

(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
21. Dezember 2007 (21.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/144273 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/18 (2006.01) *C08J 9/20* (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) *C08J 9/12* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055306

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2007 (31.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06115374.8 13. Juni 2006 (13.06.2006) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KREBS, Thilo** [DE/DE]; Wilhelmstrasse 53, 68259 Mannheim (DE). **HOLOCH, Jan** [DE/DE]; Königsberger Str.22a, 69181 Leimen (DE). **SCHMIED, Bernhard** [DE/DE]; Willich-str.3, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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.



WO 2007/144273 A1

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF EXPANDABLE STYRENE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EXPANDIERBAREN STYROLPOLYMERISATEN

(57) Abstract: A process for production of expandable styrene polymers with narrow bead-size distribution with high specific reactor yield via polymerization of the monomers in aqueous suspension in a stirred tank in the presence of a volatile blowing agent, where the styrene-containing organic phase is added simultaneously with the aqueous phase to the stirred tank over a period of from 5 to 60 minutes.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten mit enger Perlgößenverteilung bei hoher spezifischer Reaktorausbeute durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in einem Rührkessel in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels, wobei die Styrol-haltige organische Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten gleichzeitig mit der wässrigen Phase in den Rührkessel dosiert wird.

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten mit enger Perlgrößenverteilung bei hoher spezifischer Reaktorausbeute durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels.
- 10 Schaumstoffe auf Basis von Styrolpolymerisaten haben als Wärmedämm- und Verpackungsmaterial eine große technische Bedeutung erlangt. Sie werden großtechnisch dadurch hergestellt, dass man zunächst durch Suspensionspolymerisation von Styrol in Gegenwart eines Treibmittels expandierbare Styrolpolymerisate herstellt, diese durch Erhitzen zu Schaumstoffpartikeln aufschäumt und anschließend in Formen zu
- 15 Formteilen verschweißt.

Die Suspensionspolymerisation erfolgt hierbei in Gegenwart von Suspensionsstabilisatoren und üblicher styrollöslicher Polymerisationskatalysatoren.

- 20 Als Suspensionsstabilisatoren werden hierbei üblicherweise neben Molekülkolloiden wie Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) schwerlösliche Salze wie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (sogenannte Pickering-Salze) in Kombination mit Alkali- oder Erdalkali-Alkylsulfonaten eingesetzt.
- 25 In der EP-A 575 872 ist ein Verfahren zur Herstellung von perlförmigen expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von Treibmitteln beschrieben. Als Suspensionsstabilisatorsystem wird beispielsweise eine Mischung aus Magnesiumpyrophosphat, Natrium-Alkylsulfonaten und einem Natriumacrylat eingesetzt. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass eine
- 30 verhältnismäßig breite Perlgrößenverteilung erhalten wird. Dies hat zur Folge, dass die gewünschten Perfractionen nicht ohne gleichzeitige Bildung sogenannter Randfraktion hergestellt werden können.

- Die EP-A 304 582 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten mit enger Korngrößenverteilung durch Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension. Als Stabilisatorsystem wird eine Mischung aus einem organischen Schutzkolloid, z.B. Polyvinylpyrrolidon oder Hydroxyethylcellulose, und einem anorganischen Stabilisator, z.B. einem Calcium- oder Barium-Phosphat oder -Sulfat eingesetzt. Zur Steuerung der Korngröße und Korngrößenverteilung werden der Suspension
- 40 50 bis 500 ppm eines vorzugsweise schwerlöslichen Carbonats zugegeben. Das Verfahren hat den Nachteil, dass die organischen Schutzkolloide eine starke Verunreinigung des Abwassers verursachen, welches aufwendig geklärt werden muss.

Bei den genannten Verfahren wird EPS im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel hergestellt. Die bisherige Praxis der Reaktorbefüllung erfolgt sequenziell, zuerst die wässrige und nachfolgend die organische Phase. Nach Befüllung wird der Reaktor
5 aufgeheizt. Das sequenzielle Befüllen des Reaktors war in der Vergangenheit unumgänglich, da die Präparation der wässrigen Phase im Kessel erfolgte.

Die EP-A 915 126 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von perlförmigen expandierbaren Styropolymerisaten, bei dem zur Erhöhung des Umsatzes und Verkürzung
10 des Polymerisationszyklus die Polymerisation von Styrol in wässriger Suspension in Gegenwart von einem bei niedrigen Temperaturen zerfallenden, multifunktionellen Peroxid und einem bei einer höheren Temperatur zerfallendem Peroxid durchgeführt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, den genannten Nachteilen abzuweichen und
15 ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von expandierbaren Styrolpolymerisaten mit enger und von Ansatz zu Ansatz reproduzierbarer Perlgrößenverteilung bei einer hohen spezifischen Reaktorausbeute zu finden. Die Erhöhung der Anlagenkapazitäten sollte dabei mit geringem finanziellem Aufwand realisierbar sein.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in Gegenwart
20 eines flüchtigen Treibmittels gefunden, wobei die Styrol-haltige organische Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten gleichzeitig mit der wässrigen Phase in den Rührkessel dosiert wird.

25 Bevorzugt erfolgt der Start der Dosierung der organischen Phase nachdem die Dosierung der wässrigen Phase angelaufen ist mit kurzem Zeitversatz. Damit ist sichergestellt, dass die Befüllung des Reaktors im Wasserüberschuss beginnt. Die parallele Dosierung beider Phasen verkürzt die Reaktorzykluszeit um die Zeit der Dosierung der
30 wässrigen Phase und abzüglich des Zeitversatzes. Bevorzugt erfolgt die Dosierung der organischen Phase 1 bis 20 Minuten, besonders bevorzugt 2 bis 5 Minuten nach Beginn der Dosierung der wässrigen Phase und dauert 1 bis 20 Minuten, besonders bevorzugt 2 bis 5 Minuten nach Beendigung der Dosierung der wässrigen Phase an.

35 Zur weiteren Reaktorzykluszeitverkürzung wird der reine Wasseranteil der wässrigen Phase entweder im Vorlagekessel vorgeheizt und/oder während der Befüllung aufgeheizt. Mit dem Vorheizen des Wassers der wässrigen Phase wird nach Ende der Reaktorbefüllung eine höhere Temperatur erreicht. Dies verkürzt die Reaktorzykluszeit um
40 die Zeitspanne die bisher benötigt wird, um die Reaktoren auf die jetzt erzielbare Temperatur nach Befüllung zu erhitzen. Der Reaktorinhalt wird bevorzugt bis zur Beendigung der Dosierung beider Phasen auf eine Innentemperatur im Bereich von 40 bis 100°C, besonders bevorzugt im Bereich von 55 bis 75°C gebracht.

Die wässrige Phase enthält neben Wasser bevorzugt Magnesiumpyrophosphat, Tricalciumphosphat und/oder Magnesiumsulfat und die organische Phase Styrol und organische Peroxide. Das Volumenverhältnis der organischen Phase zur wässrigen Phase beträgt in der Regel 2:1 bis 1:2, insbesondere 3:2 bis 1:1.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in einem Rührkessel in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels, welches die Stufen a) bis f) umfasst:

- a) Dosierung der wässrigen Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten;
- b) Dosierung der organischen Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, wobei die Dosierung 1 bis 20 Minuten nach Beginn der Dosierung der wässrigen Phase begonnen wird und 1 bis 20 Minuten nach Beendigung der Dosierung der wässrigen Phase andauert;
- c) Aufheizen des Reaktorinhalts bis zur Beendigung der Dosierung beider Phasen (Stufe a) und b)) auf eine Innentemperatur im Bereich von 40 bis 100°C;
- d) anschließend Aufheizen des Reaktorinhalts innerhalb von 1 bis 4 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von 120 bis 140°C unter Dosierung eines flüchtigen Treibmittels;
- e) Halten des Reaktorinhaltes bei 120°C bis 140°C für weitere 1 bis 4 Stunden;
- f) Kühlen des Reaktorinhaltes.

Bei der Herstellung der wässrigen Suspension oder während der Aufheizphase vor Erreichen einer Temperatur von 100°C kann ein Hydroxyalkylamin zugegeben. Besonders bevorzugt wird das Hydroxylamin in der organischen Phase vorgelegt. Als Hydroxyalkylamine werden bevorzugt Alkyl-di(2-Hydroxyethyl)amine, besonders bevorzugt C12/C14-Alkyl-di(2-hydroxyethyl)-amin, welches im Handel unter der Bezeichnung Armostat® 400 der Firma Akzo erhältlich ist, eingesetzt.

Styrolpolymerisate im Sinne der Erfindung sind Polystyrol und Mischpolymerisate des Styrols mit anderen α,β -olefinisch ungesättigten Verbindungen, die mindestens 50 Gewichtsteile Styrol einpolymerisiert enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen daher als Comonomere z.B. in Frage: α -Methylstyrol, kernhalogenierte Styrole, kernalkylierte Styrole, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, N-Vinylverbindungen, wie Vinylcarbazol oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandioldiacrylat.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als bevorzugte flüchtige Treibmittel 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, eines C₃- bis C₇-Kohlenwasserstoffs, wie

Propan, Butan, Isobutan, n-Pentan, i-Pentan, Neopentan und/oder Hexan eingesetzt. Grundsätzlich können auch andere flüchtige Substanzen verwendet werden.

Die Polymerisation wird durch übliche styrollösliche Katalysatoren ausgelöst, beispielsweise Dibenzoylperoxid, tert. Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, Di-tert.butylperoxid und deren Mischungen, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

Die Styrolpolymerisate können auch übliche Zusätze an anderen Stoffen enthalten, die den expandierbaren Produkten bestimmte Eigenschaften verleihen. Genannt seien beispielsweise Flammenschutzmittel auf Basis von organischen Brom- oder Chlorverbindungen, wie Trisdibrompropylphosphat, Hexabromcyclododecan, Tetrabrombisphenol-A-Derivate, bromierte Diphenylethane, Chlorparaffin, sowie Synergisten für Flammenschutzmittel, wie Dicumyl und hochzersetzliche organische Peroxide; ferner Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe, Schmiermittel, Füllstoffe und beim Vorschäumen antiverklebend wirkende Stoffe, wie Zinkstearat, Melaminformaldehydkondensate oder Kieselsäure, sowie Mittel zur Verkürzung der Entformzeit beim Ausschäumen, wie z.B. Glycerinester oder Hydroxycarbonsäureester. Die Zusatzstoffe können je nach der beabsichtigten Wirkung in den Teilchen homogen verteilt oder als Oberflächenbeschichtung vorliegen.

Geeignete Zusatzstoffe zur Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit sind Kohlenstoffpartikel, wie Ruß und Graphit. Geeignet sind alle üblichen Rußsorten, wobei Flammruß mit einer Partikelgröße von 80 bis 120 nm bevorzugt ist. Ruß wird vorzugsweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Besonders gut geeignet ist aber Graphit, wobei eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 200 µm, vorzugsweise von 1 bis 25 µm, und insbesondere von 2 bis 20 µm, ein Schüttgewicht von 100 bis 500 g/l und eine spezifische Oberfläche von 5 bis 20 m²/g bevorzugt sind. Es kann Naturgraphit oder gemahlener synthetischer Graphit eingesetzt werden. Die Graphitpartikel sind im Styrolpolymerisat in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% enthalten.

Entsprechend werden die Zusatzstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren zugegeben oder anschließend auf die erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Styrolpolymerisate aufgebracht.

Die Suspensionspolymerisation von Styrol ist an sich bekannt. Sie ist ausführlich beschrieben im Kunststoff-Handbuch, Band V, "Polystyrol", Carl Hanser-Verlag, 1969, Seiten 679 bis 688. Dabei wird im allgemeinen Styrol, ggf. zusammen mit den oben genannten Comonomeren, in Wasser suspendiert und in Gegenwart von organischen oder anorganischen Suspensionsstabilisatoren auspolymerisiert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden perlförmige expandierbare Styrolpolymerisate hergestellt durch Polymerisation von Styrol, ggf. zusammen mit bis zu 50 Gew.-% der obengenannten Comonomeren, in wässriger Suspension, wobei vor, während oder nach der Polymerisation die oben beschriebenen Treibmittel und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen zugesetzt werden.

Man kann die Polymerisation auch in Gegenwart eines üblichen Kettenüberträgers ausführen, der das Molekulargewicht regelt. Vorzugsweise wird tert.-Dodecylmercaptan oder DMS (dimeres α -Methylstyrol) verwendet. Der Regler wird im allgemeinen in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere, verwendet.

Zur Stabilisation der wässrigen Suspension wird bevorzugt ein Phosphat, besonders bevorzugt Magnesiumpyrophosphat oder Tricalciumphosphat verwendet.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt eine Mischung aus Magnesiumpyrophosphat, einem sekundären Alkali- oder Erdalkali-Alkylsulfonat und gegebenenfalls einem eine Doppelbindung tragenden Carboxylat als Suspensionsstabilisatorsystem verwendet. Das Carboxylat verbessert das Stabilisierungsvermögen und verhindert Belagbildung an den Kesselwänden. Darüber hinaus werden auch die Produkteigenschaften, wie Expandiervermögen und elektrostatische Aufladbarkeit, günstig beeinflusst.

Magnesiumpyrophosphat wird im allgemeinen in einer Konzentration zwischen 0,03 und 2,0, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,2 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase, eingesetzt.

Das Magnesiumpyrophosphat wird vorzugsweise unmittelbar vor der Polymerisation durch Vereinigung möglichst konzentrierter Lösungen von Pyrophosphat und Magnesiumionen hergestellt, wobei die zur Fällung von $Mg_2P_2O_7$ stöchiometrisch erforderliche Menge eines Magnesiumsalzes eingesetzt wird. Das Magnesiumsalz kann in fester Form oder in wässriger Lösung vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Magnesiumpyrophosphat durch Vereinigung wässriger Lösungen von Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) und Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) hergestellt. Das Magnesiumsalz wird in mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge, vorzugsweise in stöchiometrischer Menge, zugegeben. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist günstig, wenn kein Überschuss an Alkalipyrophosphat vorliegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Sulfonatgruppen enthaltende Emulgatoren, sogenannte Extender eingesetzt. Zu diesen Extendern gehören beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat, langkettige Alkylsulfonate, Vinylsulfonat, Diisobutyl-naphthalinsulfonat. Als Extender werden bevorzugt Alkalisalze der Dodecyl-

benzolsulfonsäure und/oder Alkalisalze eines Gemisches von C₁₂-C₁₇-Alkylsulfonsäuren eingesetzt. Ein besonders geeignetes Gemisch von C₁₂-C₁₇-Alkylsulfonaten besteht aus überwiegend sekundären Natriumalkylsulfonaten mit der mittleren Kettenlänge C₁₅. Ein derartiges Gemisch wird unter der Bezeichnung Mersolat® K 30 von der
5 Firma Bayer AG vertrieben. Die Extender erhöhen die Fähigkeit schwerlösliche anorganische Verbindungen, die Suspension zu stabilisieren.

Die Extender werden in der Regel in Mengen zwischen 0,5 und 15, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Magnesiumpyrophosphat, eingesetzt.

10 Durch Anpassung der Dosierzeiten des Extenders kann der gewünschte Perldurchmesser d' in weiten Bereichen gezielt eingestellt werden (beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 3 mm). Die Beeinflussung der Perlgrößenverteilung gelingt bevorzugt durch den Zusatz von Carbonat/Hydrogencarbonat.

15 Bevorzugt werden bei der Polymerisation 1 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, bezogen auf die Wasserphase, eines wasserlöslichen Carbonats und/oder Hydrogencarbonats zugesetzt. Wird das Carboxylat in Form von Säure, z.B. Acrylsäure eingesetzt, dann bildet diese mit Carbonationen eine äquivalente Menge Hydrogencarbonat.
20 Dies muss bei der nachstehenden quantitativen Betrachtung berücksichtigt werden. Es hat sich gezeigt, dass ein Molverhältnis Carbonat : Hydrogencarbonat-Ionen von 3 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 1 : 0 bis 1 : 2 in der Suspension optimal ist. Geeignete Carbonat- bzw. Hydrogencarbonate sind solche von Natrium, Kalium und Ammonium. Es ist günstig, die Carbonate bzw. Hydrogencarbonats im Verlauf der Polymerisation
25 bei einem Styrol-Umsatz von mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 20 % zuzusetzen. Setzt man das Carbonat gleich zu Beginn der Polymerisation zu, dann besteht die Gefahr, dass der Ansatz koaguliert.

30 Es hat sich gezeigt, dass es für die Stabilität der Suspension günstig ist, wenn bei Beginn der Suspensionspolymerisation eine Lösung von Polystyrol (bzw. einem entsprechenden Styrolcopolymerisat) in Styrol (bzw. der Mischung von Styrol mit Comonomeren) vorliegt. Bevorzugt geht man dabei von einer 0,5 bis 30, insbesondere 3 bis 20 gew.-%igen Lösung von Polystyrol in Styrol aus. Man kann dabei frisches Polystyrol in Monomeren auflösen, zweckmäßigerweise setzt man aber sogenannte Randfraktionen ein, die bei der Auftrennung des bei der Herstellung von expandierbarem Polystyrol anfallenden Perlspektrums als zu große oder zu kleine Perlen ausgesiebt werden.
35

Die erfindungsgemäß hergestellten treibmittelhaltigen Styrolpolymerisat-Teilchen haben im allgemeinen einen Durchmesser zwischen 0,2 und 4 mm. Sie können nach üblichen Methoden, z.B. mit Wasserdampf, zu Schaumstoffteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 2 cm und einer Schüttdichte zwischen 5 und 100 kg/m³ vorgeschäumt werden.
40

Die vorgeschäumten Teilchen können dann nach üblichen Verfahren zu Schaum-Formteilen mit einer Dichte von 5 bis 100 kg/m³ ausgeschäumt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren weist zahlreiche Vorteile auf. Die Teilchendurchmesser der expandierbaren perlformigen Styrolpolymerisate lassen sich gut und präzise steuern. Die treibmittelhaltigen expandierbaren Perlpolymerisate weisen niedrige Innenwassergehalte, ein hohes Expandiervermögen und gute und konstante Verarbeitungseigenschaften auf. Überdies ist die Neigung zur elektrostatischen Aufladung gering.
- 10

Es ist außerdem möglich, verschiedene organische Monomerphasen ohne neue Abstimmung des Stabilisatorsystems einzusetzen, z.B. für flammgeschützte und nicht-flammgeschützte Marken.

15

Nach Vollendung der Polymerisationszykluszeit wird der Kessel üblicherweise über den Doppelmantel auf eine Temperatur zwischen 60 und 30°C abgekühlt und über das Bodenventil und durch die nachgeschaltete Transferpumpe in den Suspensionstank transferiert.

20

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen

1. in der Erhöhung der möglichen Produktionsmenge (die Investition für die Maßnahme ist sehr gering, es gibt kein Verfahrenstechnisches Risiko);
2. in der Reduzierung der Schwankung der Teilchengrößenverteilung;
- 25 3. in der Reduzierung des benötigten Dampfes zur Aufheizung der Reaktoren.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktorzykluszeit durch parallele Dosierung von organischer und wässriger Phase, sowie vorgezogener Aufheizphase deutlich verkürzt werden. Der prozentuale Unterschied der Gesamtreaktorzykluszeit gibt direkt die prozentuale Erhöhung der Reaktor/Anlagenkapazität. Weitere Kapazitätserhöhungen sind durch Erhöhung des Phasenanteils und Reduzierung Polymerisationszykluszeit möglich.

30

Neben der Verkürzung der Reaktorzykluszeit wird die Schwankung der Teilchengrößenverteilung reduziert, da die Aufheizbedingungen gleichmäßig werden, somit die Reaktion im Anfangsbereich der Polymerisation gleichmäßiger abläuft und die Fixierung der Teilchengrößenverteilung in einem engeren Fenster stattfindet.

35

40

Beispiele:

Herstellung einer $Mg_2P_2O_7$ -Suspension:

- 5 Zur Herstellung einer $Mg_2P_2O_7$ -Suspension wurden für jedes der folgenden Beispiele vorab jeweils 1,20 kg $Na_4P_2O_7$ in 50 kg Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Unter Rühren wurde zu dieser Lösung eine Lösung aus 2,22 kg $MgSO_4 \times 7 H_2O$ in 8,00 kg Wasser gegeben und anschließend für 5 Minuten gerührt. Es entstand eine wässrige Suspension von Magnesiumpyrophosphat (MPP).

10

Beispiel 1:

- In einem druckfesten Rührkessel aus korrosionsfestem Edelstahl wurden unter Rühren 550 dm³ Wasser (Temperatur 80°C) und die $Mg_2P_2O_7$ -Suspension zugefügt. Mit einem
15 Zeitverzug von 2 Minuten wurde mit der Dosierung von 590 kg Styrol zusammen mit 2,99 kg Dicumylperoxid und 0,04 kg Lucidol® (75 %ig), 3,90 kg Hexabromocyclododekan, 3 ppm Armostat® 400 und 310 ppm Polyethylenwachs (bez. organische Phase) begonnen. Die Zugabe der organischen Phase endete 3 Minuten, nachdem die Dosierung der Wasserphase abgeschlossen war. Während der gesamten Befülldauer von
20 15 min wurde der Reaktor beheizt. Am Ende der Befüllung wurde eine Innentemperatur von 75°C gemessen.

- Der Rührkessel wurde verschlossen, ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt und in 0,65 h auf 105°C erhitzt. Danach wurde die Mischung in 5,5 h auf 135°C erhitzt. Anschließend rührte man die Mischung noch für weitere 0,5 h bei 135°C.

- Etwa 110 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,12 kg einer 40 %igen wässrigen Lösung von Mersolat® K30 hinzugefügt. 50 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,24 kg Natriumhydrogencarbonat und 0,15 kg
30 Natriumcarbonat der Suspension zugesetzt. 120 min später wurden 46,4 kg Pentan zugefügt. Nach 324 min wurden 0,98 kg Bittersalz zugegeben.

Vergleichsbeispiel 1

- 35 In einem druckfesten Rührkessel aus korrosionsfestem Edelstahl wurden 550 dm³ Wasser vorgelegt und unter Rühren die $Mg_2P_2O_7$ -Suspension zugefügt. Anschließend wurden 590 kg Styrol zusammen mit 2,99 kg Dicumylperoxid und 0,04 kg Lucidol® (75 %ig), 3,90 kg Hexabromocyclododekan, 3 ppm Armostat® 400 und 310 ppm Polyethylenwachs (bez. organische Phase) zugegeben. Die Gesamtdauer der Befüllung
40 betrug 30 min. Die Innentemperatur betrug 20°C.

Der Rührkessel wurde verschlossen, ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt und in 1,8 h auf 105°C erhitzt. Danach wurde die Mischung in 5,5 h auf 135°C erhitzt. Anschließend rührte man die Mischung noch für weitere 0,5 h bei 135°C.

- 5 Etwa 110 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,12 kg einer 40 %igen wässrigen Lösung von Mersolat® K30 hinzugefügt. 50 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,24 kg Natriumhydrogencarbonat und 0,15 kg Natriumcarbonat der Suspension zugesetzt. 120 min später wurden 46,4 kg Pentan zugefügt. Nach 324 min wurden 0,98 kg Bittersalz zugegeben.

10

Beispiel 2

- In einem druckfesten Rührkessel aus korrosionsfestem Edelstahl wurden unter Rühren 550 dm³ Wasser (Temperatur 80°C) und die Mg₂P₂O₇-Suspension zugefügt. Mit einem
15 Zeitverzug von 2 Minuten wurde mit der Dosierung von 590 kg Styrol zusammen mit 2,99 kg Dicumylperoxid und 0,04 kg Lucidol® (75 %ig), 3,90 kg Hexabromocyclododekan, 3 ppm Armostat® 400 und 310 ppm Polyethylenwachs (bez. organische Phase) begonnen. Die Zugabe der organischen Phase endete 3 Minuten, nachdem die Dosierung der Wasserphase abgeschlossen war. Während der gesamten Befülldauer von
20 15 min wurde der Reaktor beheizt. Am Ende der Befüllung wurde eine Innentemperatur von 75°C gemessen.

- Der Rührkessel wurde verschlossen, ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt und in 0,65 h auf 105°C erhitzt. Danach wurde die Mischung in 5,5 h auf 135°C erhitzt. An-
25 schließlich rührte man die Mischung noch für weitere 0,5 h bei 135°C.

- Etwa 110 min nach Erreichen einer Temperatur von 80 °C wurden 0,12 kg einer 40 %igen wässrigen Lösung von Mersolat® K30 hinzugefügt. 50 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,25 kg Natriumcarbonat der Suspension zuge-
30 setzt. 120 min später wurden 46,4 kg Pentan zugefügt. Nach 324 min wurden 0,98 kg Bittersalz zugegeben.

Vergleichsbeispiel 2

- 35 In einem druckfesten Rührkessel aus korrosionsfestem Edelstahl wurden 550 dm³ Wasser vorgelegt und unter Rühren die Mg₂P₂O₇-Suspension zugefügt. Anschließend wurden 590 kg Styrol zusammen mit 2,99 kg Dicumylperoxid und 0,04 kg Lucidol® (75 %ig), 3,90 kg Hexabromocyclododekan, 3 ppm Armostat® 400 und 310 ppm Polyethylenwachs (bez. organische Phase) zugegeben. Die Gesamtdauer der Befüllung
40 betrug 30 min. Die Innentemperatur betrug 20°C.

Der Rührkessel wurde verschlossen, ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt und in 1,8 h auf 105°C erhitzt. Danach wurde die Mischung in 5,5 h auf 135°C erhitzt. Anschließend rührte man die Mischung noch für weitere 0,5 h bei 135°C.

- 5 Etwa 110 min nach Erreichen einer Temperatur von 80 °C wurden 0,12 kg einer 40 %igen wässrigen Lösung von Mersolat® K30 hinzugefügt. 50 min nach Erreichen einer Temperatur von 80°C wurden 0,25 kg Natriumcarbonat der Suspension zugesetzt. 120 min später wurden 46,4 kg Pentan zugefügt. Nach 324 min wurden 0,98 kg Bittersalz zugegeben.

10

Nach dem Abkühlen wurde dann das erhaltene Perlpolymerisat jeweils von der wässrigen Phase getrennt, gewaschen, oberflächengetrocknet und mit 0,1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der unbeschichteten EPS-Perlen) Mersolat® K30 beschichtet. Der mittlere Perldurchmesser d' wurde nach Rosin-Rammler-Sperling-Bennett gemäß

15 DIN 66 145 bestimmt.

Die Versuche und Vergleichsversuche wurden jeweils 5 mal durchgeführt und die Abweichungen vom mittleren Perldurchmesser d' (Standardabweichung) bestimmt. Die Zykluszeit von Beginn des Befüllens des Reaktors bis zum Beginn des Kühlens wurde

20 bestimmt.

Beispiel	Mittlerer Perldurchmesser d' [mm]	Standardabweichung	Zeit von Beginn Füllen bis Beginn Kühlen [h]
1	1,11	0,07	6,9
Vergleich 1	1,09	1,0	8,3
2	1,13	0.08	6,9
Vergleich 2	1,12	1.1	8,3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in einem Rührkessel in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels, dadurch gekennzeichnet, dass die Styrolhaltige organische Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten gleichzeitig mit der wässrigen Phase in den Rührkessel dosiert wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung der organischen Phase 1 bis 5 Minuten nach Beginn der Dosierung der wässrigen Phase beginnt und 1 bis 5 Minuten nach Beendigung der Dosierung der wässrigen Phase andauert.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktorinhalt bis zur Beendigung der Dosierung beider Phasen auf eine Innentemperatur im Bereich von 40 bis 100°C gebracht wird.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase vor der Dosierung in den Reaktor auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C gebracht wird.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase Magnesiumpyrophosphat, Tricalciumphosphat und/oder Magnesiumsulfat enthält.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Phase Styrol und organische Peroxide enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis der organischen Phase zur wässrigen Phase 2:1 bis 1:2 beträgt.
30
8. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in wässriger Suspension in einem Rührkessel in Gegenwart eines flüchtigen Treibmittels, umfassend die Stufen
35
 - a) Dosierung der wässrigen Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten;
 - b) Dosierung der organischen Phase über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, wobei die Dosierung 1 bis 20 Minuten nach Beginn der Dosierung der wässrigen Phase begonnen wird und 1 bis 20 Minuten nach Beendigung der Dosierung der wässrigen Phase andauert;
40

- 5
- c) Aufheizen des Reaktorinhalts bis zur Beendigung der Dosierung beider Phasen (Stufe a) und b)) auf eine Innentemperatur im Bereich von 40 bis 100°C;
 - d) anschließend Aufheizen des Reaktorinhalts innerhalb von 1 bis 4 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von 120 bis 140 °C unter Dosierung eines flüchtigen Treibmittels;
 - e) Halten des Reaktorinhaltes bei 120°C bis 140°C für weitere 1 bis 4 Stunden;
 - f) Kühlen des Reaktorinhaltes.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055306

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/18 C08F12/08 C08J9/20 C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08 085706 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 2 April 1996 (1996-04-02) abstract das ganze Dokument -----	1-8
A	DE 198 16 469 C1 (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH [DE]) 9 December 1999 (1999-12-09) example 1 -----	1-8
A	EP 1 057 838 A2 (NOVA CHEM INT SA [CH]) 6 December 2000 (2000-12-06) example 1 -----	1-8
A	EP 0 304 582 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 1 March 1989 (1989-03-01) cited in the application example 1.1 -----	1-8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2007

Date of mailing of the international search report

16/08/2007

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebe, Lars

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/055306

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 476 256 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 25 March 1992 (1992-03-25) example 1 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055306

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8085706	A	02-04-1996 JP 2779775 B2	23-07-1998
DE 19816469	C1	09-12-1999 NONE	
EP 1057838	A2	06-12-2000 NONE	
EP 0304582	A1	01-03-1989 DE 3728044 A1 FI 883845 A JP 1070508 A JP 2585386 B2 US 5086079 A	02-03-1989 23-02-1989 16-03-1989 26-02-1997 04-02-1992
EP 0476256	A1	25-03-1992 BR 9103948 A CA 2051324 A1 CN 1059912 A DE 4029298 A1 ES 2073075 T3 FI 914278 A JP 4279607 A MX 174341 B NO 913632 A US 5189069 A	26-05-1992 16-03-1992 01-04-1992 19-03-1992 01-08-1995 16-03-1992 05-10-1992 09-05-1994 16-03-1992 23-02-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/055306

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/18 C08F12/08 C08J9/20 C08J9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08J C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 08 085706 A (TOMOEGAWA PAPER CO LTD) 2. April 1996 (1996-04-02) Zusammenfassung das ganze Dokument -----	1-8
A	DE 198 16 469 C1 (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH [DE]) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Beispiel 1 -----	1-8
A	EP 1 057 838 A2 (NOVA CHEM INT SA [CH]) 6. Dezember 2000 (2000-12-06) Beispiel 1 -----	1-8
A	EP 0 304 582 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 1. März 1989 (1989-03-01) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1.1 -----	1-8
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. August 2007	16/08/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Friebe, Lars
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/055306

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 476 256 A1 (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 25. März 1992 (1992-03-25) Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/055306

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 8085706	A	02-04-1996	JP 2779775 B2 23-07-1998
DE 19816469	C1	09-12-1999	KEINE
EP 1057838	A2	06-12-2000	KEINE
EP 0304582	A1	01-03-1989	DE 3728044 A1 02-03-1989 FI 883845 A 23-02-1989 JP 1070508 A 16-03-1989 JP 2585386 B2 26-02-1997 US 5086079 A 04-02-1992
EP 0476256	A1	25-03-1992	BR 9103948 A 26-05-1992 CA 2051324 A1 16-03-1992 CN 1059912 A 01-04-1992 DE 4029298 A1 19-03-1992 ES 2073075 T3 01-08-1995 FI 914278 A 16-03-1992 JP 4279607 A 05-10-1992 MX 174341 B 09-05-1994 NO 913632 A 16-03-1992 US 5189069 A 23-02-1993