischen Verbindung.

15

20

25

30

35

40

45