

(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

26. November 2015 (26.11.2015)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/177347 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 5/372 (2006.01) C08K 5/5357 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/061405

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Mai 2015 (22.05.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14169449.7 22. Mai 2014 (22.05.2014) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: FUCHS, Sabine; August-Bebel-Strasse 173, 33602 Bielefeld (DE). KEPPELER, Uwe; Weinbietstr.13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE). ALBERT, Tim; Brüsseler Str. 35, 53332 Bornheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT MIXTURES FOR POLYOLEFIN FOAMS

(54) Bezeichnung : HALOGENFREIE FLAMMSCHUTZMISCHUNGEN FÜR POLYOLEFINSCHAUMSTOFFE

(57) Abstract: Molded mass containing a) 65 to 99.5 wt.-% of at least one polyolefin P, b) 0 to 10 wt.-% of at least one organic phosphorus compound as a flame retardant FR, c) 0.5 to 15 wt.-% of at least one sulfur-containing flame retardant synergist S, d) 0 to 10 wt.-% of one or more additives A, wherein the sum of the components a) to d) is 100 wt.-% and the proportion of the flame retardant synergist S is more than 5 wt.-% when the proportion of the flame retardant FR is less than 1 wt.-%. The invention also relates to the use thereof for producing molded parts, films or foams.

(57) Zusammenfassung: Formmasse, enthaltend a) 65 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Polyolefin P, b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel FR, c) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flammschutzsynergisten S, d) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrerer Additive A, wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergeben und der Anteil des Flammschutzsynergisten S mehr als 5 Gew.-% beträgt, wenn der Anteil des Flammschutzmittels FR weniger als 1 Gew.-% beträgt, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Schaumstoffen..



WO 2015/177347 A1

Halogenfreie Flammenschutzmischungen für Polyolefinschaumstoffe

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Formmasse, enthaltend
- a) 65 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Polyolefin P,
 - b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer organischen Phosphorverbindung als Flamm-
10 schutzmittel FR,
 - c) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flamm-
schutzsynergisten S,
 - d) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrerer Additive A,
- wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergeben und der Anteil des Flamm-
schutzsynergisten S mehr als 5 Gew.-% beträgt, wenn der Anteil des Flamm-
schutzmittel FR weniger als 1 Gew.-% beträgt, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, Folien
und Schaumstoffen.
- 15 Expandierte Polyolefin-Schaumstoffpartikel sind das Ausgangsmaterial für eine Vielzahl von
Produkten in den Bereichen Automotive, Verpackungen, technische Teile, Sport & Freizeit etc.
Bei diesen Anwendungen kommen insbesondere die besonderen Eigenschaften solcher
Schaumstoffpartikel bzw. der daraus hergestellten Schaumstoffformteile wie gutes Rückstell-
20 vermögen nach statischer oder dynamischer Beanspruchung und weitgehend unveränderliche
Energieabsorption nach mehrfacher Stoßbelastung zum tragen, die andere Partikelschaumstof-
fen wie z.B. expandiertem Polystyrol (EPS) nicht gleichermaßen besitzen.
- Insbesondere für den Einsatz in Bau (technische Teile) und Transport (Automotive) müssen die
25 Polyolefinschaumstoffe zusätzlich deutlich flammhemmende Eigenschaften aufweisen. Zur
flammhemmenden Ausrüstung der Polyolefin-Schaumstoffpartikel kommen hier u. a. haloge-
nierte Flammenschutzmittel, häufig in Kombination mit Antimontrioxid als Synergist, zum Einsatz
(z. B.: JP-A-7-309967 oder JP-A-10-147661).
- 30 US 5,393,812 und EP 1 239 005 A1 beschreiben Polyolefinzusammensetzungen, die ein bro-
miertes Phosphat, z. B Tris(tribromoneopentyl)phosphat oder Phosphonatester als Flamm-
schutzmittel und sterisch gehinderte Amine als Lichtstabilisatoren enthalten.
- Durch die häufig nötigen hohen Einsatzmengen und zum Teil starken Weichmachereigenschaf-
35 ten der halogenierten Flammenschutzmittel sind die resultierenden Schaumstoffe häufig stark in
Ihren mechanischen und Verarbeitungs-Eigenschaften beeinträchtigt.
- Es ist bekannt, Triazine oder sterisch gehinderte Amine zur thermischen Stabilisierung in Po-
lyolefinzusammensetzungen (EP 0 889 085 A2), zur Verringerung der Schwankungen der Zell-
40 durchmesser (EP 1 441 002 A1) oder als Flammschutzmittelkomponente (EP1 452 559 und EP
1 454 947) in Polyolefinschaumstoffen einzusetzen.

Der Einsatz von höheren Mengen an sterisch gehinderten Aminen kann im Brandfalle zu einem brennenden Abtropfen der Polymerschmelze führen, was zur Folge hat, dass wichtige Brandtests (z. B. B2 nach DIN 4102, UL94 HF-1) nicht bestanden werden.

- 5 In der EP 2 420 533 A1 ist die Verwendung von sterisch gehinderten Aminethern allein und in Kombination mit kondensierten organischen Phosphorsäureestern zum Einsatz als Flamm-
schutzsystem in prä-expandierten Polyolefin-Partikeln und Polyolefinschaumstoffen beschrie-
ben. Die in den Beispielen verwendeten hohen Anteile an sterisch gehinderten Aminethern füh-
ren in der Regel zu verschlechterten Produkt- oder Verarbeitungseigenschaften.

10

Die WO2010/026230 A1 beschreibt synergistische Flammenschutzmittelgemische aus zwei oder mehreren Phosphonatverbindungen oder Phosphonsäurederivaten und sterisch gehinderten Aminen für Polymere, insbesondere Polyethylenfolien, zur Verhinderung des Abtropfens im Brandfalle.

15

Die Verwendung von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln und Schwefel bzw. Schwefelverbindungen als Flammschutzsynergisten in Styrolpolymerschaumstoffen sind beispielsweise bekannt aus WO2011/121001, WO 2011/083009, WO 2012/089667 und WO2013/135701).

- 20 Flammenschutzmitteln dienen primär dazu, brandschutztechnische Anforderungen im Bau und Verkehrswesen sowie im Elektro-/Elektronik-Sektor zu erfüllen. Dabei soll deren Zugabe die restlichen Eigenschaften eines Materials (z.B. Verarbeitung, Mechanik, Migration von Stoffen, Recycling, Umweltverträglichkeit) möglichst nicht nachteilig verändern. Dies kann umso leichter erreicht werden, umso geringer der verwendete Gehalt an Flammenschutzmitteln ist.

25

Normalerweise sind Flammschutzsysteme daher für thermoplastische Polymere sehr spezifisch für den jeweiligen Kunststoff und müssen bzgl. Thermostabilität, Kompatibilität, Verarbeitbarkeit und Interaktion mit der Polymermatrix sehr gezielt für diesen ausgesucht und in ihrer Zusammensetzung und Einsatzmenge optimiert werden. Polystyrol und Polypropylen unterscheiden sich hierbei beispielsweise nicht nur durch ihre chemische Struktur, sondern insbesondere auch durch die Teilkristallinität des Polypropylen, die ein im Vergleich zu Polystyrol sehr unterschiedliches physiko-chemisches Verhalten verursacht. Zudem wird für Polypropylen im Vergleich zu Polystyrol beim Einsatz von Flammenschutzmitteln, die für beide Polymere geeignet sind, für die gleiche Brandklassifizierung stets eine deutlich höhere Flammschutzmenge benötigt.

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine halogenfreie Formmasse für Polyolefinschaumstoffe bereitzustellen, die in geringen Mengen einen ausreichenden Flammenschutz gewährleistet, im Brandfalle selbstverlöschend sind und insbesondere die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich verändert.

40

Die Aufgabe wurde durch die oben genannte Formmasse gelöst.
Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Formmasse

- a) 77 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyolefin P,
b) 1 bis 5 Gew.-% mindestens einer organischen Phosphorverbindung als Flammschutzmittel FR,
c) 1 bis 8 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flammschutzsynergisten S,
5 d) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrerer Additive A,
wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergeben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Schwefel enthaltenden Flammschutzsynergist S, insbesondere zusammen mit mindestens einer organischen Phosphorverbindung als
10 Flammschutzmittel FR, auch in Polyolefinschaumstoffen eine signifikant flammhemmende Wirkung entfaltet.

In höheren Anteilen, insbesondere wenn der Anteil des Flammschutzsynergisten S in der Formmasse mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 15 Gew.-% beträgt, kann der Flammschutz bereits bei einem Anteil an organischer Phosphorverbindung von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0 Gew.-% ausreichend sein.
15

Als Polyolefin P eignen sich beispielsweise

- a) Homopolypropylen,
20
b) Randomcopolymere des Propylens mit 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 12 Gew.-%, eines Comonomeren. Bevorzugte Comonomere sind Ethylen, Styrol, Diene wie Butadien oder ein C4-10- α -Olefin oder deren Mischungen. Besonders bevorzugte Randomcopolymere sind Copolymere von Propylen mit 0,5 bis 6 Gew.-% Ethylen oder mit 0,5 bis
25 15 Gew.-% 1-Buten, oder ein Terpolymer aus Propylen, 0,5 bis 6 Gew.-% Ethylen und 0,5 bis 6 Gew.-% 1-Buten, oder Copolymere aus Ethylen, Propylen und einem Dien,
c) Mischungen der unter a) oder b) genannten Polymere mit 0,1 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% eines Polyolefin-Elastomeren, z.B. eines Ethylen-Propylen-
30 Blockcopolymeren mit 30 bis 70 Gew.-% Propylen,
d) Polyethylene, beispielsweise LD (low density), LLD (linear low density), MD (medium density) oder HD (high density), HMW (high molecular weight) oder UHMW (ultra high molecular weight), oder
35
e) Mischungen der unter a) bis d) genannten Polymere, wobei gegebenenfalls Phasenvermittler mit verwendet werden, um die Phasenanbindung der in manchen Fällen unverträglichen Polymere zu verbessern.
- 40 Erfindungsgemäß einsetzbare Polyolefine P sind beispielsweise in EP 1 514 896 B1 genannt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das wenigstens eine Polyolefin P ein Propylen-Ethylen-Random-Copolymer, wobei der Gehalt an Ethylen besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Copolymer, beträgt.

Geeignet sind sowohl mit Ziegler- als auch mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Polyolefine.

Der Kristallitschmelzpunkt (DSC-Maximum) der erfindungsgemäß einsetzbaren Polyolefine liegt im Allgemeinen zwischen 90 und 170 °C. Ihre Schmelzwärme, bestimmt nach der DSC-Methode, liegt vorzugsweise zwischen 20 und 300 J/g, der Schmelzindex MFI (230 °C, 2,16 kp für Propylenpolymerisate und 190 °C, 2,16 kp für Ethylenpolymerisate) nach DIN 53 735 liegt vorzugsweise bei 0,1 bis 100 g/10 min.

- 10 Die Polyolefine können mit bis zu 50 Gew.-% eines andersartigen Thermoplasten mit einer Glasübergangstemperatur (DSC-Wendepunkt) unterhalb von 180 °C abgemischt sein.

- 15 Es hat sich gezeigt, dass die Erfindung bevorzugt ohne Zumischen eines artfremden Thermoplasts durchgeführt wird. Dies ist insofern bevorzugt, als durch einen Fremdthermoplasten die Recyclierbarkeit des Polyolefins bzw. des daraus hergestellten Schaumstoffs leidet. Kautschukartige Ethylen-/Propylen-Copolymerisate, die zur Elastifizierung zugesetzt werden können, sind in diesem Sinne nicht artfremd.

- 20 Bevorzugt werden Polyolefine P, welche als Homo- oder Copolymere aus den Monomeren Ethylen, Propylen, Buten-1 oder Isobuten aufgebaut sind, sowie Polyolefinderivate und -copolymerisate. Geeignete Polyolefine sind, Polypropylen-Homopolymerisate (PP) Polyethylen-Homopolymere, wie PE-LD (low density), PE-LLD (linear low density), PE-MD (medium density), PE-HD (high density), PE-HMW (high molecular weight), PE-UHMW (ultra high molecular weight), Polyethylen-copolymere, wie PE-ULD (Ultraleichtes Polyethylen), EVA (Ethylen Vinylacetat-Copolymer), EVAL (Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer), Ethylen-Acryl-Copolymerisate oder Polypropylen-Copolymerisate aus Propylen und den Copolymeren Ethylen, Buten-1 und höhere α -Olefine. Besonders bevorzugt werden Propylen-Ethylen-Random-Copolymere verwendet.

- 30 Als Komponente b) kann die Formmasse 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 5 Gew.-% mindestens eine organischen Phosphorverbindung als Flammenschutzmittel FR enthalten. Die erfindungsgemäß als Flammenschutzmittel FR eingesetzten organischen Phosphorverbindungen enthalten keine Schwefelatome. Verbindungen, die Schwefel und Phosphor enthalten werden im Sinne der Erfindung als Flammschutzsynergisten S betrachtet.
- 35 Geeignete organische Phosphorverbindungen sind beispielsweise Phosphate, Phosphonate, Phosphinate, Phosphinoxide, Phosphine oder Phosphite. Geeignete Phosphate sind beispielsweise Resorcin-bis(diphenylphosphat) (FYROLFLEX® RDP), Bisphenol-A-bis(diphenylphosphat) (FYROLFLEX® BDP), Hydrochinon-bis(diphenylphosphat), Triphenylphosphate, Hydroxyalkylester auf Basis von Phosphorsäure, Ammonium polyphosphate (APP),
- 40 Resorcin-bis(diphenylphosphat) als Oligomer (RDP), Phosphazene basierte Verbindungen, Ethylenediamine diphosphat (EDAP). Geeignete Phosphonate sind beispielsweise Alkylester der Methanphosphonsäure, Methanphosphonsäure-monomethylester-Aluminiumsalz, Diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-aminomethylphosphonate, Melaminphenylphosphonat. Ein geeignetes

Phosphinat ist beispielsweise Melaminphenylphosphinat. Geeignete Phosphite sind beispielsweise Aluminiumphosphit mit und ohne Kristallwasser, Metallsalze der Hypophosphorigen Säure, insbesondere Aluminiumhypophosphit, und Melaminsalze von organischen Phosphor-basierten Säuren unterschiedlicher Oxidationsstufe. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Formmasse als Flammenschutzmittels FR ein organisches Phoshat, Phosphonat, Phosphinat, Phosphinoxid, Phosphin oder Phosphit.

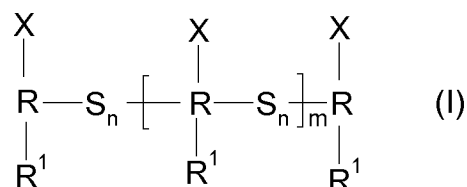
Besonders bevorzugt wird als Flammenschutzmittel FR ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt oder, falls das Flammenschutzmittel FR nicht unzersetzt schmilzt, mit einem Zersetzungspunkt von mindestens 150°C, besonders bevorzugt von mindestens 200°C. Solche Flammenschutzmittel FR werden z.B. von der Firma Thor GmbH unter der Handelsbezeichnung Aflammit® PCO vertrieben. Geeignete Typen sind beispielsweise das PCO 900, das PCO 800 oder das PCO 700. Der Schmelzpunkt kann mit den üblichen Methoden, beispielsweise in einer Apparatur nach Thiele, nach DAB, nach Linström, Kofler oder Tolotti mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Im praktischen Laborbetrieb finden meist automatische Schmelzpunktmessgeräte Verwendung. Besonders bevorzugt werden die Schmelz- oder Zersetzungspunkte durch Thermographimetrie (TG) oder Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt.

Als Komponente c) enthält die Formmasse 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1,5 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flamm-schutzsynergisten S, wenn der Anteil des Flammenschutzmittel FR mindestens 1 Gew.-% beträgt. Als Schwefel enthaltender Flammenschutzsynergist S eignen sich elementar Schwefel oder organische Schwefelverbindungen.

Der elementare Schwefel kann auch in Form von Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die unter den Verfahrensbedingungen zu elementarem Schwefel zersetzt werden. Weiterhin ist es möglich, elementaren Schwefel in verkapselter Form einzusetzen. Als Materialien zum Verkapseln eignen sich zum Beispiel Melaminharze und Harnstoff-Formaldehyd-Harze.

Der Flammenschutzsynergist ist bevorzugt weitgehend homogen in der Formmasse verteilt, was beispielsweise durch Zumischung bei der Extrusion oder durch statische oder dynamische Mischer (z. B. Kneten) erreicht werden kann.

Geeignete Schwefelverbindung sind weiterhin solche der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- R ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C₆-C₁₂-Aryl, eine 5-10 gliedrige Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkynyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl;
- 5 X ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, OR², SR², NR²R³, COOR², CONR², SO₂R², F, Cl, Br, R, H, oder eine Gruppe -Y¹-P(Y²)_p R'R'';
- Y¹ ist O, S oder NR''';
- Y² ist O oder S;
- p ist 0 oder 1;
- 10 R', R'' sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkynyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl-C₁-C₁₈-Alkyl, eine Heteroarylgruppe oder Heteroaryloxygruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C₁-C₁₈)-Alkyl, O-(C₂-C₁₈)-Alkenyl, O-(C₂-C₁₈)-Alkynyl, O-(C₆-C₁₂)-Aryl, O-(C₃-C₁₀)-Cycloalkyl oder (C₆-C₁₂)-Aryl-(C₁-C₁₈)-Alkyl-O;
- 15 R''' ist H, C₁-C₁₈-Alkyl oder (P(Y²)_pR'R'');
- R¹ ist gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkynyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl-C₁-C₁₈-Alkyl, eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält, O-(C₁-C₁₈)-Alkyl, O-(C₂-C₁₈)-Alkenyl, O-(C₂-C₁₈)-Alkynyl, O-(C₆-C₁₂)-Aryl, O-(C₃-C₁₀)-Cycloalkyl, (C₆-C₁₂)-Aryl-(C₁-C₁₈)-Alkyl-O, S-(C₁-C₁₈)-Alkyl, S-(C₁-C₁₈)-Alkenyl, S-(C₂-C₁₈)-Alkynyl, S-(C₆-C₁₂)-Aryl, S-(C₃-C₁₀)-Cycloalkyl, (C₆-C₁₂)-Aryl-(C₁-C₁₈)-Alkyl-S, OH, F, Cl, Br oder H;
- 20 R², R³ sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₂-C₁₈-Alkynyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl-C₁-C₁₈-Alkyl oder eine Heteroarylgruppe, die ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthält;
- 25 n ist eine ganze Zahl von 1 bis 8 und
- m ist eine Zahl von 0 bis 1000;

30 Bevorzugt ist der Flammenschutzsynergist S ausgewählt ist aus elementarem Schwefel oder einem organischen Disulfid. Als Disulfide kommen dimere, oligomere oder polymere Disulfide in Frage.

35 Besonders bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

- R ist Phenyl, bei dem die Gruppen X und R¹ in para-Stellung stehen.
- X ist bevorzugt OH oder eine Gruppe O-P(O)(O-Phenyl)₂.
- R¹ ist bevorzugt t-C₄H₉ oder t-C₅H₁₁.
- n ist bevorzugt 2.
- 40 m ist bevorzugt eine Zahl von 3 bis 100.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) bei denen alle Symbole und Indizes die besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Der Schwefelgehalt der Schwefelverbindungen (I) beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew. %, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew. %, ganz besonders bevorzugt 12 bis 40 Gew. %, bezogen auf die Schwefelverbindung (I). Das Molekulargewicht der Schwefelverbindungen (I) beträgt vorzugsweise mindestens 200 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 500 g/mol.

5

Ganz besonders bevorzugt sind 2-Aminophenyldisulfid, Poly-(*tert.*-Butylphenoldisulfid), Poly-(*tert.*-Amylphenoldisulfid) und mit Diphenylphosphatgruppen phosphatiertes Poly-(*tert.*-Butylphenoldisulfid).

- 10 Poly-(*tert.*-Butylphenoldisulfid) und Poly-(*tert.*-Amylphenoldisulfid) sind von der Firma MLPC/Arkema, Frankreich, kommerziell erhältlich. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise in der US 3,968,062 beschrieben.

- 15 Das Gewichtsverhältnis von Flammschutzmittel FR zu Synergist S liegt in der erfindungsgemäßen Formmasse bevorzugt im Bereich von 1:10 bis 10:1 und besonders bevorzugt im Bereich 2:10 bis 10:2. Das Optimum der Gewichtsverhältnisse kann jedoch für die einzelnen Kombinationen von Flammschutzmittel FR und Synergist S unterschiedlich sein und liegt üblicherweise in einem noch engeren Bereich.

- 20 Als weitere Additive A kommen übliche Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Stabilisatoren, Wachse, Füllstoffe, Pigmente und Farbstoffe, halogenierte Flammschutzmittel, UV- und Wärmestabilisatoren, Ruß- bzw. Graphit, Verarbeitungshilfsmittel in üblichen Mengen in Betracht (z. B.: Plastics Additives Handbook, Ed. by H. Zweifel, 5th Ed., Hanser Publ., Munich 2001, pp. 681-698). Geeignete Additive sind dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in EP 1 514
25 896 A1 genannt. Die erfindungsgemäße Formmasse enthält vorzugsweise 0,001 bis 10,0 %, besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 %, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,06 %, beispielsweise 0,04 bis 0,06 %, bezogen auf das Granulat, wenigstens eines Nukleierungsmittels. Geeignet sind z. B. Talkum, Paraffine und/oder Wachse sowie Ruß, Graphit und pyrogene Kieselsäuren, ferner natürliche oder synthetische Zeolithe und, gegebenenfalls modifizierte, Bentonite, beson-
30 ders bevorzugt Talkum. Sie bewirken, dass ein feinzelliger Schaumstoff entsteht, in manchen Fällen ermöglichen sie überhaupt erst das Schäumen. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Formmasse 0,1 bis 5 Gew.-% Ruß und/oder Graphit als Additiv A.

- Geeignete halogenierte Flammschutzmittel sind beispielsweise organische Bromverbindung,
35 wie Decabromodiphenyl oxid, Tris(tribromneopentyl)phosphat (FR-370), Tris(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrabromphthalsäure, Bis(2,3-dibrompropylether) von Tetrabromobisphenol-A (FR-720), bromierte Epoxidharze, 1,2-Ethylen-bis(tetrabromphthalimid) (BT-93), 1,2-Bis(tribromphenoxy)ethan, Decabromodiphenylethan (FR-1410), Tetrabrom-bisphenol A, 1,2-Ethylen bis-(dibromnorboman-dicarboximid), Tris-(2,3-dibromopropyl)-isocyanurate,
40 Tris(tribromphenoxy)triazin (FR-245), Melamin hydrobromid, Bromiertes Polystyrol (Saytex® 7010, FR-803P), bromierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere (Emerald® 3000) oder Poly-(pentabrombenzyl-acrylate) (FR-1025). Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Formmasse jedoch keine oder nur geringe Mengen an halogenierten Flammschutzmitteln.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann nach bekannten Verfahren hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt oder als Konzentrat der Formmasse zugesetzt und danach die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel zwischen 180 bis 320°C. Geeignete Extruder sind beispielsweise beschrieben in: Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

Die Einarbeitung der Flammschutzmittel FR, Synergisten S und Additive A in die Polyolefine P erfolgt bevorzugt durch Zugabe zu einer Polymerschmelze und Mischen in einem Extruder. Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Flammschutzkomponenten mit einem Polymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat kann anschließend als gut dosierbares Konzentrat (Masterbatch) verwendet werden

Die erfindungsgemäße Formmasse zeichnet sich durch eine gute Flammwidrigkeit aus und eignet sich zur Herstellung von Fasern, Formteilen, Folien oder Schaumstoffen.

Bevorzugt weisen die Folien und mehrlagigen Folienkörper aus der erfindungsgemäßen Formmasse Schichtdicken im Bereich von 1 bis 250 µm, insbesondere im Bereich von 50 bis 150 µm auf.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmasse erfolgt nach den üblichen dem Fachmann bekannten Verfahren, vorzugsweise durch Extrusion.

Die Herstellung der Polymerfilme mit Dicken unter 150 µm kann ebenfalls nach dem üblichen dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, entweder durch Extrusion direkt in einem Schritt nach der Compoundierung oder in einem zweiten Schritt nach der Herstellung des Compounds als Granulat (z.B. Blasformen, Kalandrieren, Pressen oder Gießen).

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Formmasse zur Herstellung von Fasern, Folien oder Schaumstoffen sowie Schaumstoffen mit Zellwänden oder Zellstegen aus der oben beschriebenen Formmasse.

Expandierte Schaumstoffpartikel können beispielsweise durch Imprägnierung von Granulaten mit einem Treibmittel in wässriger Suspension in einem Druckkessel und anschließendem Entspannen erhalten werden. Bevorzugt beträgt die Schüttdichte auf diese Weise erhältlichen, expandierten Partikel 10 bis 300 kg/m³. Die Schaumstoffpartikel können anschließend in einer Form zu Schaumstoffformteilen verschweißt werden.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschaumstoffpartikeln, umfasst die Schritte:

- (a) Bereitstellen von Granulaten aus der erfindungsgemäßen Formmasse,
 - (b) Herstellung einer vorzugsweise wässrigen Suspension aus den Granulaten aus Stufe (a),
 - 5 (c) Imprägnieren der Granulate mit mindestens einem flüchtigen Treibmittel in einem Kessel unter Druck,
 - (d) Entspannen der in Stufe (c) imprägnierten Granulate und Isolieren der Polyolefinschaumstoffpartikel.
- 10 Die einzelnen Schritte (a) bis (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden detailliert beschrieben.

Schritt (a)

- 15 In Schritt (a) werden Granulate aus der erfindungsgemäßen Formmasse bereitgestellt. Hierzu kann die Formmasse, wie oben beschrieben hergestellt und granuliert werden. Durch Stranggranulation können zylinderförmige Granulate, durch Unterwasserdruckgranulierung (UWG) nahezu kugelförmige Granulate erhalten werden. Die kompakten, ungeschäumten Granulate werden in der Regel als Minigranulate bezeichnet und in den nachfolgenden Stufen imprägniert
- 20 und zu Polyolefinschaumstoffpartikeln entspannt.

- Dieses Polyolefingranulat weist vorzugsweise mittlere Durchmesser von 0,2 bis 10 mm, insbesondere von 0,5 bis 5 mm auf. Dieses bevorzugt zylinderförmige oder runde Granulat kann durch alle dem Fachmann bekannte Verfahren hergestellt werden, insbesondere durch Extrudieren des Polyolefins, gegebenenfalls zusammen mit dem zuzumischenden Thermoplasten und weiteren Zusatzstoffen, Auspressen aus dem Extruder, gegebenenfalls Abkühlen und Granulieren. Ein solches bevorzugt in Schritt (a) bereitgestellte Granulat wird auch „Minigranulat“ genannt. Die einzelnen Partikel eines solchen Granulates haben im Allgemeinen ein Gewicht von 0,5 bis 10 mg/Partikel, bevorzugt 0,6 bis 1,4 mg/Partikel. Ein bevorzugtes Verfahren zur
- 25 Herstellung dieses Granulates ist beispielsweise in EP 1 182 225 B1 beschrieben.
- 30

Schritt (b):

- Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Herstellen einer Suspension enthaltend das Granulat aus der erfindungsgemäßen Formmasse in einem Suspendiermedium.
- 35

- Das Granulat wird in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem geeigneten Suspendiermedium suspendiert. Im Allgemeinen sind alle dem Fachmann als geeignet bekannten Suspendiermedien verwendbar, bei denen gewährleistet ist, dass sich das eingesetzte Granulat darin nicht löst. Erfindungsgemäß besonders geeignete Suspendiermedien sind beispielsweise
- 40 Wasser, polare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanole wie iso-Propanol, Glycerin, Ethylenglycol, oder Ketone, wie Aceton, oder Mischungen davon. Bevorzugt wird in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Suspendiermedium

eine Mischung von Wasser und Ethanol, beispielsweise 70 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 30 Gew.-% Ethanol, oder Wasser, besonders bevorzugt Wasser, verwendet.

- Die Menge an Suspendiermedium, besonders bevorzugt Wasser, in der Suspension wird im Allgemeinen so gewählt, dass das Phasenverhältnis von in Schritt (b) eingesetztem Granulat zu Suspendiermedium $> 0,2$, bevorzugt $> 0,35$, beträgt. Das Phasenverhältnis von in Schritt (b) eingesetztem Granulat zu Suspendiermedium beträgt im Allgemeinen $< 0,90$, bevorzugt $< 0,80$, besonders bevorzugt $< 0,70$.
- 10 Das Phasenverhältnis betrifft das Verhältnis von Granulat, gemessen in Kilogramm, zu Suspendiermedium, welches bevorzugt Wasser ist, ebenfalls in Kilogramm. Dem Fachmann ist bekannt, wie das erfindungsgemäße Verhältnis eingestellt werden kann, beispielsweise beträgt bei 500 kg Granulat in 1000 kg Wasser das Phasenverhältnis Granulat zu Wasser 0,5.
- 15 Die Menge an Granulat enthaltend mindestens ein Polyolefin, welches in die Suspension gemäß Schritt (b) eingebracht wird, ergibt sich aus dem oben beschriebenen Phasenverhältnis von Granulat zu Suspendiermedium.
- Bevorzugt wird das Granulat enthaltend mindestens ein Polyolefin in einem Rührreaktor in Wasser suspendiert. Dabei werden bevorzugt mindestens ein Suspendierhilfsmittel zugesetzt, um eine gleichmäßige Verteilung des Granulates im Suspendiermedium zu gewährleisten. Geeignete Suspendierhilfsmittel sind wasserunlösliche anorganische Stabilisatoren, wie Tricalciumphosphat, Magnesiumpyrophosphat, Metallcarbonate, ferner Polyvinylalkohol und Tenside, wie Natriumdodecyl-arylsulfonat. Diese Suspendierhilfsmittel, insbesondere die genannten wasserunlöslichen anorganischen Stabilisatoren, werden üblicherweise in Mengen von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Suspension, eingesetzt. Tenside, beispielsweise das ionische Tensid Natriumdodecyl-arylsulfonat oder nichtionische Tenside, beispielsweise auf Basis eines gesättigten linearen $C_{16}C_{18}$ -Fettalkohols, werden üblicherweise in einer Menge von 2 bis 2000 ppm, insbesondere 2 bis 500 ppm, bezogen auf die gesamte Suspension, eingesetzt.
- Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei allen geeigneten Temperaturen durchgeführt werden. Diese Temperaturen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise wird Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen bei einer Temperatur durchgeführt, bei der das verwendete Suspendiermedium flüssig ist, beispielsweise bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, besonders bevorzugt bei Umgebungstemperatur.
- Schritt (c):
- 40 Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Imprägnieren des in Schritt (b) suspendierten Granulates mit mindestens einem Treibmittel, um ein mit Treibmittel beladenes Granulat in Suspension zu erhalten.

In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beispielsweise absatzweise in einem Imprägnierbehälter, z.B. in einem Rührkesselreaktor gearbeitet. In dem Reaktor, beispielsweise in einem Imprägnierkessel, liegt im Allgemeinen die Suspension aus Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, enthaltend das mindestens eine Polyolefin, bevorzugt als Minigranulat, in Wasser als Suspendiermedium, sowie gegebenenfalls ein Suspendierhilfsmittel. Zu dieser Suspension wird nun bevorzugt mindestens ein Treibmittel zudosiert.

Im Allgemeinen können alle dem Fachmann bekannten Treibmittel eingesetzt werden. Der Siedepunkt des Treibmittels liegt im Allgemeinen bei Normaldruck zwischen -25 und 150 °C, insbesondere zwischen -10 und 125 °C.

Das Treibmittel ist vorzugsweise ein linearer oder cyclischer aliphatischer Kohlenwasserstoff, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, iso-Butan, Pentane, Cyclopentan, Hexane und Heptane, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlordifluormethan, Trichlormonofluormethan, ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol und n-Butanol, ein Keton, wie 3,3-Dimethyl-2-butanon und 4-Methyl-2-pentanon, ein Ether, Ester oder Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Auch Treibmittelmischungen können eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Butan oder Kohlendioxid und/oder Stickstoff eingesetzt. Häufig wird Stickstoff als Co-Treibmittel eingesetzt. Bei Butan wird in der Praxis oft ein technisches Gemisch aus n- und iso-Butan verwendet.

Das mindestens eine Treibmittel wird im Allgemeinen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Granulat, eingesetzt. Es kann auf einmal oder in Teilportionen zugeführt werden.

Der Reaktorinhalt wird im Allgemeinen auf eine Imprägniertemperatur von üblicherweise mindestens 100 °C erhitzt. Die Treibmittelzugabe kann dabei vor, während oder nach dem Aufheizen des Reaktorinhalts, bevorzugt vor dem Aufheizen, erfolgen. Die Imprägniertemperatur sollte in der Nähe der Erweichungstemperatur des Polyolefins liegen, beispielsweise 40 °C unter bis 25 °C über der Schmelztemperatur (Kristallitschmelzpunkt) des Polyolefins. Bei Polypropylen sind Imprägniertemperaturen von 110 bis 180 °C, insbesondere 130 bis 160 °C bevorzugt.

Je nach Menge und Art des Treibmittels sowie nach der Höhe der Temperatur stellt sich im verschlossenen Reaktor ein Druck (Imprägnierdruck) ein, der im Allgemeinen 2 bis 100 bar (absolut) beträgt. Erforderlichenfalls kann man den Druck durch ein Druckregelventil oder Nachpressen von Treibmittel regulieren. Durch die bei den Imprägnierbedingungen vorliegende erhöhte Temperatur und den Überdruck diffundiert Treibmittel in die Polymergranulatpartikel hinein. Die Imprägnierdauer beträgt im Allgemeinen 0,3 bis 10 Stunden.

Nach dem erfindungsgemäßen Schritt (c) wird ein mit Treibmittel beladenes Granulat in Suspension erhalten.

Schritt (d)

Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Entspannen und Abkühlen der in Schritt (c) erhaltenen Suspension durch Inkontaktbringen mit einem geeigneten Kühlmittel (Quenchprozess), um Schaumstoffpartikel zu erhalten. Ein geeigneter Quenchprozess ist beispielsweise in der EP 2336225 beschrieben, in der durch Zusatz einer bestimmten Menge Kühlmittel gequencht wird. Üblicherweise wird in Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Suspension durch eine geeignete Vorrichtung entspannt. Bevorzugt verlässt die Suspension den Imprägnierkessel zunächst durch ein Ventil. Zur Beruhigung des Entspannungsstrahls und Ausbildung einer laminaren Strömung kann dieser anschließend bevorzugt durch ein kurzes Stück eines Entspannungsrohrs geführt werden, das am Ende eine Lochblende trägt. Durch Länge und Durchmesser des Entspannungsrohrs sowie Durchmesser der Lochblende kann die Entspannungszeit kontrolliert werden.

Man kann die Suspension unmittelbar auf Atmosphärendruck (1013 mbar) entspannen. Bevorzugt wird jedoch in einen Zwischenbehälter entspannt, dessen Druck zum Aufschäumen der Polyolefinpartikel ausreicht, jedoch über Atmosphärendruck liegen kann. Beispielsweise entspannt man auf einen Druck von z. B. 0,05 bis 0,5 MPa, insbesondere 0,1 bis 0,3 MPa (absolut). Während des Entspannens kann man im Imprägnierbehälter den Imprägnierdruck konstant halten, indem man Treibmittel nachpresst. Während des Entspannens dehnt sich das in dem Granulat enthaltene Treibmittel aus, so dass expandierte Partikel erhalten werden. Somit wird nach dem Entspannen eine Suspension von expandierten Partikeln erhalten.

Die expandierten Partikel können in üblicher Weise aus der Suspension abgetrennt werden, beispielsweise durch Filtrieren, beispielsweise mit einem Maschen- oder Bogensieb oder über eine kontinuierlich arbeitende Zentrifuge.

Des Weiteren kann gegebenenfalls vor oder nach dem Abtrennen noch anhaftendes Suspendier- und/oder Suspendierhilfsmittel entfernt werden. Die expandierten Polyolefinpartikel können anschließend gewaschen und getrocknet werden.

Die nach Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen expandierten Polyolefinpartikel weisen bevorzugt eine Schüttdichte von 5 bis 300 kg/m³, besonders bevorzugt von 10 bis 200 kg/m³, beispielsweise 25-40 kg/m³ auf.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die in Schritt (d) erhaltenen expandierten Partikel (expandierte Partikel I) weiter aufgeschäumt, um expandierte Partikel II mit einer geringeren Schüttdichte zu erhalten. Dieser Schritt wird auch „Nachschäumen“ genannt. Dieser Zusatzschritt wird insbesondere angewandt, um den Transport und Lager Vorteil von Partikeln mit hohen Schüttdichten zu nutzen. Eine benötigte niedrige Schüttdichte kann dann erst bei Bedarf hergestellt werden.

Verfahren, um die in Schritt (d) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen expandierten Partikel I weitere aufzuschäumen, sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in EP 1 533 335 B1 beschrieben.

Die Polyolefinpartikel, die in Schritt (d) erhalten werden d.h. als expandierte Polyolefinpartikel I, können gegebenenfalls vor dem Nachschäumen mit einem Antiverklebungsmittel versehen werden. Dies geschieht in einer bevorzugten Ausführungsform durch Beschichten. Typische Verklebungsmittel sind ebenfalls in der EP 1 533 335 B1 beschrieben.

5

Das Verhältnis von Schüttdichte der expandierten Partikel I zu der Schüttdichte der nachgeschäumten expandierten Partikel II, der so genannte Expandierfaktor, liegt besonders bevorzugt bei 1,2 bis 3.

- 10 Die erfindungsgemäß hergestellten expandierten Polyolefinpartikel (expandierte Partikel I oder II) weisen im Allgemeinen eine Zellzahl von 1 bis 500 Zellen/mm², vorzugsweise 2 bis 200 Zellen/mm², insbesondere 16 bis 100 Zellen/mm², auf.

- 15 Die expandierten Partikel I oder II sind in der Regel zumindest annähernd kugelförmig und weisen üblicherweise einen Durchmesser von 0,2 bis 20 mm, bevorzugt 0,5 bis 15 mm und insbesondere 1 bis 12 mm auf. Bei nicht kugelförmigen, z. B. länglichen oder zylinderförmigen Partikeln, ist mit Durchmesser die längste Abmessung gemeint.

- 20 Die vorliegende Anmeldung betrifft auch expandierte Partikel, herstellbar sowie bevorzugt hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren.

- 25 Die Polyolefinpartikel können gegebenenfalls nach dem Verschäumen, d. h. als expandierte Polyolefinpartikel I, die in Schritt (d) erhalten werden und die daraus hergestellten expandierten Polyolefinpartikel II, mit einem Antistatikum versehen werden. Dies geschieht in einer bevorzugten Ausführungsform durch Beschichten.

- 30 Aus den expandierten Polyolefinpartikeln I oder II kann man Schaumstoffe herstellen, beispielsweise indem man sie in einer geschlossenen Form unter Wärmeeinwirkung miteinander verschweißt. Dazu füllt man die Partikel in die Form und leitet nach Schließen der Form Wasserdampf oder Heißluft ein, wodurch die Partikel weiter expandieren und miteinander zum Schaumstoff, vorzugsweise mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 300 kg/m³, verschweißen. Die Schaumstoffe können Halbzeuge sein, beispielsweise Platten, Profile oder Bahnen, oder fertige Formteile mit einfacher oder komplizierter Geometrie. Demnach schließt der Begriff Polyolefin-Schaumstoff, Schaumstoffhalbzeuge und Schaumstoff-Formteile ein.

35

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung eines Schaumstoffformteils, umfassend wenigstens die Schritte

- 40 (i) Herstellen von expandierten Partikeln I und II nach dem oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren und
(ii) Aufschäumen der Schaumstoffpartikel aus Schritt (i) in einer entsprechenden Form, um ein Formteil zu erhalten.

Bei diesem Verfahren werden in Schritt (i) zunächst expandierte Partikel gemäß den Schritten (a), (b), (c) und (d) wie oben beschrieben hergestellt. Optional können auch zusätzlich aus den expandierten Partikeln I die Partikel II durch Nachschäumen hergestellt werden. Das zu den Schritten (a) bis (d) Gesagte gilt daher entsprechend.

5

Schritt (ii) umfasst das Aufschäumen der expandierten Partikel aus Schritt (i) in einer entsprechenden Form, um ein Formteil zu erhalten.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird Schritt (ii) beispielsweise durchgeführt, indem man die in Schritt (i) erhaltenen expandierten Partikel in einer geschlossenen Form unter Wärme-
einwirkung miteinander verschweißt. Dazu füllt man die Partikel bevorzugt in die Form und leitet
nach Schließen der Form Wasserdampf oder Heißluft ein, wodurch die Partikel weiter expandie-
ren und miteinander zum Formteil, vorzugsweise mit einer Dichte im Bereich von 8 bis
300 kg/m³, verschweißen. Das Verhältnis der Dichte des Formteils zu der Schüttdichte der ex-
15 pandierten Partikel beträgt dabei im Allgemeinen > 1,1.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Formteile nach dem Fachmann bekannten
Verfahren wie Druckfüllverfahren oder Kompressionsverfahren, dem Tauschkantenverfahren,
bzw. Crack-Spalt-Verfahren oder nach vorheriger Druckbeladung, erhalten. Entsprechende Ver-
fahren sind in DE-A 25 42 453 und EP-A-0 072 499 offenbart.
20

Die erfindungsgemäße Formmasse zeichnet sich durch hervorragende flammhemmende Ei-
genschaften schon bei geringen Mengen, insbesondere zusammen mit organischen Phosphor-
verbindungen aus. Sie eignen sich insbesondere für spritzgegossene Polyolefinformmassen
25 und für dünne Polyolefinfolien oder Polyolefinschaumstoffe. Diese finden Verwendung als Folie,
Verpackungsmaterial, zur Wärmedämmung, für Bauanwendungen, als Verpackung oder Ge-
häuse für Armaturen und Anlagen im Bereich Heizung, Sanitär und Lüftung, als Verbundform-
teil, in der Automobilindustrie, im Boots- und Schiffsbau oder in Windkraftanlagen.

30 Beispiele

Einsatzstoffe:

PP: Moplen RP320M, Polypropylen Random Copolymer von lyondellbasell mit einer Dichte
35 von 0,900 g/cm³ und einer Schmelzefließrate (MFR 230°C/2,16 kg) von 8,0 g/10 min.

Suspendierhilfsmittel

Calcilit 1 G (Calciumcarbonat) der Fa. Alpha Calcit Füllstoff GmbH & Co: KG
40 Lutensol AT 25 der Fa. BASF SE, Ludwigshafen

Tabelle 1: Bezeichnung und Struktur Flammenschutzmittel FR1 – FR7

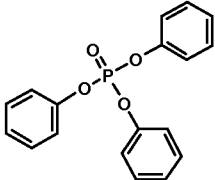
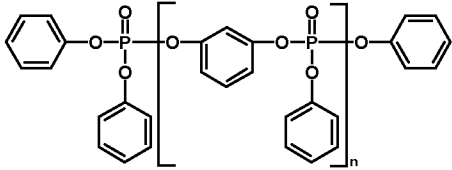
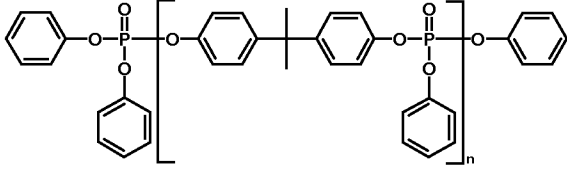
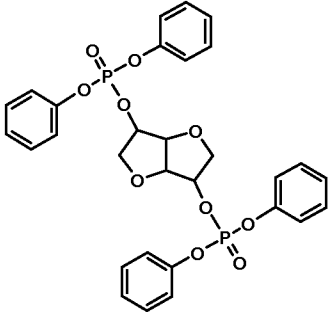
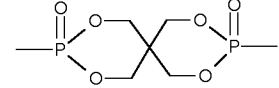
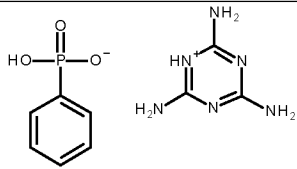
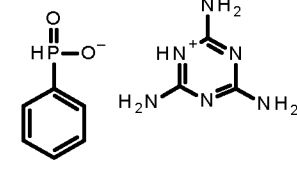
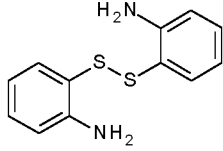
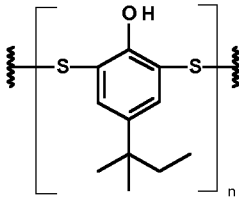
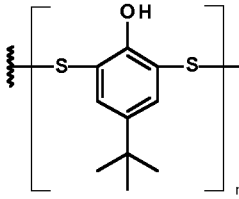
	Triphenylphosphate	FR1
	Poly-[Resorcinol bis(diphenyl phosphate)]	FR2
	Poly-[Bisphenol A-bis(diphenyl phosphate)]	FR3
	Phosphorsäure-6-(diphenoxyphosphoryloxi)-hexahydro-furo[3,2-b]-furan-3ylester diphenylester	FR4
	2,4,8,10-Tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane, 3,9-dimethyl-, 3,9-dioxide	FR5
	Melaminphenylphosphonat	FR6
	Melaminphenylphosphinat	FR7

Tabelle 2: Bezeichnung und Struktur Flammenschutzsynergisten S1 – S4

S₈ 	Schwefel 2-Aminophenyl disulfid	S1 S2
	Poly-(<i>tert.</i>-Amylphenoldisulfid)	S3
	Poly-(<i>tert.</i>-Butylphenoldisulfid)	S4

- 5 Die in den Beispielen eingesetzten organischen Phosphorverbindungen und Synergisten wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert oder kommerziell erworben:
- FR1: Kommerziell erhältlich als Disflamoll® TP von der Firma Lanxess.
- FR2: Kommerziell erhältlich als Fyrolflex® RDP von der Firma ICL-IP Europe BV.
- FR3: Kommerziell erhältlich als Fyrolflex® BDP von der Firma ICL-IP Europe BV.
- 10 FR4: Synthetisiert nach WO2011/083009 A1.
- FR5: Kommerziell erhältlich als Aflammit PCO 900 (Smp. 245°C) von der THOR GmbH.
- FR6: Synthetisiert nach WO2010/063623 A1.
- FR7: Synthetisiert nach WO2010/057851 A1.
- FR8: Kommerziell erhältlich als Fyrolflex® Sol-DP von der Firma ICL-IP Europe BV
- 15 (oligomerer Phosphatester, 10,7% P).
- FR9: Kommerziell erhältlich als Aflammit PCO 800 (Weißes Pulver mit Partikelgröße max. 25 µm (d99), Zersetzungstemp. > 250°C, 14 Gew.-% P, 37 Gew.-% N) von der THOR GmbH
- FR10: Kommerziell erhältlich als Aflammit PCO 700 (Weißes Pulver mit Partikelgröße max. 15 µm (d95), Zersetzungstemp. > 200°C, 19,5 Gew.-% P, 17,5 Gew.-% N) von der
- 20 THOR GmbH.
- S1: Kommerziell erhältlich bei Sigma-Aldrich.
- S2: Kommerziell erhältlich bei Intatrade Chemicals GmbH.
- 25 S3: Kommerziell erhältlich als Vultac 3 von der Firma MLPC/Arkema.
- S4: Kommerziell erhältlich als Vultac TB7 von der Firma MLPC/Arkema.

Zur Charakterisierung der verwendeten Rohstoffe, sowie der resultierenden Polymerschichten, Schaumstoffpartikel bzw. Formteile wurden u.a. folgende Prüfmethoden bzw. Kennwerte verwendet:

5 Schmelzpunktbestimmung mittels DSC:

Durchführung nach ISO 11357-3 (Deutsche Fassung vom 01.04.2013) mit DSC Q100 der Fa. TA Instruments. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes des eingesetzten Polyolefins oder an der anderen mögliche Thermoplasten in Granulatform wurden 3 -5 mg in einem 1. Lauf zwischen 20°C und 200°C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgeheizt, anschließend mit 10 °C/min auf 20°C abgekühlt, gefolgt durch einen weiteren Aufheizzyklus (2. Lauf) mit einer Aufheizrate von 10°C/min.

Als Schmelzpunkt wurde die Temperatur des Peakmaximums im 2. Lauf angegeben.

Zur Charakterisierung der kristallinen Struktur der expandierten Schaumstoffpartikel werden 3 - 5 mg zwischen 20°C und 200°C mit einer Aufheizrate von 20 °C/min aufgeheizt und der resultierende Wärmestrom bestimmt.

Verdichtungsgrad VG

Der Verdichtungsgrad VG ist das Verhältnis von Formteildichte (FT-Dichte) zu Schüttdichte (SD). $VG = \text{FT-Dichte [kg/m}^3\text{]} / \text{SD [kg/m}^3\text{]}$

Flammwidrigkeit:

Die Flammwidrigkeit von Folien bzw. von mehrlagigen Folienkörpern erfolgte in einem Kleinbrennertest analog DIN 4102. Hierzu wurde das erfindungsgemäße bzw. als Vergleichsbeispiel verwendete Compound, vorliegend als Strang, Granulat oder Minigranulat, an einer hydraulischen Laborhandpresse PW 40 (Firma Weber, 73630 Remshalden) bei 170 °C zu Folien mit Dicken von 100 – 150 µm verpresst. Die Folien wurden anschließend zu mehrlagigen Folienbällen mit einem Durchmesser von ca. 5 cm geformt. Die Beurteilung des Brandverhaltens bei einer Beflammungszeit von drei Sekunden erfolgt durch die Einstufung „brennt ab“ bzw. „selbstverlöschend“, bei gleichzeitiger Dokumentation der Nachbrennzeiten (in Sekunden nach Ende der Beflammung).

Die Flammwidrigkeit der Formmassen wurde nach der Methode UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 14-18, Northbrook, 1996) bestimmt.

Die Flammwidrigkeit der Schaumstoff-Formteile wurde nach der Methode UL94-HBF (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 28-33, Northbrook, 1996) bestimmt.

Herstellung und Brandverhalten von mehrlagigen Folienkörpern (Folienbällen)

Beispiele 1 – 25 und Vergleichsversuche V1 – V17

Polypropylen Moplen RP320M wurde in einem DSM Extruder (DSM Micro 15) aufgeschmolzen und Flammschutzmittel (FR) und Flammschutzsynergist (S) bei einer Schmelzetemperatur von 210 °C über 5 min. homogen eingearbeitet. Art und Menge des Flammschutzmittels und Synergisten, in Gewichtsprozent bezogen auf die flammgeschützte Polypropylenmelze, sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Polymerschmelze wurde anschließend als Strang abgelassen und nachfolgend an einer hydraulischen Laborhandpresse PW 40 (Firma Weber, 73630 Remshalden) bei 170 °C zu Folien mit Dicken von 100 – 150 µm verpresst. Die Folien wurden anschließend zu mehrlagigen Folienbällen mit einem Durchmesser von ca. 5 cm geformt. Die Beurteilung des Brandverhaltens erfolgte in einem Kleinbrennertest analog DIN 4102 mit einer Beflammungszeit von drei Sekunden bei gleichzeitiger Dokumentation der Nachbrennzeit in Sekunden nach Ende der Beflammung). Die Ergebnisse des Kleinbrennertestes sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3: Polypropylen + Flammschutzmittel + Synergist

Zusammensetzung und Brandverhalten der Beispiele 1 – 25 und Vergleichsversuche V1 – V17

Bsp.	Flammschutzmittel FR (Gew.-%)	Synergist S (Gew.-%)	Brandtest Nachbrennzeit (s)
V1	5,0 FR1	-	brennt ab / > 20
V2	5,0 FR2	-	brennt ab / > 20
V3	5,0 FR3	-	brennt ab / > 20
V4	5,0 FR4	-	brennt ab / > 20
V5	3,0 FR4	-	brennt ab / > 20
V6	5,0 FR5	-	brennt ab / > 20
V7	5,0 FR6	-	brennt ab / > 20
V8	5,0 FR7	-	brennt ab / > 20
V9	-	5,0 S1	brennt ab / > 20
V10	-	2,0 S2	brennt ab / > 20
V11	-	5,0 S2	brennt ab / > 20
V12	-	2,5 S3	brennt ab / > 20
V13	-	5,0 S3	brennt ab / > 20
V14	-	2,5 S4	brennt ab / > 20
V15	-	5,0 S4	brennt ab / > 20
1	-	7,5 S1	selbstverlöschend / 14
2	-	10,0 S1	selbstverlöschend / 5

3	2,5 FR1	5,0 S1	selbstverlöschend / 11
4	2,5 FR4	5,0 S1	selbstverlöschend / 10
5	3,0 FR4	1,0 S2	selbstverlöschend / 6
6	3,0 FR4	2,0 S2	selbstverlöschend / 3
7	3,0 FR2	2,0 S2	selbstverlöschend / 5
8	3,0 FR5	2,0 S2	selbstverlöschend / 4
9	5,0 FR4	5,0 S3	selbstverlöschend / 2
10	5,0 FR4	2,5 S3	selbstverlöschend / 3
11	2,5 FR4	2,5 S3	selbstverlöschend / 6
12	1,5 FR4	1,5 S3	selbstverlöschend / 11
13	5,0 FR4	5,0 S4	selbstverlöschend / 4
14	5,0 FR4	2,5 S4	selbstverlöschend / 4
15	2,5 FR4	2,5 S4	selbstverlöschend / 8
16	5,0 FR1	5,0 S3	selbstverlöschend / 5
17	2,5 FR1	2,5 S3	selbstverlöschend / 7
18	5,0 FR2	5,0 S3	selbstverlöschend / 3
19	2,5 FR2	2,5 S3	selbstverlöschend / 8
20	5,0 FR3	5,0 S4	selbstverlöschend / 3
21	2,5 FR3	2,5 S4	selbstverlöschend / 6
22	5,0 FR5	5,0 S3	selbstverlöschend / 4
23	2,5 FR5	2,5 S3	selbstverlöschend / 5
24	5,0 FR6	5,0 S3	selbstverlöschend / 7
25	5,0 FR7	5,0 S3	selbstverlöschend / 6

Herstellung und Brandverhalten von spritzgegossenen Formteilen (UL94-Stäben):

5 Polypropylen Moplen RP320M wurde in einem DSM Extruder (DSM Micro 15) aufgeschmolzen und Flammschutzmittel (FR) und Flammschutzsynergist (S) bei einer Schmelzetemperatur von 210 °C über 5 min. homogen eingearbeitet. Art und Menge des Flammschutzmittels und Synergisten, in Gewichtsprozent bezogen auf die flammgeschützte Polypropylenmelze, sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Polymerschmelze wurde anschließend mit einem Spritzgussautomaten (10cc Injection Moulding Machine, DSM) bei einer Temperatur von 210 °C und einer Formtemperatur von 60°C zu UL94-Brandstäben der Dicke 1,6 mm verspritzt. Die Flammwidrigkeit der Formmassen wurde nach der Methode UL94-V (Underwriters Laboratories Inc. Standard of Safety, "Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances", S. 14-18, Northbrook, 1996) bestimmt. Die Ergebnisse des UL94 Brandtestes sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

10

Tabelle 4: Zusammensetzung und Brandverhalten der Beispiele 26 – 40 und Vergleichsversuche V16 – V20 (n.c. = nicht klassifiziert)

Bsp.	Flammschutzmittel (Gew.-%)	Synergist (Gew.-%)	UL94 Klassifizierung	Gesamt-Nachbrenndauer (sek.)
V16	-	5,0 S1	n.c.	260
V17	-	2,5 S1	n.c.	302
V18		5,0 S2	n.c.	255
V19	-	5,0 S3	n.c.	278
V20	-	5,0 S4	n.c.	283
26	-	7,5 S1	V-2	45
27	-	10,0 S1	V-2	42
28	5,0 FR4	5,0 S1	V-2	8
29	2,5 FR4	5,0 S1	V-2	83
30	2,5 FR4	2,5 S1	V-2	193
31	5,0 FR5	5,0 S1	V-2	11
32	2,5 FR5	5,0 S1	V-2	79
33	2,5 FR5	2,5 S1	V-2	189
34	3,0 FR2	5,0 S3	V-2	45
35	3,0 FR4	5,0 S3	V-2	20
36	3,0 FR5	5,0 S3	V-2	24
37	3,0 FR5	5,0 S4	V-2	29
38	2,5 FR4	2,5 S2	V-2	107
39	5,0 FR6	5,0 S3	V-2	28
40	5,0 FR7	5,0 S3	V-2	24

- 5 Für die nachfolgenden Versuche bzw. Brandtests wurden die Minigranulate MG1 - MG12 mit einem Partikelgewicht von ca.1 mg eingesetzt, dessen Zusammensetzung in Tabelle 5 beschrieben ist.

- 10 Aus den Minigranulaten MG3 und MG6 – MG10 wurden mehrlagigen Folienkörpern analog den Beispielen 1 - 25 hergestellt und deren Brandverhalten bestimmt. Alle Proben sind im Brandtest selbstverlöschend.

Herstellung von Polypropylenschaumstoffpartikeln (Schritte (b) bis (d))

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die Versuche wurden mit einem Kesselfüllgrad von 80 % und einem Phasenverhältnis von 0,40 durchgeführt.

5

100 Gewichtsteile (entsprechend 28,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Suspension ohne Treibmittel) des Minigranulats, 248 Gewichtsteile (entsprechend 69,9 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Suspension ohne Treibmittel) Wasser, 6,6 Gewichtsteile (entsprechend 1,86 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Suspension ohne Treibmittel) Calciumcarbonat 0,14 Gewichtsteile (entsprechend 0,008 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Suspension ohne Treibmittel) einer oberflächenaktiven Substanz (Lutensol AT 25), und die entsprechende Menge Treibmittel (bezogen auf die eingesetzte Granulatmenge) wurden unter Rühren erhitzt. Dann wurde bei 50°C der Flüssigphase zusätzlich Stickstoff aufgepresst und der Innendruck auf einen vorher definierten Druck (z.B. 8 bar) eingestellt.

15 Anschließend wird bei Erreichen der Imprägniertemperatur (IMT) über eine Entspannungsvorrichtung entspannt. Die verwendete Butanmenge, die IMT und die resultierende Schüttdichte (SD) sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Herstellung der Schaumstoffformteile (Schritte (i) bis (ii))

20 Die Herstellung der Formteile erfolgte auf einem handelsüblichen EPP-Formteilautomaten (Typ EHV-C-PP 870/670 der Fa. Erlenbach GmbH). Es wurde mit Werkzeugen der Maße 300*200*60 mm quaderförmige Prüfkörper hergestellt. Die Formteile mit 60 mm Dicke wurden nach dem Druckfüllverfahren hergestellt. Je nach der gewünschten Formteildichte liegen die verwendeten Dampfdrücke üblicherweise im Bereich 1,5 – 3,6 bar.

25 Nach der Herstellung wurden die Formteile 16 h bei 80°C gelagert.

Die Ergebnisse der Brandprüfung an Proben aus diesen Formteilen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Minigranulate MG1 – MG12, Angaben in Gew.-% bezogen

30 auf MG

	PP	Graphit	Additive	Flammschutzmittel		Synergist	
MG1	91,0	2,0	1,0	FR4	4,0	S3	2,0
MG2	92,5	2,0	1,0	FR4	3,0	S3	1,5
MG3	93,0	2,0	1,0	FR4	1,0	S3	3,0
MG4	91,0	2,0	1,0	FR2	4,0	S3	2,0
MG5	92,5	2,0	1,0	FR2	3,0	S3	1,5
MG6	94,0	2,0	1,0	FR2	2,0	S3	1,0
MG7	92,0	2,0	1,0	FR8	1,5	S3	3,5
MG8	94,0	2,0	1,0	FR5	1,0	S3	2,0

MG9	93,0	2,0	1,0	FR9	2,0	S3	2,0
MG10	94,0	2,0	1,0	FR9	1,0	S3	2,0
MG11	94,0	2,0	1,0	FR10	1,0	S3	2,0
MG12	94,0	2,0	1,0	FR10	2,0	S3	1,0

Tabelle 6: Imprägnierbedingungen

	Imprägnierung		
	Butan [%]	IMT [°C]	SD [kg/m ³]
MG1	12	133,4	31,7
MG2	12	133,3	32,3
MG4	12	133,3	31,0
MG5	12	133,3	31,5
MG11	8	138,3	32,5
MG12	8	137,7	43,5

Tabelle 7: Eigenschaften und Brandverhalten nach UL94-HBF der Schaumstoffformteile

	Dichte	Dicke	Brandergebnis		
	[kg/m ³]	[mm]		Nachbrennzeit [s]	Brennstrecke [mm]
MG1	50	13,0	selbstverlöschend	0	20
MG1	70	13	selbstverlöschend	0	20
MG2	50	13,0	selbstverlöschend	0	20
MG2	60	13,0	selbstverlöschend	0	23
MG2	70	13,0	selbstverlöschend	0	23
MG4	50	13,0	selbstverlöschend	0	20
MG4	70	13,0	selbstverlöschend	0	18
MG5	50	13,0	selbstverlöschend	0	21
MG5	70	13,0	selbstverlöschend	0	20
MG11	50	13,0	selbstverlöschend	0	24
MG11	70	13,0	selbstverlöschend	0	25
MG12	50	13,0	selbstverlöschend	0	25
MG12	70	13,0	selbstverlöschend	0	25

Patentansprüche

1. Formmasse, enthaltend
 - a) 65 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Polyolefin P,
 - 5 b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer organischen Phosphorverbindung als Flamm-
schutzmittel FR,
 - c) 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flamm-
schutzsynergisten S,
 - d) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrerer Additive A,
 - 10 wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergeben und der Anteil des
Flamm-
schutzsynergisten S mehr als 5 Gew.-% beträgt, wenn der Anteil des Flamm-
schutzmittel FR weniger als 1 Gew.-% beträgt.
2. Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend
 - 15 a) 77 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyolefin P,
 - b) 1 bis 5 Gew.-% mindestens einer organischen Phosphorverbindung als Flamm-
schutzmittel FR,
 - c) 1 bis 8 Gew.-% mindestens eines Schwefel enthaltenden Flamm-
schutzsynergisten S,
 - 20 d) 0 bis 10 Gew.-% ein oder mehrerer Additive A,
wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergeben.
3. Formmasse nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass, das Polyolefin P ein
Polypropylen-Homo- oder Copolymer ist.
- 25 4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass, das
Flamm-
schutzmittel FR ein organisches Phosphat, Phosphonat, Phosphinat, Phosphinoxid,
Phosphin oder Phosphit ist.
- 30 5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der
Flamm-
schutzsynergist S ausgewählt ist aus elementarem Schwefel oder einem organi-
schen Disulfid.
6. Formmasse nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ge-
wichtsverhältnis von Flamm-
schutzmittel FR zu Flamm-
schutzsynergist S im Bereich von
1:10 bis 10:1 liegt.
- 35 7. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis
5 Gew.-% Ruß oder Graphit als Additiv A enthält.
- 40 8. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
Flamm-
schutzmittel FR ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt von
mindestens 150°C ist.

9. Verwendung der Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Schaumstoffen.
- 5 10. Schaumstoff mit Zellwänden oder Zellstegen aus einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinschaumstoffpartikeln umfassend die Schritte:
 - 10 (a) Bereitstellen von Granulaten aus einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
 - (b) Herstellung einer wässrigen Suspension aus den Granulaten aus Stufe (a),
 - (c) Imprägnieren der Granulate mit mindestens einem flüchtigen Treibmittel in einem Kessel unter Druck,
 - 15 (d) Entspannen der in Stufe (c) imprägnierten Granulate und Isolieren der Polyolefinschaumstoffpartikel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/061405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/00 C08K5/372 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5357
ADD.

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)
C08K

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 practicable, 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.
X	WO 2012/089667 A1 (BASF SE [DE]; BELLIN INGO [DE]; SPIES PATRICK [DE]; FUCHS SABINE [DE];) 5 July 2012 (2012-07-05) cited in the application page 1, lines 6-10 page 2, line 8 - page 3, line 34 page 19, line 27 - page 20, line 15 page 25, lines 1-6 page 26, lines 19-38; claims 9-20; examples	1-11
X	WO 2013/135701 A1 (BASF SE [DE]) 19 September 2013 (2013-09-19) page 1, lines 5-8 page 2, line 22 - page 3, line 22 page 5, line 15 - line 20 page 13, lines 1-9, 25-30; claims 14, 15; examples ----- -/-	1-11



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 application or patent 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

3 August 2015

Date of mailing of the international search report

12/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eigner, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/061405

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009 298892 A (KANEKA CORP) 24 December 2009 (2009-12-24) paragraphs [0001], [0013] - [0017]; example 8; table 1 -----	1-11
A	WO 2004/090032 A1 (REHAU AG & CO [DE]; STEFFL UDO [DE]; BOEHM VOLKER [DE]) 21 October 2004 (2004-10-21) page 1, lines 1-2 page 2, lines 25-32 page 4, line 29 - page 5, line 5; example 3 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/061405

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012089667 A1	05-07-2012	CN 103415557 A	27-11-2013
		EP 2658905 A1	06-11-2013
		JP 2014506280 A	13-03-2014
		KR 20140019317 A	14-02-2014
		RU 2013135140 A	10-02-2015
		TW 201241161 A	16-10-2012
		WO 2012089667 A1	05-07-2012

WO 2013135701 A1	19-09-2013	NONE	

JP 2009298892 A	24-12-2009	JP 5161663 B2	13-03-2013
		JP 2009298892 A	24-12-2009

WO 2004090032 A1	21-10-2004	AU 2004228108 A1	21-10-2004
		CA 2526982 A1	21-10-2004
		CN 1784463 A	07-06-2006
		DE 10316845 A1	11-11-2004
		EP 1613693 A1	11-01-2006
		JP 2006522692 A	05-10-2006
		MX PA05010923 A	25-11-2005
		US 2007184227 A1	09-08-2007
		WO 2004090032 A1	21-10-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08K5/00	C08K5/372
ADD.	C08K5/521	C08K5/5313
		C08K5/5357
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08K		
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.
X	WO 2012/089667 A1 (BASF SE [DE]; BELLIN INGO [DE]; SPIES PATRICK [DE]; FUCHS SABINE [DE];) 5. Juli 2012 (2012-07-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 6-10 Seite 2, Zeile 8 - Seite 3, Zeile 34 Seite 19, Zeile 27 - Seite 20, Zeile 15 Seite 25, Zeilen 1-6 Seite 26, Zeilen 19-38; Ansprüche 9-20; Beispiele	1-11
X	WO 2013/135701 A1 (BASF SE [DE]) 19. September 2013 (2013-09-19) Seite 1, Zeilen 5-8 Seite 2, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 22 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 20 Seite 13, Zeilen 1-9, 25-30; Ansprüche 14, 15; Beispiele	1-11
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "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) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "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 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. August 2015		12/08/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Eigner, Markus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JP 2009 298892 A (KANEKA CORP) 24. Dezember 2009 (2009-12-24) Absätze [0001], [0013] - [0017]; Beispiel 8; Tabelle 1 -----	1-11
A	WO 2004/090032 A1 (REHAU AG & CO [DE]; STEFFL UDO [DE]; BOEHM VOLKER [DE]) 21. Oktober 2004 (2004-10-21) Seite 1, Zeilen 1-2 Seite 2, Zeilen 25-32 Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 5; Beispiel 3 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/061405

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2012089667	A1	05-07-2012	CN	103415557 A	27-11-2013
			EP	2658905 A1	06-11-2013
			JP	2014506280 A	13-03-2014
			KR	20140019317 A	14-02-2014
			RU	2013135140 A	10-02-2015
			TW	201241161 A	16-10-2012
			WO	2012089667 A1	05-07-2012

WO 2013135701	A1	19-09-2013	KEINE		

JP 2009298892	A	24-12-2009	JP	5161663 B2	13-03-2013
			JP	2009298892 A	24-12-2009

WO 2004090032	A1	21-10-2004	AU	2004228108 A1	21-10-2004
			CA	2526982 A1	21-10-2004
			CN	1784463 A	07-06-2006
			DE	10316845 A1	11-11-2004
			EP	1613693 A1	11-01-2006
			JP	2006522692 A	05-10-2006
			MX	PA05010923 A	25-11-2005
			US	2007184227 A1	09-08-2007
			WO	2004090032 A1	21-10-2004
