

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 409 490 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 1215/2000
(22) Anmeldetag: 12.07.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.01.2002
(45) Ausgabetag: 26.08.2002

(51) Int. Cl.⁷: **C08J 3/20**
C08J 3/22, 9/16, //C08L 25:04

(56) Entgegenhaltungen:
GB 1059777A

(73) Patentinhaber:
SUNPOR KUNSTSTOFF GESELLSCHAFT M.B.H.
A-3100 ST. PÖLTEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) EXPANDIERBARE POLYSTYROLPARTIKEL, MISCHUNG DARAUS, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DARAUS HERGESTELLTER POLYSTYROLSCHAUMSTOFF-FORMTEIL

(57) Expandierbare Polystyrolpartikel sind mit einer Markierung versehen, die von zumindest einem UV-Strahlen absorbierenden Aufheller gebildet ist. Dieser Aufheller ist eingearbeitet in stäbchenförmige, extrusionsbegaste Granulatteilchen.

Ein Verfahren zur Herstellung solcher Polystyrolpartikel sieht vor, dass Polystyrol mit zumindest einem Treibmittel und zumindest einem Aufheller gemeinsam extrudiert und granuliert wird.

AT 409 490 B

Die Erfindung bezieht sich auf expandierbare Polystyrolpartikel, die mit einer Markierung versehen sind, die durch einen UV-Strahlen absorbierenden Aufheller gebildet ist, der in die Partikel eingearbeitet ist, weiters auf eine Mischung aus solchen Partikeln und auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Partikel und aus solchen Partikeln bzw. Mischungen hergestellte Polystyrolschaumstoffformteile sowie auf die Verwendung solcher Polystyrolschaumstoffteile.

Bekanntlich lassen sich treibmittelhaltige Polystyrolpartikel durch Erwärmung mit Wasserdampf (Vorschäumprozess) unter Vervielfachung ihres Volumens expandieren und anschließend durch Verschweißung zu beliebig geformten Formteilen, z.B. Blöcken, verarbeiten. Solche Formteile finden vorwiegend Anwendung als Dämmstoffe im Baubereich (z.B. für Gebäudefassaden oder Kühlhäuser), sowie als Verpackungsmaterial.

Expandierbare Polystyrolpartikel (EPS) werden zumeist durch Suspensionspolymerisation von Styrol mit anschließender Treibmittel-Imprägnierung hergestellt. Hierbei entstehen perlenartige Teilchen unterschiedlicher Größe.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, expandierbare Polystyrolpartikel mittels Extrusion herzustellen, wobei Polystyrol mit einem geeigneten MFI (Melt Flow Index) aufgeschmolzen, mit Treibmittel imprägniert, abgekühlt und durch eine Lochplatte gepresst wird. Die dabei entstehenden Fäden werden möglichst rasch mittels eines Wasserbades abgekühlt, um ein Aufschäumen des Polystyrols zu verhindern. Anschließend werden die gekühlten Stränge in bekannter Weise in kleine, zylinderförmige Partikel im wesentlichen einheitlicher Größe granuliert. Diese Partikel können analog den durch Suspensionspolymerisation hergestellten Teilchen verarbeitet werden.

Als Hauptkomponente können Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols mit anderen Verbindungen, wie z.B. α -Methylstyrol, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Butadien, Divinylbenzol, verwendet werden.

Als Treibmittel kommen unter Normalbedingungen gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe in Frage, die einen Siedepunkt unterhalb des Erweichungspunktes des Polymerisates haben. Typische Vertreter dieser Verbindungen sind Propan, Butan, Pentan und Hexan.

Weiters können alle üblichen Hilfsstoffe wie Nukleierungsmittel, Flammenschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, Antioxidantien und Säurefänger eingesetzt werden. Auch eine oberflächliche Behandlung mit Pigmenten und Coatingmaterialien zur Verhinderung von Klumpung und Statik als auch zur Reduktion der Kühlzeit oder der Wasseraufnahme ist möglich.

Es kommen in zunehmendem Maße expandierbare Polystyrolgranulate auf den Markt, welche spezielle Eigenschaften aufweisen, z.B. EPS mit einer verminderten Wasseraufnahme. Dies bringt die Gefahr mit sich, dass am Verwendungsort die einzelnen Typen der Polystyrolgranulate miteinander verwechselt werden, so dass ein für den speziell gewünschten Zweck ungeeignetes Produkt zur Anwendung gelangt. Wohl können die einzelnen Produkte hinsichtlich ihrer Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung voneinander unterschieden werden, aber dies ist nur durch aufwendige chemische Analysen durchführbar.

Aus EP 470.455 A ist es bekannt, antistatisch ausgerüstete, durch Suspensionspolymerisation hergestellte Styrolpolymerisate von nicht ausgerüsteten dadurch zu unterscheiden, dass man sie mit einem im UV-Bereich absorbierenden Fluoreszenzfarbstoff beschichtet. Dadurch ist aber keine zufriedenstellende typspezifische Markierung durchführbar. Wie erwähnt, fallen bei der Suspensionspolymerisation nämlich unterschiedliche Korngrößen an, welche zu unterschiedlichen Produkttypen weiterverarbeitet werden, sodass eine typspezifische (also hinsichtlich der Teilchen Korngröße spezifische) Markierung nur nach einer Siebung mittels einer Oberflächenbehandlung möglich ist. Eine solche Oberflächenbehandlung verliert aber durch eine anschließende Oberflächenbehandlung, insbesondere eine Einfärbung, ihre Wirkung. Ein weiterer Nachteil einer solchen Oberflächenmarkierung ist, dass beim mittels Wasserdampf durchgeführten Vorschäumprozess ein undefiniert großer Anteil der Markierungssubstanz von der Oberfläche der Teilchen abgewaschen wird.

Ähnliche Nachteile gelten auch für ebenfalls durch Suspensionspolymerisation hergestellte Polystyrolpartikel, welche eine Markierung eingearbeitet enthalten (GB 1,059.777).

Die Erfindung setzt sich zur Aufgabe, diese Nachteile zu vermeiden und expandierbare Polystyrolpartikel der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, dass eine typspezifische Markierung erzielt wird, welche beständig ist gegen eine anschließende Oberflächenbehandlung der Partikel bzw. gegen bei der Verarbeitung zu Endprodukten anfallende Beanspruchungen. Die Erfin-

5 dung löst diese Aufgabe dadurch, dass die Polystyrolpartikel, die mit einer Markierung versehen sind, die durch einen UV-Strahlen absorbierenden Aufheller gebildet ist, der in die Partikel eingearbeitet ist, stäbchenförmige extrusionsbegaste Granulatteilchen sind, die zumindest einen solchen Aufheller eingearbeitet enthalten. Ein so behandeltes Polystyrolpartikelmaterial ist typspezifisch markiert, da die erhaltenen Polystyrolpartikel durch den Extrusions- und Granuliertvorgang zumindest im wesentlichen gleiche Größe haben. Die Durchfärbung der einzelnen Partikel mit dem Markierungsmaterial hat zur Folge, dass die Oberfläche der Partikel nach dem Granulationsvorgang in beliebiger Weise behandelt werden kann, auch durch eine Einfärbung des Materiales, ohne dass dadurch die Markierung leidet. Auch eine oberflächliche Einfärbung der Granulatteilchen ändert die Markierungseigenschaften nicht, da die oberflächliche Einfärbung auf das Innere der Partikel nicht einwirkt. Die Markierung im Inneren der Partikel kann durch Aufschneiden derselben in einfacher Weise sichtbar gemacht werden. Während bei Tageslicht die optischen Eigenschaften der so ausgebildeten Polystyrolpartikel unverändert bleiben, wird bei Betrachtung der Partikel unter UV-Licht (Wellenlänge 270 bis 430 nm) die Markierung jedoch sofort erkennbar, sodass das in bestimmter Weise markierte Material von andersartigen Materialien bzw. in anderer Weise markierten Materialien leicht unterschieden werden kann. Eine Siebung der extrudierten Partikel ist nicht erforderlich.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Aufheller im Inneren der Granulatteilchen in gleichmäßiger Verteilung vor, um einerseits für alle Granulatteilchen gleiche Markierungsqualität sicherzustellen, andererseits den Markierungsgrad von Zufälligkeiten unabhängig zu machen.

20 Geeignete Markierungsmaterialien sind optische Aufheller (im UV-Bereich absorbierende Fluoreszenzfarbstoffe), wie z.B. Uvitex FP (4,4'-bis(2-methoxystyryl)-1-1'-biphenyl) oder Uvitex OB (2,5-thiophenediylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazol)), beide von Ciba Geigy GmbH. Aus kommerziellen Gründen genügt es, die Konzentration des Aufhellers im durchgefärbten Granulat gering zu halten, in der Regel zwischen 1 und 100 ppm.

25 Wenn die Polystyrolpartikel, welche durch die Extrusion erhalten sind, mehr als einen Aufheller eingearbeitet enthalten, so können diese Aufheller so beschaffen sein, dass sie bei UV-Bestrahlung voneinander unterschiedlich gefärbtes Licht emittieren. Dadurch wird die Variationsbreite für die Markierung wesentlich gesteigert, da nunmehr auch Mischfarben oder Farbkombinationen für die Markierung erzielbar sind, z.B. durch Verwendung gelb und blau fluoreszierender Aufheller eine grüne Markierung, durch Verwendung von rot und gelb fluoreszierenden Aufhellern eine orange-färbige Markierung usw. Beispiele für solche in unterschiedlichen Farben fluoreszierende Beimengungen sind Luminux Gelb CD 305, Luminux Blau CD 311, Luminux Grün CD 321 der Firma Honeywell.

35 Die Größe der Granulatteilchen hängt ab von Anzahl und Durchmesser der Extrusionsdüsen und von der Art und Weise, wie die Granulatteilchen aus den aus der Düse austretenden Strängen abgezogen und abgeschlagen werden. In der Regel haben die Granulatteilchen einen Durchmesser von 0,3 bis 2 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 mm, und eine Länge von 1 bis 4 mm, vorzugsweise 1,3 bis 2,5 mm.

40 Das durchgefärbte Granulatmaterial, das im wesentlichen einheitliche Korngröße hat, kann natürlich als solches als Rohmaterial für die Herstellung von beliebigen Schaumstoffformkörpern od.dgl. verwendet werden. Aus kommerziellen Gründen ist es mit Rücksicht auf die Markierungsmaterialkosten im Rahmen der Erfindung aber günstiger, eine Mischung aus EPS-Partikeln herzustellen, wobei nur ein Anteil der Partikel einen UV-Bestrahlung absorbierenden Aufheller eingearbeitet enthält. Die typspezifische Markierung geht hierbei nicht verloren, wenn die Partikelgröße der markierten Teilchen im wesentlichen mit der Partikelgröße der nicht markierten Teilchen übereinstimmt. Das Mischungsverhältnis kann aus technischer Sicht beliebig gewählt werden, jedoch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das markierte EPS-Material mit einem Prozentsatz zwischen 0,5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, beizumengen. Damit wird sowohl eine ausreichende Markierung erzielt, als auch eine kommerziell vertretbare Lösung gegeben.

50 Wie schon bei den Polystyrolpartikeln an sich, lassen sich in unterschiedlichen Farben emittierende Aufheller auch bei einer Mischung in vorteilhafter Weise einsetzen, wenn die Mischung zumindest zwei Partikelanteile enthält, die voneinander unterschiedliche Aufheller enthalten, die mit unterschiedlichen Farben emittieren. Auf diese Weise lässt sich eine Markierung der Mischung bzw. des daraus hergestellten Produktes erzielen, die in Mischfarben bzw. in Farbkombinationen

55

bei UV-Bestrahlung fluoresziert.

Die markierten Teilchen der Mischung können, ebenso wie die unmarkierten Teilchen, oberflächlich eingefärbt sein, da - wie bereits erwähnt - die Markierung darunter nicht leidet.

5 Ebenso kann die Mischung übliche Zusätze enthalten, z.B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Bromverbindungen, welche als Flammschutzmittel wirken, wie Hexabromcyclododecan. Weiters kann die Wirkung der Flammschutzmittel durch den Zusatz von Synergisten verbessert werden. Typische Vertreter solcher Flammschutzsynergisten sind Dicumyl oder Dicumylperoxid.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung expandierbarer Polystyrolpartikel der erfindungsgemäßen Art ist dadurch gekennzeichnet, dass Polystyrol gemeinsam mit zumindest einem Treibmittel und zumindest einem Aufheller extrudiert und granuliert wird. Gegebenenfalls können hierbei während der Extrusion zusätzliches Treibmittel und/oder Zusatzstoffe, z.B. Flammschutzmittel, zugeführt und gemeinsam extrudiert werden.

15 Um eine gleichmäßige Verteilung des in sehr geringen Mengen vorliegenden fluoreszierenden Stoffes in den Partikel zu gewährleisten, ist es hierbei zweckmäßig, ein Masterbatch mit einem Aufhelleranteil von 0,25 bis 1 Gew.-% gemeinsam mit dem restlichen Polystyrolmaterial zu extrudieren. Eine Alternative hierzu besteht darin, den Aufheller vor der Zuführung zum Extruder auf kleine Polystyrolteilchen, insbesondere ein Polystyrolgranulat, mit Hilfe eines Mischaggregates aufzutrommeln.

20 Derartige, typspezifisch markierte EPS-Mischungen können zu Polystyrolschaumstoffformteilen beliebiger Gestalt und Dichte verarbeitet werden, insbesondere für Dämmzwecke im Baubereich, z.B. Gebäudefassaden, Kühlhäuser, aber auch als Verpackungsmaterial.

25 Die erwähnte Mischung der EPS-Partikel kann durchwegs extrusionsbegaste Granulatpartikel enthalten, es ist jedoch auch möglich, die in erfindungsgemäßer Weise markierten EPS-Granulatteilchen mit durch Suspensionspolymerisation erhaltenen Partikeln zu mischen, unter der Voraussetzung, dass der für die jeweils vorliegende Materialtype spezifische Teilchengrößenbereich erhalten bleibt.

Beispiel 1:

30 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von etwa 220.000 wurde in einem Extruder gemeinsam mit 1,3 % HBCD, 0,2 % Dicumyl und 1 % eines 1 %igen Masterbatch (1 Gew.-% Uvitex FP; 99 Gew.-% Polystyrol) aufgeschmolzen, mit 6,3 % Pentan versetzt, gemischt, auf etwa 120°C abgekühlt und durch eine Lochdüse gepreßt. Die entstehenden Stränge mit einem Durchmesser von ca. 0,8 mm wurden in einem Wasserbad unter die Erstarrungstemperatur gekühlt und anschließend mittels Stranggranulator granuliert (Granulatlänge 1,5 mm).

35 25 kg dieses Granulates wurden mit 475 kg polymerisiertem EPS mit einer Perldurchmessergröße von 0,6 bis 1,1 mm mittels Trommelmischer gemischt und mit für diesen Zweck üblichen Coatingmaterialien beschichtet, um ein Verkleben während des Aufschäumvorganges zu verhindern.

40 Die entstandene Mischung wurde anschließend in einem diskontinuierlichen Vorschäumer auf eine Dichte von 30 g/l vorgeschäumt. Nach einer Zwischenlagerung von 24 h wurden Blöcke mit den Maßen 600 x 600 x 190 mm hergestellt.

45 Die entstandenen Formteile waren unter Tageslicht nicht von nicht markierten EPS-Formteilen unterscheidbar. Bei der Bestrahlung mit Hilfe einer UV-Lampe (366 nm Wellenlänge) waren die markierten Schaumstoffteilchen sowohl oberflächlich als auch in Querschnitt deutlich durch blaues Leuchten zu erkennen.

Die Beimengung des markierten EPS-Granulates verursachte keine Änderung der Verarbeitung- oder Endprodukteigenschaften.

Beispiel 2:

50 Die Vorgangsweise entsprach dem Beispiel 1, jedoch wurde die fertige EPS-Teilchenmischung oberflächlich eingefärbt. Zu diesem Zweck wurden 500 kg EPS-Mischung mit 0,5 kg grünem Farbstoff (Hein Farbpulver; Fa. Nein-Farben) vermischt und anschließend mit 3,5 Liter Isopropanol fixiert.

55 Nach dem Schäumprozess wurden ebenfalls Schaumstoffformkörper hergestellt, die eine

gleichmäßig grün gefärbte Oberfläche aufwiesen. Durch Aufschneiden der Formkörper konnte die Markierung mittels UV-Licht problemlos sichtbar gemacht werden.

PATENTANSPRÜCHE:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1. Expandierbare Polystyrolpartikel, die mit einer Markierung versehen sind, die durch einen UV-Strahlen absorbierenden Aufheller gebildet ist, der in die Partikel eingearbeitet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Polystyrolpartikel stäbchenförmige extrusionsbegaste Granulatteilchen mit im wesentlichen einheitlicher Korngröße sind, die zumindest einen solchen Aufheller eingearbeitet enthalten.
2. Polystyrolpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Aufheller im Inneren der Granulatteilchen in gleichmäßiger Verteilung vorliegt.
3. Polystyrolpartikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Aufheller 1 bis 100 ppm beträgt.
4. Polystyrolpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulatteilchen einen Durchmesser von 0,3 bis 2 mm, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 mm, aufweisen und eine Länge von 1 bis 4 mm, vorzugsweise 1,3 bis 2,5 mm.
5. Polystyrolpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mehr als einen Aufheller eingearbeitet enthalten, wobei die Aufheller bei UV-Bestrahlung voneinander unterschiedlich gefärbtes Licht abgeben.
6. Mischung aus EPS-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass nur ein Anteil der Partikel zumindest einen UV-Strahlen absorbierenden Aufheller eingearbeitet enthält.
7. Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der markierten Partikel 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% beträgt.
8. Mischung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie markierte extrusionsbegaste Granulatteilchen und durch Suspensionspolymerisation erhaltene unmarkierte Partikel enthält.
9. Mischung nach Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest zwei Partikelanteile enthält, die voneinander unterschiedliche Aufheller enthalten, die mit unterschiedlichen Farben emittieren.
10. Mischung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen der Mischung oberflächlich eingefärbt sind.
11. Mischung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Zusatzstoffe, insbesondere Flammenschutzmittel, z. B. Hexabromcyclododecan, enthält.
12. Verfahren zur Herstellung expandierbarer Polystyrolpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Polystyrol gemeinsam mit zumindest einem Treibmittel und zumindest einem Aufheller extrudiert und granuliert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass während der Extrusion zusätzliches Treibmittel und/oder Zusatzstoffe, z.B. Flammenschutzmittel, zugeführt und gemeinsam extrudiert werden.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Masterbatch mit einem Aufhelleranteil von 0,25 bis 1 Gew.-% gemeinsam mit dem restlichen Polystyrol extrudiert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Aufheller vor der Zuführung zum Extruder auf teilchenförmiges Polystyrol, insbesondere ein Granulat, mit Hilfe eines Mischaggregates aufgetrommelt wird.
16. Polystyrolschaumstoffformteil aus miteinander verschweißten EPS-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Anteil der Teilchen zumindest einen UV-Strahlen absorbierenden Aufheller eingearbeitet enthält.
17. Verwendung eines Polystyrolschaumstoffformteiles nach Anspruch 16 für Dämmzwecke im Baubereich.

AT 409 490 B

KEINE ZEICHNUNG

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55