

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **78100482.5**

(51) Int. Cl.²: **C 08 J 9/20//C08F257/02**

(22) Anmeldetag: **24.07.78**

(30) Priorität: **01.08.77 DE 2734607**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen. (DE)

(72) Erfinder: **Guhr, Uwe, Dr.**
Beim Hochgericht 9
D-6719 Grünstadt. (DE)

(72) Erfinder: **Moeller, Rolf, Dr.**
Strassburger Weg 1
D-6700 Ludwigshafen. (DE)

(72) Erfinder: **Stahnecker, Erhard, Dr.**
Oberer Rainweg 36
D-6900 Heidelberg. (DE)

(72) Erfinder: **Kniese, Wilhelm, Dr.**
Auf der Wacht 13
D-6702 Bad Dürkheim. (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolymerisaten.**

(57) Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von kugelförmigen oder Zylinderförmigem, treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat in wässriger Suspension. Das teilchenförmige Styrolpolymerisat wird erst bei Temperaturen unterhalb von 100°C mit Styrol imprägniert, dann wird das absorbierte Styrol bei Temperaturen zwischen 90°C und 140°C in Gegenwart von organischem Peroxid polymerisiert.

EP 0 000 572 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 32 719 Dd

5 Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolymerisaten mit enger
10 Perlgrößenverteilung durch Polymerisation von Styrol, welches in teilchenförmigen Styrolpolymerisaten absorbiert ist.

Kugelförmige, expandierbare Styrolpolymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation von Styrol in wäßriger Suspension in Gegenwart eines Treibmittels hergestellt. Dabei
15 entsteht eine Perlgrößenverteilung, die einer Gauss'schen Verteilung entspricht. Aus diesem Perlspektrum lassen sich meist nur ausgewählte Fraktionen auf dem Markt verkaufen, während andere aus verarbeitungstechnischen Gründen nicht
20 direkt verwertbar sind. Dies gilt vor allem für solche Teilchen, deren Größe unter etwa 0,4 bis 0,5 mm liegt. Man versucht zwar, diese zwangsläufig anfallenden Randfraktionen durch Wiederauflösen in monomerem Styrol erneut der Suspensionspolymerisation zuzuführen. Dabei entstehen jedoch im
25 allgemeinen Produkte minderer Qualität.

Man kann auch expandierbare Styrolpolymerisate in einem Ex-

truder unter Druck bei erhöhten Temperaturen aufschmelzen, durch Düsen auspressen und die entstandenen Polystyrolstränge in einem Wasserbad abkühlen und in einem Granulator in zylinderförmige expandierbare Granulate einheitlicher Größe überführen. Diese Extrudergranulat-Teilchen lassen sich dann in wässriger Suspension bei Temperaturen oberhalb ihres Erweichungspunktes und erhöhten Drücken unter Rühren in ein im wesentlichen einheitliches, kugelförmiges Perlmaterial umwandeln (DT-OS 25 34 833). Man muß allerdings bei verhältnismäßig hohen Temperaturen um etwa 125°C arbeiten, was zur Folge hat, daß die erhaltenen Styrolpolymerisat-Teilchen einen verhältnismäßig hohen Innenwassergehalt aufweisen.

15 In der DT-OS 23 38 132 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem man ausgewählte Siebfraktionen von Styrolpolymerisaten in wässriger Phase suspendiert, zu dieser Suspension bei erhöhter Temperatur unter Rühren tropfenweise monomeres Styrol zusetzt und dieses in Gegenwart eines organischen Peroxids und eines Polymerisationsverzögerers polymerisiert. Bei diesem zeitraubenden Vorgehen wird erreicht, daß das zugegebene Styrol in den Polymerteilchen absorbiert und dort polymerisiert wird, wobei je nach den Mengenverhältnissen unterschiedlich stark vergrößerte Teilchen mit im wesentlichen einheitlicher Größe erhalten werden. Die Aufgabe des Polymerisationsverzögerers ist es hierbei, die Polymerisation des monomeren Styrols zugunsten der Diffusion in die polymeren Teilchen zurückzudrängen. Würde man die Polymerisation ohne Polymerisationsverzögerer durchführen, so erhielte man neben den erwünschten einheitlich großen Styrolpolymerisat-Perlen feinpulvriges Polystyrol.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen expandierbaren Styrolpolymerisaten vor, um im wesentlichen einheitlicher Teilchengröße zu entwickeln. Dabei sollte ausgegangen werden von

teilchenförmigen Styrolpolymerisaten, die durch Aufpoly-
merisieren von monomerem Styrol vergrößert werden, wobei
die Form der Teilchen - sofern sie nicht von vornherein
schon kugelförmig ist - in ein kugelförmige Gestalt umge-
5 wandelt wird.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn
man die teilchenförmigen Styrolpolymerisate in wäßriger Sus-
sension zunächst bei Temperaturen unter 100°C mit Styrol im-
10 prägniert und dann bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von
organischen Peroxiden polymerisiert.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur
Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolyme-
15 risaten durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von
teilchenförmigem, treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat in
wäßriger Suspension mit folgenden Verfahrensschritten:

A. treibmittelhaltiges Styrolpolymerisat einer Teilchen-
20 größe zwischen 0,1 und 5 mm wird in wäßriger Suspension
bei Temperaturen unterhalb von 100°C 0,5 bis 5 Stunden
lang mit 10 bis 100 Gew. % (bezogen auf das treibmittel-
haltige Polymerisat) Styrol imprägniert,

25 B. das in den Styrolpolymerisat-Teilchen absorbierte Styrol
wird anschließend in der wäßrigen Suspension bei Tempe-
raturen zwischen 90 und 140°C in Gegenwart von 0,01 bis
1 Gew. % (bezogen auf das Styrol) organischem Peroxid
polymerisiert.

30

Unter Styrolpolymerisaten sind Homo- oder Copolymerisate des
Styrols zu verstehen, die bis zu 50 Gew. % Comonomere einpo-
lymerisiert enthalten können. Als Comonomere kommen dabei
in Frage: α -Methylstyrol, kernhalogenierte oder kernalkylier-
35 te Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester der Acryl-
und Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, Male-

insäureanhydrid oder auch geringe Mengen an Verbindungen, die zwei polymerisierbare Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, Divinylbenzol oder Butandiolacrylat.

- 5 Die Styrolpolymerisate können übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Farbstoffe, insbesondere lichtechte Pigmentfarbstoffe, ferner Weichmacher, Stabilisatoren, andere Kunststoffe, z.B. Polyäthylen oder Polyisobutylene, Füllstoffe, Zellregulatoren oder Flammenschutzmittel.

10

Die erfindungsgemäß eingesetzten Styrolpolymerisate enthalten in homogener Verteilung Treibmittel oder eine Treibmittelkombination, die das Styrolpolymerisat nicht lösen und deren Siedepunkt unter dem Erweichungspunkt des entsprechenden

- 15 Styrolpolymerisats liegt, z.B. niedrig siedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} (mit $n = 3$ bis 6), Cycloaliphaten oder halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 12 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat.

20

Die Teilchengröße des eingesetzten Styrolpolymerisats kann in weiten Grenzen zwischen 0,1 und 5 mm schwanken. Man kann z.B. ausgehen von unverkäuflichen oder schwer verkäuflichen Randfraktionen aus einem Styrol-Suspensionspolymerisat mit

25 einem mittleren Teilchendurchmesser zwischen 0,2 und 0,5 mm. Sie werden zweckmäßigerweise durch Aussieben in Teilfraktionen mit im wesentlichen einheitlicher Teilchengröße aufgetrennt. Man kann auch Mahlgut einsetzen, das durch Vermahlen von Randfraktionen mit zu großem Teilchendurchmesser hergestellt wurde. Auch dieses Mahlgut wird zweckmäßigerweise

30 durch Sieben in Teilfraktionen mit einheitlicher Teilchengröße zerlegt. Schließlich kann man Extrudergranulat verwenden, das aus Randfraktionen durch Aufschmelzen, Extrudieren durch Lochdüsen und Granulieren gewonnen wurde. Bedingt durch

35 die Herstellungsweise hat dieses Granulat im wesentlichen einheitlich Teilchengröße. Hier werden bevorzugt zylinder-

förmige Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 2 mm und einer Länge zwischen 0,3 und 3 mm eingesetzt.

Die treibmittelhaltigen Styrolpolymerisat-Teilchen werden, 5 vorzugsweise unter Zusatz eines anorganischen oder organischen Suspensionsstabilisators, unter Rühren in Wasser suspendiert. Als Stabilisatoren kommen z.B. in Frage: wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Homo- oder Copolymerisate des Vinylpyrrolidons und der Acrylsäure, Polyvinyl- 10 alkohole und Celluloseäther; ferner schwerlösliche Erdalkaliphosphate, -carbonate oder -sulfate, gegebenenfalls zusammen mit Emulgatoren oder Tensiden. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt.

15

Dieser Suspension werden 10 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.% (bezogen auf das treibmittelhaltige Styrolpolymerisat) monomeres Styrol zugesetzt. Das Styrol kann wieder zu bis zu 50 % seines Gewichts durch die oben genannten Comonomeren 20 ersetzt sein. Die Suspension wird dann 0,5 bis 5 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden lang bei Temperaturen unter 100°C, vorzugsweise zwischen 0 und 75°C und insbesondere zwischen 20 und 50°C gehalten. Dabei soll das Styrol - auch in Gegenwart von üblichen organischen Peroxiden - 25 noch nicht polymerisieren. Es diffundiert jedoch in das Styrolpolymerisat ein, so daß dieses mit Monomeren imprägniert wird. Die Diffusion der Monomeren in die Polymerteilchen ist dann besonders vollständig und gleichmäßig, wenn das Imprägnieren unter Druck bis zu 20 bar, vorzugsweise 30 zwischen 3 und 10 bar erfolgt, und wenn die Suspension, z.B. durch kräftiges Rühren, in Bewegung gehalten wird.

Anschließend an den Imprägnierschritt A wird in einem Polymerisationsschritt B das absorbierte Styrol durch Erhöhung 35 der Temperatur auf 90 bis 140°C, vorzugsweise auf 100 bis 125°C polymerisiert. Diese Polymerisation erfolgt zweck-

- mäßigerweise direkt in der Suspension, die beim Imprägnierschritt A anfällt in Gegenwart der selben Suspensionsstabilisatoren und unter dem gleichen Druck, ebenfalls unter Rühren. Die Polymerisation wird durch organische Peroxide in
- 5 Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren) aufgelöst. Diese Peroxide können der Suspension entweder erst in der Polymerisationsstufe zugesetzt werden, vorzugsweise sind sie jedoch bereits beim Imprägnierschritt in der Suspension anwesend. Dabei können sie schon von der Polymeri-
- 10 sation her im Styrolpolymerisat enthalten gewesen sein, oder sie können diesem beim Extrudieren zugemischt worden sein. Es ist aber auch möglich, die Peroxide in Styrol gelöst der Suspension beim Imprägnierschritt zuzugeben.
- 15 Im Verlauf des Polymerisationsschritts nimmt das Volumen der Styrolpolymerisat-Teilchen entsprechend dem Mengenverhältnis Polymerisat zu Monomeres zu, außerdem werden zylinderförmige oder sonstwie unregelmäßig geformte Teilchen in kugelförmige umgewandelt.
- 20 Geht man im Fall von runden Teilchen von Randfraktionen mit zu geringer Teilchengröße aus, so gelingt es durch das erfindungsgemäße Verfahren auf einfache Weise, die Teilchen so zu vergrößern, daß sie in der Praxis zur Herstellung von
- 25 Schaumstoff-Formkörpern Verwendung finden können. Man kann die Verfahrensschritte A + B dabei auch zwei oder mehrere Male wiederholen, wenn man eine entsprechend starke Erhöhung der Teilchengröße erreichen will.
- 30 Bei der Umwandlung von zylinderförmigem Extrudergranulat in kugelförmige Perlen hat das erfindungsgemäße Verfahren darüber hinaus noch den Vorteil, daß wegen der weichmachenden Wirkung der absorbierten Monomeren auf das Polymerisat die Behandlungstemperatur um etwa 10 bis 15°C gesenkt werden
- 35 kann. Dadurch sinkt der Innenwassergehalt der Styrolpolymerisat-Perlen und diese brauchen nicht mehr so stark oder gar

nicht mehr getrocknet werden. Außerdem ist es möglich, lösliche Hilfsstoffe, wie Amine oder Bromverbindungen, gezielt in das Styrolpolymerisat einzuführen, wodurch eine einfache Regulierung der Zellstruktur der anschließend hergestellten
5 Schaumstoffe möglich wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten expandierbaren Styrolpolymerisate können auf übliche Weise durch Behandlung mit heißen Gasen unter Freisetzung der Treibmittel in Schaumstoffe über-
10 führt werden.

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

15 Beispiel 1

In einen verschlossenen 40 l-Rührdruckkessel werden 17 l Wasser gegeben. Anschließend werden 110 g Trinatriumphosphat und 13 kg eines kugelförmigen Polystyrols eingefüllt, welches
20 ches 6,2 % Pentan als Treibmittel enthält, und einen mittleren Perldurchmesser von 0,5 mm aufweist. Die Suspension wird unter Rühren mit 330 ml einer 35 %igen Calciumchlorid-Lösung versetzt, danach werden 15 ml eines Arylalkylsulfonates als Emulgierhilfsmittel und 680 ml einer 10 %igen wäß-
25 rigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon eingefüllt. Dieser wäßrigen Lösung werden 3,25 kg Styrol, welches 0,36 % tert.-Butylperbenzoat enthält, zugegeben. Nach Aufpressen von 1 bar Stickstoff wird bei 20°C 1 Stunde lang gerührt, danach wird die Temperatur innerhalb von 3 Stunden auf 90°C
30 und weitere 2,5 Stunden auf 115°C erhöht und dort 6 Stunden belassen. Nach dem Abkühlen werden Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 0,54 mm erhalten, ohne daß nebenher feinpulvriges Polystyrol entstanden ist. Die Perlen werden von der wäßrigen Phase abgetrennt, gewaschen, getrock-
35 net und mit 0,04 % Zinkstearat oberflächlich beschichtet. Beim Vorschäumen mit Wasserdampf neigt das Produkt zum Ver-



kleben. Beim Ausschäumen in einem Formkörperautomaten bei einem Druck von 1,0 bar werden Mindestformverweilzeiten von 200 Sekunden erreicht.

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die expandierbaren Polystyrolperlen mit einem Pigmentfarbstoff dunkelblau eingefärbt sind. Man erhält ein Produkt mit gleichmäßiger Farb-
10 verteilung in der Perle. Weiße, nicht eingefärbte Polystyrolteilchen, die bei einer separaten Polymerisation des Styrols entstehen würden, werden nicht gebildet.

Beispiel 3

15

In einen 40 l-Rührdruckkessel werden 17 l Wasser gegeben, in dem 110 g Trinatriumphosphat gelöst sind. Hierzu werden innerhalb von 15 Minuten 330 ml einer 35 %igen Calciumchlorid-Lösung getropft. Dann werden 10,8 kg eines 6 % Pentan-
20 enthaltenden Polystyrols mit einem mittleren Perldurchmesser von 0,2 mm eingefüllt. Anschließend werden 5,42 kg Styrol, in dem 19,5 g tert.-Butylperbenzoat gelöst sind, zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei 20°C werden 1,5 ml Emulgator und 680 ml einer 10 %igen Polyvinylpyrrolidon-
25 Lösung zugegeben. Danach wird unter Rühren innerhalb von 5 Stunden auf 105°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden 1 350 ml Pentan mit Hilfe von Stickstoff dem Reaktionsgemisch zugedrückt. Anschließend heizt man auf 115°C auf und beläßt bei dieser Temperatur für weitere 4 Stunden.
30 Nach dem Abkühlen werden die erhaltenen Perlen mit einem mittleren Durchmesser von 0,22 mm wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Beim 6-minütigen Vorschäumen mit Wasserdampf werden Schaumperlen mit sehr niedrigem Schüttgewicht von 10 g/l erhalten.

35

Beispiel 4

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 100 % monomeres Styrol, bezogen auf expandierbares Polystyrol, eingesetzt wird, in dem 0,36 % tert.-Butylperbenzoat gelöst ist. Ferner werden 1,5 l Pentan zugesetzt. Das entsprechend aufgearbeitete Endprodukt weist einen Treibmittelgehalt von 6,8 % auf und besitzt einen mittleren Perldurchmesser von 0,6 mm. Das mit 12 Zellen/mm sehr feinzellige Material zeigt das gleiche Schäumverhalten wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 5

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 17 l Wasser eingefüllt, in welchem 110 g Trinatriumphosphat gelöst sind. Dazu gibt man 6,5 kg eines Polystyrolgranulates mit einer Länge von 0,5 mm und einem Durchmesser von 0,8 mm, welches 5 % Pentan enthält. Danach werden 330 ml einer 35 %igen Calciumchloridlösung zugegeben, dann 15 ml eines Emulgators und 680 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon und schließlich 6,5 kg Styrol, in dem 0,36 % tert.-Butylperbenzoat gelöst sind. Man rührt die Mischung bei 20°C 2 Stunden lang, preßt 5 bar Stickstoff auf, danach wird innerhalb von 3 Stunden gleichmäßig auf 100°C erhitzt, wonach 700 g Pentan mit Stickstoff zgedrückt werden. Dann wird innerhalb von 2 Stunden auf 115°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für 6 Stunden beibehalten. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen runden Perlen besitzen einen mittleren Durchmesser von 1,0 mm bei einer engen Verteilungsbreite. Das mit 0,04 % Zinkstearat beschichtete Produkt ergibt beim Vorschäumen Schaumperlen mit einem Schüttgewicht unter 12 g/l und einer Zellzahl von 10 bis 12 Zellen/mm.

Beispiel 6

35

Beispiel 5 wird wiederholt, wobei jedoch ein treibmittelhal-

5 tiges Polystyrol-Extrudergranulat eingesetzt wird, dem 1 % Hexabromcyclododecan und 1 000 ppm n-Hexylamin beim Extrudieren zugesetzt wurden. Es entsteht ein perlfförmiges Material mit einem mittleren Durchmesser von 1,0 mm bei unverändert enger Verteilungsbreite. Beim Vorschäumen wird ein grobzelliges Produkt mit 6 bis 8 Zellen/mm erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen, expandierbaren Styrolpolymerisaten durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von teilchenförmigem, treibmittelhaltigem Styrolpolymerisat in wäßriger Suspension, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - A. treibmittelhaltiges Styrolpolymerisat mit einer Teilchengröße zwischen 0,1 und 5 mm wird in wäßriger Suspension bei Temperaturen unterhalb von 100°C 0,5 bis 5 Stunden lang mit 10 bis 100 Gew.% (bezogen auf das treibmittelhaltige Polymerisat) Styrol imprägniert,
 - B. das in den Styrolpolymerisat-Teilchen absorbierte Styrol wird anschließend in der wäßrigen Suspension bei Temperaturen zwischen 90 und 140°C in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.% (bezogen auf das Styrol) organischem Peroxid polymerisiert.
2. Verfahren zur Herstellung von Styrolpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe A ausgeht von kugelförmigen Styrolpolymerisat-Teilchen mit einem mittleren Durchmesser zwischen 0,2 und 0,5 mm, wobei in Stufe B durch das polymerisierende Styrol der Durchmesser vergrößert wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Styrolpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe A ausgeht von zylinderförmigen Styrolpolymerisat-Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 2 mm und einer Länge zwischen 0,3 und 3 mm, wobei in Stufe B unter Volumenvergrößerung durch das polymerisierende Styrol die Zylinderform in eine Kugelform umgewandelt wird.

بسر



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000572

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0482

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 3 553 112</u> (J.L.WEINSTEIN u.a.) * Ansprüche 1-4; Spalte 4, Zeilen 52-64; Spalte 5, Zeilen 3-8 * ---	1-3	C 08 J 9/20 // C 08 F 257/02
D	<u>DE - A - 2 338 132</u> (SEKISUI KAGAKU KOGYO) * Patentansprüche 1,3,6 * --	2	
A	<u>FR - A - 1 368 544</u> (BASF) * Beispiel 7 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 J 9/20 C 08 J 9/16 C 08 F 257/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 01-11-1978	
		Prüfer HALLEMESCH	