

(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
11. Mai 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/048168 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 25/06 (2006.01) C08F 36/06 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)

67141 Neuhofen (DE). SCHWABEN, Hans-Dieter
[DE/DE]; Portugieserweg 6, 76835 Rhodt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011487

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004053836.0 4. November 2004 (04.11.2004) DE
102005042393.0 6. September 2005 (06.09.2005) DE

(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*): MEHLER, Christof
[DE/DE]; Schwabenheimer Str. 56A, 69221 Dossenheim
(DE). DEARMITT, Chris [SE/DE]; Q7 17A, 68161
Mannheim (DE). DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immen-
gartenstr. 31a, 67487 Maikammer (DE). NIESSNER,
Norbert [DE/DE]; Im Haag 17, 67159 Friedelsheim (DE).
SCHWITTAY, Claudius [DE/DE]; Tattersall 41, 68165
Mannheim (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; Mainstr.5,

(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,
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 Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOSITIONS CONTAINING MINERAL OIL AND A FILLER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MINERALÖL UND FÜLLSTOFF ENTHALTENDEN, POLY-
MEREN ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing homopolymers or copolymers consisting of styrene monomers and/or diene monomers or mixtures thereof by anionic or radical polymerisation. The method is characterised in that the aforementioned additives are supplied in the form of a suspension of filler in the mineral oil. The invention also relates to an impact-resistant polystyrene that can be produced by anionic polymerisation, said polystyrene having a total butadiene content of between 10 and 50 wt. % and a filler content of between 2 and 10 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mineralöl und Füllstoff enthaltenden Homopoly-
meren oder Copolymeren aus Styrolmonomeren und/oder Dienmonomeren oder deren Mischungen durch anionische oder radi-
kalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Zusatzstoffe in Form einer Aufschlämmung des Füllstoffs in
Mineralöl zugefügt wird. Des weiteren betrifft die Erfindung durch anionische Polymerisation herstellbares schlagzähes Polystyrol
mit einem Gesamtbutadiengehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Füllstoffgehalt von 2 bis 10 Gew.-%.

WO 2006/048168 A1

Verfahren zur Herstellung von Mineralöl und Füllstoff enthaltenden, polymeren Zusammensetzungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mineralöl und Füllstoff enthaltenden Homopolymeren oder Copolymeren aus Styrolmonomeren und/oder Dienmonomeren oder deren Mischungen durch anionische oder radikalische Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Zusatzstoffe in Form einer Aufschläm-

10

mung des Füllstoffs in Mineralöl zugefügt wird.

Polymere aus Styrolmonomeren und/oder Dienmonomeren sind beispielsweise die Homopolymere Polystyrol (PS oder auch GPPS, General Purpose Polystyrene = Standard-Polystyrol), Polybutadien (PB) und Polyisopren (PI), sowie die Copolymere Styrol-

15

α -Methylstyrol-Copolymer, schlagzähes Polystyrol (HIPS, High Impact Polystyrene, z.B. Polybutadien-Kautschuk dispergiert in einer Polystyrol-Hartmatrix) und Styrol-Butadien-Blockcopolymere. Die genannten Polymere können durch verschiedene Polymerisationsverfahren hergestellt werden, etwa durch radikalische oder anionische Polymerisation.

20

Die durch anionische Polymerisation erhaltenen Polymere weisen gegenüber den auf radikalischem Wege erhaltene Produkten einige Vorteile auf, u.a. geringere Restmonomeren- und Oligomeregehalte. Radikalische und anionische Polymerisation sind verschieden. Bei der radikalischen Polymerisation verläuft die Reaktion über freie Radikale und es werden z.B. peroxidische Initiatoren verwendet, wogegen die anionische Polymerisation über "lebende" Carbanionen abläuft und beispielsweise Alkalimetallorganylverbindungen als Initiatoren verwendet werden.

25

Die anionische Polymerisation verläuft wesentlich schneller und führt zu höheren Umsätzen, als die radikalische Polymerisation. Die Temperaturkontrolle der exothermen Reaktion ist aufgrund der hohen Geschwindigkeit schwierig. Dem kann man Verwendung von sogenannten Retardern (etwa Al-, Zn- oder Mg-Organylverbindungen) begegnen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit senken. Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt bei der anionischen Kautschukherstellung in der Regel so schnell zu,

35

dass eine Verdünnung der Reaktionsmischung mit einem inerten Lösungsmittel erforderlich ist. Nach Verbrauch der Monomeren, d.h. am Ende der Polymerisation, wird bevorzugt mit einem Kettenabbruchmittel, z.B. einer protischen Substanz wie Alkoholen, abgebrochen. Die anionische Polymerisation von Styrol und/oder Butadien ist beispielsweise in der WO-A 98/07765 und WO-A 98/07766 beschrieben.

40

Üblicherweise wird das bei der anionischen Polymerisation erhaltene Polymere nach Beendigung der Polymerisation aufgearbeitet, insbesondere von Hilfs- und Begleitstof-

2

fen, wie z.B. mitverwendeten Lösungsmitteln, befreit. Dies erfolgt üblicherweise mittels einer Entgasung. Unter Entgasung sollen alle Maßnahmen verstanden werden, mit denen die abzutrennenden Hilfs- und Begleitstoffe in den gasförmigen Zustand oder in ein Aerosol (kleinste feste oder flüssige Partikel in einem Gas dispergiert) überführt und entfernt werden. Geeignete Entgasungsvorrichtungen für eine solche Aufarbeitung („Entgasungsstufe“) sind beispielsweise übliche Entgasungsextruder, Teilverdampfer, Strangentgaser oder Vakuumtöpfe.

Es ist bekannt, dem Polymeren Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Mineralöl oder Füllstoffe zuzugeben, um dem Polymeren das gewünschte Eigenschaftsprofil zu verleihen. Dies wird auch als Additivierung bezeichnet.

Die WO-A 01/85816 lehrt, anionisch polymerisiertem, schlagzähem Polystyrol zur Erhöhung der Reißdehnung, Mineralöl als Zusatzstoff zuzufügen. Das Mineralöl wird in der Regel nach dem Einmischen der Abbruchlösung und vor der Entgasung, dem Polymeren zugefügt. Die auf diese Weise erhaltenen Polymere haben vorteilhafte Eigenschaften, jedoch treten bei den bisherigen Herstellverfahren unerwünschte Materialverluste auf. Insbesondere ein Teil der Zusatzstoffe kann wieder verloren gehen. Durch diese Verluste während der Aufarbeitung bzw. Additivierung ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt.

Allgemein ist aus dem Stand der Technik bekannt, Polymere mit Füllstoffen zu versehen (Kunststoffhandbuch 4 „Polystyrol“; Hrsg. Gausepohl und Gellert; Hanser Verlag München 1996 S.213ff). Dadurch lassen sich gewisse Eigenschaftsprofile einstellen wie beispielsweise Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, Eintrübung, Dichte oder Einfärbung der obengenannten Polymere. Im Stand der Technik (Beispiel für technische Thermoplaste: Kunststoffhandbuch 3 „Polyamide“; Hrsg. Bottenbruch und Binsack; Hanser Verlag München 1998 S.109) wird der Füllstoff stets als Feststoff eingetragen. Feststoffhandling ist aus arbeitshygienischen Gründen problematisch. Weiterhin muss zur Verhinderung von Lufteinschlüssen eine Entlüftung / Entgasung möglich sein. Schließlich lassen sich Füllstoffe nur mittels großer Scherkräfte - wie sie beispielsweise Extruder ausüben - ins Polymer eindispersieren. Die hohen Temperaturen und die angesprochenen Scherkräfte können zu Materialschäden insbesondere zum Verlust günstiger Materialeigenschaften führen.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuwehren. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein wirtschaftliches und prozessfähiges Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymeren aus Styrolmonomeren und/oder Dienmonomeren bereitzustellen.

Demgemäß wurde das eingangs genannten Verfahren gefunden, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Aufschlämmung des Füllstoffs im Mineralöl eingesetzt wird.

3

Die Dispergierung der beiden Zusatzstoffe ließ sich überraschenderweise viel schonender und auch kostengünstiger bewerkstelligen. Bereits einfache statische Mischer reichen in der Regel aus um eine gute Dispergierung der Zusatzstoffe im Polymer zu erzielen. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man beispielsweise vorteilhaft Polystyrol, das einen Füllstoffgehalt von 2 bis 10 Gew.-% und einen Mineralölgehalt von 1 bis 5 Gew.-% aufweist, herstellen. Beispielsweise liefert die anionische Polymerisation von Styrol nach Anspruch 10 mit einem Alkaliorganyl als Polymerisationsinhibitor und einem Aluminiumorganyl als Retarder, und die anschließende schonende Einarbeitung der Füllstoffaufschlämmung in Mineralöl (ohne Extruder) schlagzähes Polystyrol, bei dem der Füllstoff hervorragend dispergiert ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Styrolmonomere oder Dienmonomere oder deren Mischungen, durch radikalische und insbesondere anionische Polymerisation, zu Homo- oder Copolymeren polymerisiert.

Als Styrolmonomere sind alle vinylaromatischen Monomere geeignet, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Als Dienmonomere kommen alle polymerisierbaren Diene in Betracht, insbesondere 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperylen oder Mischungen davon. Bevorzugt ist 1,3-Butadien (kurz: Butadien).

Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren Alkalimetallorganyle, insbesondere mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt, oder auch Alkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid. Zweckmäßigerweise werden als Alkalimetallorganyle lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl-lithium oder die multifunktionellen Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium.

Zur Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit können polymerisationsgeschwindigkeitsvermindernde Zusätze, sogenannte Retarder wie in WO 98/07766 beschrieben, zugegeben werden. Als Retarder eignen sich beispielsweise Metallorganyle eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems. Beispielsweise können die Organyle der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg verwendet werden. Bevorzugt verwendet man Triisobutylalu-

minium (TIBA), Tri-n-hexylaluminium, Dibutylmagnesium oder Dibutylzink, bzw. deren Mischungen, als Retarder (siehe WO-A 98/07765, WO-A 98/07766 und WO-A 04/39855). Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium (TIBA) eingesetzt.

- 5 Die benötigte Menge an Polymerisationsinitiatoren richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Retarders und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 mol-% Alkalimetallorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der
10 eingesetzten Monomeren.

- Die benötigte Menge an Retarder richtet sich u.a. nach der Art des verwendeten Retarder's, und nach der Polymerisationstemperatur. Üblicherweise verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 5 und besondere 0,01 bis 2 mol-% Retarderverbindung, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.
15

- Das molare Verhältnis von Initiator zu Retarder kann in weiten Grenzen variieren. Es richtet sich z.B. nach der gewünschten Retardierungswirkung, der Polymerisationstemperatur, der Art und Menge (Konzentration) der eingesetzten Monomeren, und dem
20 gewünschten Molekulargewicht des Polymeren.

- Bevorzugt erfolgt die anionische Polymerisation in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung, die mindestens ein Natriumhydrid und mindestens ein Aluminiumorganyl enthält. Dieses Verfahren ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.
25

- Die Herstellung der Initiatorzusammensetzung erfolgt bevorzugt unter Mitverwendung eines Lösungs- bzw. Suspendierungsmittels (nachfolgend zusammenfassend als Lösungsmittel bezeichnet). Als Lösungsmittel eignen sich insbesondere inerte Kohlenwasserstoffe, genauer aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan,
30 Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dekalin oder Paraffinöl, oder deren Gemische. Toluol ist besonders bevorzugt.

- Die Polymerisation kann in Abwesenheit oder – bevorzugt – in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Die Polymerisation erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C verwendet. Besonders bevorzugt wird Toluol verwendet.
35

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Polymerisation unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durch, wobei das Lösungsmittel bei der Entgasung entfernt,

danach aufgefangen und wiederverwendet wird. Das Auffangen geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Kondensation der bei der Entgasung entstehenden Gase bzw. Dämpfe. Das kondensierte Lösungsmittel kann nach Reinigung z.B. durch Destillation, wiederverwendet werden.

5

Nach Beendigung der Polymerisation, d.h. nach Verbrauch der Monomeren, wird die Polymerisation abgebrochen. Während und auch nach Beendigung der Polymerisation, d.h. auch nachdem die Monomere verbraucht sind, liegen in der Reaktionsmischung „lebende“ Polymerketten vor. Lebend bedeutet, dass bei erneuter Monomerzugabe die

10 Polymerisationsreaktion sofort wieder anspringen würde, ohne dass erneut Polymerisationsinitiator zugegeben werden müsste. Durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels (kurz: Abbruchmittels), wird die Reaktion schließlich abgebrochen. Dabei terminiert das Abbruchmittel die lebenden Polymerkettenenden irreversibel.

- 15 Als Abbruchmittel kommen alle protonenaktiven Substanzen, und Lewis-Säuren, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Wasser, sowie C₁-C₁₀-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und die Butanole. Ebenfalls geeignet sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure, sowie Phenole. Auch anorganische Säuren wie Kohlensäure (Lösung von CO₂ in Wasser) und Borsäure
- 20 können verwendet werden.

Bevorzugt wird die Polymerisation mit dem Abbruchmittel Wasser abgebrochen.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polymere kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, in jedem druck- und temperaturfesten Reaktor durchgeführt werden, wobei es grundsätzlich möglich ist, rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) zu verwenden. Das Verfahren führt je nach Wahl der Initiatorkonzentration und –zusammensetzung, des speziell angewandten Verfahrensablaufs und anderer Parameter, wie
- 30 Temperatur und evtl. Temperaturverlauf, zu Polymerisaten mit hohem oder niedrigem Molekulargewicht. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Turmreaktoren, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein.

- 35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Polymerisation einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation ein- oder mehrstufig durchgeführt, wobei mindestens eine Stufe der Polymerisation in einem Turmreaktor oder Rohrreaktor vorgenommen wird.

- 40 Beispielsweise nimmt man die anionische Polymerisation von Styrol und Butadien zu schlagzähem Polystyrol (HIPS), bevorzugt in zwei Stufen vor: in der ersten Stufe wird ein Kautschuk hergestellt, danach wird in der zweiten Stufe monomeres Styrol zuge-

6

geben und die erhaltene Lösung des Kautschuks im Styrol, zum HIPS polymerisiert. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die zweite Stufe, also die Polymerisation der Polystyrolmatrix in Gegenwart des Kautschuks, in einem Turmreaktor oder Rohrreaktor.

5

Weitere Details zur Ausgestaltung der Reaktoren und den Betriebsbedingungen sind den Schriften WO 98/07765 und WO 98/07766 zu entnehmen, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

10 Nach der Polymerisation der Monomeren und dem Reaktionsabbruch erfolgt die Aufarbeitung der Reaktionsmischung in der Regel mittels Entgasung. Die Reaktionsmischung enthält neben dem gewünschten Polymeren beispielsweise die bei Polymerisation und Abbruch verwendeten Hilfs- und Begleitstoffe sowie ggf. nicht umgesetzte Monomere (sog. Restmonomere), und ggf. Oligomere bzw. niedermolekulare Polymere
15 als unerwünschte Nebenprodukte der Polymerisation. Bei der - bevorzugten - Ausführung der Polymerisation als Lösungspolymerisation, ist die Reaktionsmischung eine Polymerlösung und enthält als Hilfsstoff insbesondere das Lösungsmittel.

20 Durch die Entgasung werden Restmonomere und Oligomere sowie insbesondere das Lösungsmittel, abgetrennt.

Die Entgasung wird in üblicher Weise in dazu gebräuchlichen Vorrichtungen durchgeführt. Geeignete Entgasungsvorrichtungen sind beispielsweise Entgasungsextruder, Verdampfer, insbesondere Teilverdampfer, Vakuumtöpfe, Strangentgaser oder Kombinationen dieser Vorrichtungen. Den Entgasungsvorrichtungen können in üblicher Weise
25 Vorrichtungen zur Druckregulierung vor- oder nachgeschaltet sein, beispielsweise Druckregelventile.

30 Beispielsweise kann man die Reaktionsmischung entgasen, indem man sie zunächst über ein Druckregelventil in einen Teilverdampfer leitet, und danach in einen Vakuumtopf.

Die Entgasung kann einstufig oder mehrstufig, z.B. zweistufig, durchgeführt werden, wobei die einzelnen Stufen die gleichen oder verschiedene Entgasungsvorrichtungen
35 enthalten können. In der Regel entfernt bei einer mehrstufigen Entgasung die erste Stufe den größeren Anteil der insgesamt abzutrennenden Hilfsstoffe, und die zweite Stufe bzw. die weiteren Stufen, entfernen den verbliebenen Rest. Daher kann - muss jedoch nicht - die zweite Stufe bzw. die weiteren Stufen, technisch einfacher beschaffen sein als die erste Stufe. Beispielsweise kann man bei einer zweistufigen Entgasung
40 als erste Stufe die vorstehende Kombination aus Druckregelventil, Teilverdampfer und Vakuumtopf verwenden, und als zweite Stufe eine Strangentgasung.

Die Entgasungsvorrichtungen werden bei an sich bekannten Betriebsbedingungen (u.a. Druck, Temperatur, Durchsatz) üblicherweise bei 1 bis 500, insbesondere 2 bis 200 mbar Absolutdruck, und 200 bis 350, insbesondere 220 bis 300°C betrieben.

- 5 Wie bereits erwähnt, kann das bei der Entgasung abgetrennte Lösungsmittel aufgefangen und wiederverwendet werden. Das Auffangen geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Kondensation der Lösungsmittelgase (-dämpfe). Das kondensierte Lösungsmittel kann - ggf. nach Reinigung durch z.B. Destillation - wiederverwendet werden.
- 10 Die Polymere können übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Erfindungsgemäß enthalten sie als Zusatzstoff Z1 ein Mineralöl und als Zusatzstoff Z2 einen oder mehrere Füllstoffe.

Das Mineralöl Z1 verbessert die mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Polymeren, insbesondere erhöht es die Reißdehnung.

Als Mineralöl sind alle, üblicherweise aus mineralischen Rohstoffen (Erdöl, Braun-, Steinkohle, Holz, Torf) gewonnenen, flüssigen Destillationsprodukte geeignet. Sie bestehen in der Regel aus Gemischen gesättigter Kohlenwasserstoffe und sind unverseifbar. Geeignete Mineralöle sind z.B. Benzin, Dieselöle, Heizöle, Schmieröle, Leuchtpetroleum, Isolieröle. Auch flüssige Paraffine, also Gemische gereinigter, gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, sind geeignet.

Bevorzugt weisen die geeigneten Mineralöle folgende Eigenschaften auf:

- 25
- Dichte: 0,75 bis 1,0 g/ml nach DIN 51757 bei 15°C
 - Viskosität (kinematisch): 50 bis 90 mm²/s nach DIN 51562 bei 40°C
 - Erstarrungspunkt: -30 bis + 10°C nach DIN/ISO 3016
 - Flammpunkt: 200 bis 350°C nach ISO 2592
- 30
- unlöslich in Wasser.

Besonders bevorzugt verwendet man Weißöl als Mineralöl, beispielsweise das medizinische Weißöl Winog® 70 von Fa. Wintershall AG, ein Mineralöl mit folgenden Eigenschaften:

- 35
- Dichte: ca. 0,867 g/ml bei 15°C nach DIN 51757
 - kinematische Viskosität: ca. 70 mm²/s bei 40°C nach DIN 51562
 - Erstarrungspunkt: ca. -9°C nach DIN/ISO 3016
 - Flammpunkt: ca. 266°C nach ISO 2592
- 40
- unlöslich in Wasser.

Als Füllstoffe (Z2) dienen alle anisotropen oder isotropen Partikel. Insbesondere eignen sich beispielsweise Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulvertes Quarz (Quarzpulver, Aerosil, amorphes SiO₂, gemahlener Sand), Titandioxid (mit oder ohne Coating, als Anatas, Rutil oder als Mischform), Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum (normal oder „IT extra“ Grade“), Aluminiumoxid oder -hydroxid, sowie Mischformen (z.B. Boehmit), Montmorillonit, Bimsstein, Vulkanasche, Glaspulver, Schlacke, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

Insbesondere geeignet ist Calciumcarbonat als Füllstoff (1 mm bis 100 nm, mit Coating aus z.B. Stearat, Emulgator etc, oder auch ohne Coating),.

Die Füllstoffe werden üblicherweise in einer Teilchengröße von 0,01µm bis 100µm, besonders bevorzugt von 0,1µm bis 10µm eingesetzt. Durch Vermahlung oder Fällung erhaltene Füllstoffe (wie z. B. Calciumcarbonat in diesem Teilchengrößenbereich sind von verschiedenen Firmen erhältlich (z.B.: Fa. OMYA (Köln), Fa. IMERYS (Cornwall, England)).

Erfindungsgemäß wird der Füllstoff (Z2) im Mineralöl (Z1) vordispersiert (aufgeschlämmt).

Zur Herstellung der Aufschlämmung kann es hilfreich sein, Tenside als Dispersionshilfsmittel zuzusetzen. Das Dispersionsmittel stabilisiert aufgrund seiner grenzflächenaktiven Eigenschaften die Mischung aus dem polaren Füllstoff und dem unpolaren Mineralöl und - sofern vorhanden - dem unpolaren Verdünnungsmittel, und unterbindet die Entmischung der Phasen.

Als Dispersionsmittel für die Aufschlämmung eignen sich alle Substanzen, die zur Stabilisierung von Mischungen aus polaren Festkörpern in unpolaren Lösungsmitteln geeignet sind. Verwendet werden insbesondere grenzflächenaktive Stoffe, z.B. Tenside. Geeignet sind z.B. nichtionische (neutrale) und ionische (anionische, kationische und amphotere) Dispersionsmittel, bzw. Dispersionsmittel aufgebaut aus Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 22 C-Atomen. Dabei kann der Kohlenwasserstoffrest des Dispersionsmittels aliphatisch (z.B. linear, verzweigt), cycloaliphatisch oder aromatisch, sowie gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert sein.

Weitere Angaben zu Dispersionsmitteln sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen (z.B. Brezesinski et al., Grenzflächen und Kolloide, Spektrum Verlag; A. Stüttgen et al. Technischer Background Netz- und Dispergieradditive in Firmenschrift TEGO® Dispers der Fa. Degussa, s. hier insbesondere das Dispergiermittel TEGO® Dispers 700).

Für die Dispergierung der Feststoffe kommen die mechanische Zerkleinerung durch Mahlen und Reiben wie beispielsweise in Kolloidmühlen oder die Zerkleinerung durch Ultraschall in Betracht. Verschiedene Dispergiermaschinen, die sich auch zur Herstel-

lung von Aufschlämmungen eignen, sind auch in Chemietechnik, Verlag Europa-Lehrmittel, S. 219 beschrieben.

5 Die Zugabe der Aufschlämmung erfolgt vorzugsweise nach der weiter oben beschriebenen Entgasung der Reaktionsmischung. Das Zufügen kann diskontinuierlich, beispielsweise auf einmal (dies ist bevorzugt) oder mehreren Portionen, oder auch kontinuierlich, erfolgen. Die kontinuierliche Zugabe ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die Polymerisation der Monomeren ebenfalls kontinuierlich erfolgt. Beispielsweise kann man die Aufschlämmung kontinuierlich der Reaktionsmischung, welche den Polymerisationsreaktor kontinuierlich verlässt, zudosieren. Bevorzugt erfolgt das Zufügen unter 10 Durchmischung, z.B. mittels Rühren, oder bei kontinuierlicher Zugabe mittels statischer Mischelemente, beispielsweise Sulzer-Mischern.

15 Neben den ausführlich beschriebenen Zusatzstoffen, Füllstoff und Mineralöl können noch andere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfen zugesetzt werden: beispielsweise Antioxidantien, Lichtschutzmittel und Pigmente.

Bevorzugt verwendet man das Mineralöl Z1 in Mengen von 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 und besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Polymer.

20 Der Füllstoff Z2 wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10, insbesondere 0,5 bis 8 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew. % bezogen auf das Polymer zugesetzt.

25 Die Aufschlämmung hat einen Füllstoffanteil von in der Regel 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-%.

30 Sofern man ein Antioxidans verwendet, geschieht dies in Mengen von bevorzugt 0,01 bis 0,3, insbesondere 0,02 bis 0,2 und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%. Sofern ein Lichtstabilisator verwendet wird, betragen die Mengen bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%. Diese Mengenangaben beziehen sich auf das erhaltene Polymer.

Das mit den Zusatzstoffen Z1 und ggf. Z2 versehene Polymer wird schließlich in üblicher Weise weiterverarbeitet, beispielsweise granuliert und getrocknet.

35 Die Zugabe der Zusatzstoffe erfolgt idealerweise direkt zur Polymerschmelze (nach der Entgasung) über eine Dosierpumpe. Die Verteilung der Zusatzstoffe in der Polymerschmelze erfolgt vorzugsweise in einem statischen Mischer.

40 Aus den erfindungsgemäßen Homo- und Copolymeren lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge) Folien, Fasern und Schäume aller Art herstellen.

Die erfindungsgemäßen Polymere zeichnen sich außerdem durch einen geringen Gehalt an Restmonomeren bzw. -oligomeren aus. Dieser Vorteil fällt insbesondere bei den styrolhaltigen Polymeren PS, HIPS und S-B ins Gewicht, weil der geringe Gehalt an Styrol-Restmonomeren und Styrol-Oligomeren eine nachträgliche Entgasung – z.B. auf einem Entgasungsextruder, verbunden mit höheren Kosten und nachteiliger thermischer Schädigung des Polymeren (Depolymerisation) – überflüssig macht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch erstmals ein mittels anionischer Polymerisation gewonnenes schlagzähes Polystyrol mit einem Füllstoffgehalt von 2 bis 10 Gew.-% zugänglich, das gegenüber herkömmlichen schlagzähen Polystyrolen sowohl eine verbesserte Steifigkeit als auch eine erhöhte Zähigkeit aufweist.

In der Regel wird durch Zusatz von Füllstoffen zu schlagfestem Polystyrol die Zähigkeit schlechter und die Steifigkeit besser. Dabei werden sowohl mit isotropen Füllstoffen (d.h. solche mit einem „Aspektverhältnis“ wie Talkum, Rutil etc), als auch mit anisotropen Füllstoffen (wie z.B. gemahlenes Calciumcarbonat) deutliche Einbußen in der Zähigkeit beobachtet. GB 1,528,09 beispielsweise offenbart HIPS-Polymere mit einem Füllstoffgehalt von 10-20 % (Calciumcarbonat mit einem Durchmesser von 8 µm), die gegenüber HIPS eine deutlich niedrigere Zähigkeit und schlechtere Oberflächeneigenschaften aufweisen.

Zur Lösung dieses Problems wird in dieser Patentschrift die Inclusion der CaCO₃-Teilchen in den Kautschuk vorgeschlagen. Nachteilig ist hier jedoch, dass direkt in den Polymerisationsprozess eingegriffen wird und zudem das mit Füllstoff versehene HIPS schlechtere Eigenschaften aufweist als das bereits bekannte HIPS.

DD 1571 03 schlägt zur Lösung der Schlagzähigkeitsproblematik vor, Füllstoffe zunächst mit einem hoch-butadienhaltigen Polymer (z.B. einem S/B-Elastomer) zu mischen und danach HIPS zuzusetzen. In diesem Verfahren werden 10-50 Gew. % S/B zu 90-50 Gew.-% Füllstoff hinzugesetzt. Das resultierende Produkt zeigt eine gute (Kerb)Schlagzähigkeit, ist jedoch in seinem gesamten Eigenschaftsprofil aus Steifigkeit (E-Modul), Zähigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Fließfähigkeit nicht überall gleichwertig wie das Ausgangsprodukt HIPS.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich wie bereits erwähnt ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einem Füllstoffgehalt von 2 bis 10 Gew.-% herstellen, das gegenüber radikalisch polymerisierten schlagzähem Polystyrol sowohl eine verbesserte Steifigkeit als auch eine verbesserte Zähigkeit aufweist.

Das Material mit den hervorragenden Eigenschaften lässt sich einfach wie in Beispiel 1 gezeigt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen, indem der aufgeschlämmte Füllstoff am Ende der Polymerisation in die Polymerschmelze eingemischt wird.

Um die erwähnte Eigenschaften zu erhalten sollte das schlagzähe Polystyrol einen Gesamtpolybutadiengehalt der Komponenten A (Polystyrolmatrix) und B (Kautschuk) von 10 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% aufweisen.

Weist das schlagzähe Polystyrol einen Gesamtpolybutadiengehalt von weniger als 10 Gew.-% auf, so kann dem schlagzähen Polystyrol ein Polybutadien-Kautschuk oder ein polybutadienreicher Kautschuk zugesetzt werden, sodass der Gesamtpolybutadiengehalt auf mindestens 10 Gew.-% ansteigt.

Weiterhin wurde gefunden, dass schlagzähes Polystyrol enthaltend

- 90 bis 98 Gew.-% eines anionisch polymerisierten schlagzähen Polystyrols mit einem Gesamtpolybutadiengehalt von 10 bis 50 Gew.-% und
- 2 bis 10 Gew.-% eines Füllstoffs

durch Compoundierung des pulverigen Füllstoffs und der Polymerschmelze zum Beispiel in einem Extruder gewonnen werden kann. Das Verfahren weist zwar die eingangs erwähnten Nachteile auf, führt jedoch ebenfalls zu einem schlagzähen Polystyrol mit hohem Füllstoffgehalt und den eingangs erwähnten Eigenschaften hoher Steifigkeit und guter Zähigkeit.

Insbesondere lässt sich mit den obengenannten Verfahren ein anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einem Füllstoffgehalt von 4 bis 10 Gew.-%, einer Fließrate $MVR_{200^{\circ}C/5kg}$ (ISO 1133) von größer 4.5 ml/10 min, einem E-Modul (ISO 527) von größer 1900 MPa, einer Vicat-Erweichungstemperatur (ISO 306) von größer 90°C und einer Kerbschlagzähigkeit acA nach Charpy (ISO 179 1eA) von größer 11 kJ/m² herstellen. Diese interessanten Polymere waren im Stand der Technik bisher nicht beschrieben und sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von anionisch polymersiertem, schlagzähen Polystyrol mit 2,8 Gew.-% Calciumcarbonat und 2,5 Gew.-% Weissöl

a) Herstellung der Initiatorlösung: Triethylaluminium/Natriumhydrid

1656 g Ethylbenzol, 837 g Styrol, 26,4 g einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid (NaH) in Weissöl (Fa. Chemmetall) und 71 g Tetrahydrofuran wurden bei 25°C gemischt. 10 Minuten nach der NaH Zugabe wurden 377 g einer 20%igen Lösung von

Triethylaluminium (TEA) in Ethylbenzol (Fa. Crompton) zugegeben und die Lösung 3 Stunden lang auf 50°C erwärmt.

b) Kautschuk Herstellung: Styrol/Butadien/Styrol-Copolymer (17/120/5 kg/mol)

5

In einem 1500 l fassenden Rührkessel wurden 411 kg trockenes Ethylbenzol vorgelegt und unter Rühren mit 22,1 kg Styrol versetzt. Die Mischung wurde auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 636 g einer 12%igen Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Nach 10 Minuten wurde die Lösung auf 60°C aufgeheizt und danach

10

28,4 kg Butadien zum Reaktionsansatz zugegeben. Nach 20 Minuten wurde die Lösung auf 55°C gekühlt, anschließend wurden weitere 22,4 kg Butadien zugegeben.

Nach 25 Minuten wurde die Lösung auf 55°C gekühlt und 20,8 kg Butadien zugegeben.

Nach 25 Minuten wurde die Lösung auf 55°C gekühlt und 19,2 kg Butadien zugegeben.

15

Nach 25 Minuten wurde die Lösung auf 55°C gekühlt und 17,6 kg Butadien zugegeben.

Nach 25 Minuten wurde die Lösung auf 55°C gekühlt und 24 kg Butadien zugegeben.

Nach 10 Minuten wurden 5,5 kg Styrol zugegeben.

Nach weiteren 30 min wurde die Lösung auf 80°C gekühlt und 653 g einer 20%igen

20

Lösung von Triethylaluminium (TEA) in Ethylbenzol (Fa. Crompton) zugegeben. Die Lösung wies zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 28,2 Gew.-% auf.

Durch Zugabe von 229 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 20,1 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine monomodale Verteilung. Die Blocklängen der Styrol/Butadien/Styrol-Polymere

25

betragen 17/120/5 kg/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm.

c) Herstellung von anionisch polymersiertem, schlagzähen Polystyrol mit 2,8 Gew.-% Calciumcarbonat und 2,5 Gew.-% Weissöl

30

Die unter b) genannte Kautschuklösung wurde im Puffertank bei Raumtemperatur gelagert. Vor Entleerung des Tanks und um das kontinuierliche Verfahren zu versorgen, wurde regelmäßig ein neuer Kautschuk mit der gleichen Rezeptur in den Tank übergeführt.

35

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 50-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium und einem Siedekühlungs System für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel (50% Stand)

40

wurden unter Rühren (115 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 5,4 kg/h Styrol, 10,6 kg/h der Kautschuklösung und eine Lösung aus 250 g/h der unter a) genannten Initiatorlösung dosiert und bei einer konstanten Außentemperatur von 130-150°C gerührt. Die Lösung wurde in einen 7 m lang Rohrreaktor (Durchmesser = 500 mm) wei-

tergefördert, der mit drei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Außentemperatur von 150 C, die zweite auf 170 C, die dritte auf 190 C eingeregelt.

- 5 Der Austrag des Reaktors wurde mit 100 g/h Wasser versetzt, über einen Mischer und anschließend über ein auf 250°C beheiztes Rohrstück geführt. Dann wurde die Schmelze über ein Druckregelventil in einen 280°C heißen Teilverdampfer geführt und in einen bei 5 mbar und 280°C betriebenen Vacuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen. Der Austrag wurde über einen Mischer mit 850 g/h
- 10 eine CaCO₃ Aufschlammung (eine Aufschlammung aus 160 g Irganox 1076® (Fa. Ciba), 2000 g Weißöl (Winog®70 von Fa. Wintershall) und 4000 g einer 78% CaCO₃ Slurry in Weißöl) versetzt und anschließend granuliert.

- 15 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 42 Gew.-%.

Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol bestimmt.

- 20 Anschließend wurde das Polymer entgast, das Ethylbenzol abdestilliert und für eine erneute Kautschuk-Herstellung verwendet.

- 25 Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen ließ sich zeigen, dass der Füllstoff und das Weißöl im Polymer gut dispergiert waren.

Vergleichsbeispiel 1

- 30 Die analoge Durchführung des obigen Versuchs mit dem Unterschied, dass der Füllstoff als Pulver direkt zur Schmelze gegeben wurde, lieferte kein homogen dispergiertes Produkt. Ein homogenes Produkt konnte hier nur erhalten werden, wenn eine aufwendige Aufarbeitung mittels z.B. eines Extruders mit Entgasungsöffnung gewählt wurde. Neben den deutlich höheren Kosten für eine derartige Aufarbeitung führt die Aufarbeitung auch zu einer unerwünschten Materialbeanspruchung des gebildeten Polymers.

35

Vergleichsbeispiel 2

- 40 Compoundierung eines radikalisch polymersierten, schlagzähen Polystyrols mit einem Gesamtpolybutadiengehalt von unter 10 Gew.-% mit unterschiedlichen Füllstoffen

Ein typisches, schlagzähes Polystyrol (Polystyrol 486 M der BASF AG) wurde auf einem Zweiwellenextruder ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer bei Schmelztempera-

turen von 220 – 250 °C und einem Durchsatz von 10 kg/h mit unterschiedlichen anorganischen Füllstoffen compoundingiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

5 Beispiel 2

Herstellung von anionisch polymersiertem, schlagzähen Polystyrol mit einem Gesamtpolybutadiengehalt von 12 Gew.-% und unterschiedlichen Füllstoffgehalten

10 a) Herstellung der Initiatorlösung: Triethylaluminium/Natriumhydrid (Mischung A)

4182 g Ethylbenzol, 900 g Styrol und 26,5 g einer 60%igen Dispersion von Natriumhydrid (NaH) in Weissöl (Fa. Chemmetall) wurden bei 25°C gemischt. 10 Minuten nach der NaH Zugabe wurden 380 g einer 20%igen Lösung von Triethylaluminium (TEA) in
15 Ethylbenzol (Fa. Crompton) zugegeben und die Lösung 3 Stunden lang bei 50°C gehalten.

b) Kautschuk Herstellung: Styrol/Butadien/Styrol-Copolymer (17/120/5 kg/mol) (Kautschuk B)

20

In einem 1500 l fassenden Rührkessel wurden 411 kg trockenes Ethylbenzol vorgelegt und unter Rühren mit 22 kg Styrol versetzt. Die Mischung wurde auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 636 g einer 12%igen Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Nach 10 Minuten wurde die Lösung auf 60°C aufgeheizt und danach 28
25 kg Butadien zum Reaktionsansatz zugegeben. Nach 20 Minuten wurde die Lösung auf 60°C gekühlt und 22,5 kg Butadien zugegeben. Nach weiteren 25 Minuten wurde die Lösung auf 60°C gekühlt und 21 kg Butadien zugegeben. Nach 25 Minuten wurde die Lösung auf 60°C gekühlt und 19 kg Butadien zugegeben. Nach 25 Minuten wurde die
30 Lösung auf 60°C gekühlt und 24 kg Butadien zugegeben. Nach 10 Minuten wurden 5,5 kg Styrol zugegeben.

Nach weiteren 30 min wurde die Lösung auf 80°C gekühlt und 23 kg der Mischung A (s. Stufe a)) zugegeben. Die Lösung wies zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt
35 von 28,3 Gew.-% auf.

Durch Zugabe von 229 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 20,2 Gew.-% erhalten. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine monomodale Verteilung. Die Blocklängen der Styrol/Butadien/Styrol-Polymere
40 betragen 20/121/5 kg/mol. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm.

c) Herstellung von anionisch polymerisiertem, schlagzähen Polystyrol

Die unter b) genannte Kautschuklösung wurde im Puffertank bei Raumtemperatur gelagert. Vor Entleerung des Tanks und um das kontinuierliche Verfahren zu versorgen, wurde regelmäßig ein neuer Kautschuk mit der gleichen Rezeptur in den Tank übergeführt.

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 50-l Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 25 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium und einem Siedekühlungs-System für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert. In den Rührkessel (50% Stand) wurden unter Rühren (115 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 7,4 kg/h Styrol und 8,7 kg/h der Kautschuklösung B dosiert und bei einer konstanten Außentemperatur von 130-150°C gerührt. Die Lösung wurde in einen 7 m lang Rohrreaktor (Durchmesser = 500 mm) weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Außentemperatur von 140° C und die zweite auf 180°C eingeregelt.

Der Austrag des Turmreaktors wurde mit 50 g/h Wasser und danach mit 320 g/h einer Additivmischung I versetzt, die zuvor aus 240 g Irganox® 1076 und 5 kg Mineralöl Winox® 70 hergestellt worden war, danach durch einen Mischer geführt und schließlich durch ein auf 250°C beheiztes Rohrstück geleitet. Danach wurde die Reaktionsmischung zur Entgasung über ein Druckregelventil in einen bei 280 °C betriebenen Teilverdampfer gefördert und in einen bei 10 mbar Absolutdruck und 280 °C betriebenen Vakuumtopf entspannt.

Das erhaltene HIPS wies folgende Restmonomergehalte auf, die wie bereits beschrieben bestimmt wurden: Styrol kleiner als 5 ppm(w), Ethylbenzol kleiner als 5 ppm(w).

Das so gewonnene anionisch polymerisierte HIPS wies einen Gesamtpolybutadiengehalt von 12 Gew.-% auf und wurde auf einem Zweiwellenextruder ZSK 30 der Fa. Werner und Pfleiderer bei Schmelztemperaturen von 220 – 250 °C und einem Durchsatz von 10 kg/h mit unterschiedlichen anorganischen Füllstoffen compoundiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

35

Die Prüfungen wurden an gespritzten Formkörpern entsprechend folgenden Normen durchgeführt:

- ISO 527: Zug/Dehnungsprüfung (E-Modul, Reißdehnung, Zugfestigkeit)
- 40 - ISO 179 1eA: Schlagpendelprüfung nach Charpy, an einem gekerbten Prüfkörper
- ISO 179 1eU: Schlagpendelprüfung nach Charpy, an einem ungekerbten Prüfkörper

Tabelle 2: Compounds aus anionischem Polystyrol und anorganischen Füllstoffen

Füllstoff part. size / μm < / d50 % Anteil	A-HIPS 12% PBu		CaCO3 Carbital 110 <10 / 2		CaCO3 Carbital 110S <10 / 2 stear.		CaCO3 Carbital 115S <20 / 3 stear.		CaCO3 Carbital SV < 2 / 1 stear.		Kaolin Kaolin B22 <10 / 2		Talkum Korea Talkum <30 / 10		Quarzmehl Sikron 600 <10 / 3		CaCO3 Ulmer Weiß <20 / 5	
	MW		4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1	4,8	9,1
MVR 200/5 ml/10Min	4,9		4,9	4,5	4,9	4,7	4,8	4,6	4,6	4,8	4,7	4,9	4,8	5,0	-	4,8	4,7	
E-Modul / MPa	1913		2047	2179	2001	2075	2059	2143	2046	2086	2065	2158	2341	2007	-	2040	2125	
Streckspannung / MPa	27,2		26,1	25,2	26,2	25,7	25,8	25,1	26,4	26,2	27,2	26,8	26,6	26,7	-	26,0	25,0	
Reissdehnung / %	35,8		17,9	18,0	37,3	37,5	36,5	36,5	26,8	26,6	13,1	12,8	28,4	31,0	-	18,8	18,0	
VST / B / 50 / °C	90,5		91,0	91,4	90,7	91,2	91,1	91,1	91,2	91,0	91,1	91,5	90,8	90,8	-	90,9	91,3	
Charpy acA / kJ/m ²	18,3		13,5	11,1	13,8	12,2	12,8	11,5	12,3	11,3	12,3	10,1	13,9	11,8	-	12,9	11,0	

Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen eindrucksvoll, dass Compounds aus anionischem polymerisiertem, schlagzähem Polystyrol mit einem Gesamtbutadiengehalt von mehr als 10 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% Füllstoffe enthalten können und dennoch ausgezeichnete Zähigkeit aufweisen. Gleichzeitig ist die Steifigkeit gegenüber einem entsprechend gefüllten Standard HIPS verbessert worden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mineralöl und Füllstoff enthaltenden Homopolymeren oder Copolymeren aus Styrolmonomeren und/oder Dienmonomeren oder deren Mischungen durch anionische oder radikalische Polymerisation dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Zusatzstoffe in Form einer Aufschlämmung des Füllstoffs in Mineralöl zugefügt werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Mineralöl und Füllstoff enthaltendem Polystyrol, schlagzähem Polystyrol oder Styrol-Dien-Copolymeren durch anionische Polymerisation.
10
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlämmung 60 bis 90 Gew. % Füllstoff enthält.
15
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff Calciumcarbonat verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass mittels Aufschlämmung Polymere mit einem Füllstoffgehalt von 0,1 bis 10 Gew. % bezogen auf das Polymer hergestellt werden.
20
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt wird, wobei das Lösungsmittel am Ende der Polymerisation durch Entgasung entfernt wird.
25
7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass vor Zugabe der Aufschlämmung das Reaktionsgemisch entgast wird.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation kontinuierlich, in einem Turmreaktor oder Rohrreaktor durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlämmung über Dosierpumpen zudosiert wird und in einem statischen Mischer im Polymer verteilt wird.
35
10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart einer Initiatorzusammensetzung erfolgt, die mindestens ein Lithiumorganyl und mindestens ein Aluminiumorganyl enthält.
40

11. Schlagzähes Polystyrol, erhältlich durch anionische Polymerisation enthaltend
- a) eine Matrix A aus Polystyrol und
 - b) als Kautschuk B ein Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer und /oder ein Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer, wobei der Gesamtpolybutadiengehalt der Komponenten A und B 10 bis 50 Gew.-% beträgt, und
 - c) 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Komponenten A, B und C eines Füllstoffs C.
12. Schlagzähes Polystyrol nach Anspruch 11, enthaltend
- a) eine Matrix A aus Polystyrol und
 - b) als Kautschuk B ein Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymer und /oder ein Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer, wobei der Gesamtpolybutadiengehalt der Komponenten A und B 10 bis 20 Gew.-% beträgt, und
 - c) 4 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Komponenten A, B und C eines Füllstoffs C.
13. Schlagzähes Polystyrol nach den Ansprüchen 11 und 12, wobei der Füllstoff eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum und Quarzmehl ist.
14. Schlagzähes Polystyrol nach den Ansprüchen 11 bis 13, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
15. Polystyrol nach Anspruch 11, erhältlich durch Compoundieren von 90 bis 98 Gew.-% eines anionisch polymerisierten schlagzähem Polystyrols mit einem Gesamtpolybutadiengehalt von 10 bis 50 Gew.-% und 2 bis 10 Gew.-% eines Füllstoffs.
16. Anionisch polymerisiertes, schlagzähes Polystyrol mit einem Füllstoffgehalt von 4 bis 10 Gew.-%, einer Fließrate $MVR_{200^{\circ}C/5kg}$ ((ISO 1133) von größer 4.5 ml/10 min, einem E-Modul (ISO 527) von größer 1900 MPa, einer Vicat-Erweichungstemperatur (ISO 306) von größer 90°C und einer Kerbschlagzähigkeit acA nach Charpy (ISO 179 1eA) von größer 11 kJ/m².

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/011487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08L25/06 C08F12/08 C08F36/06

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)
 C08L C08F

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/41312 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHNEIDER, MICHAEL; NIESSNER, NORBERT; GAUSEP) 19 August 1999 (1999-08-19) the whole document -----	11-13, 15
X	EP 1 176 157 A (BAYER AG) 30 January 2002 (2002-01-30) the whole document -----	11-13, 15
X	WO 2004/039855 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DESBOIS, PHILIPPE; KLEE, UWE) 13 May 2004 (2004-05-13) cited in the application the whole document -----	11-13, 15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 19 January 2006	Date of mailing of the international search report 30/01/2006
---	---

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 Van Golde, L
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/011487

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 157 103 A1 (AUST, RUDOLF, DD; HOFFMANN, KLAUS, DD; LUEDERS, GUENTER, DD; CARIUS, HANS-ECK) 13 October 1982 (1982-10-13) the whole document -----	11-13, 15
X	DE 199 27 125 A1 (BASF AG) 8 June 2000 (2000-06-08) the whole document -----	16
X	DE 196 30 063 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 29 January 1998 (1998-01-29) the whole document -----	16
A	EP 0 274 109 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13 July 1988 (1988-07-13) the whole document -----	1-16
A	WO 01/85816 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DESBOIS, PHILIPPE; SCHADE, CHRISTIAN; GAUSEPO) 15 November 2001 (2001-11-15) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/011487

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9941312	A	19-08-1999	AU 3027099 A DE 19805587 A1	30-08-1999 19-08-1999
EP 1176157	A	30-01-2002	CA 2354176 A1 DE 10037076 A1 JP 2002053624 A US 2002035226 A1	27-01-2002 07-02-2002 19-02-2002 21-03-2002
WO 2004039855	A	13-05-2004	AU 2003285297 A1 DE 10250280 A1 EP 1560860 A1	25-05-2004 13-05-2004 10-08-2005
DD 157103	A1	13-10-1982	NONE	
DE 19927125	A1	08-06-2000	NONE	
DE 19630063	A1	29-01-1998	WO 9804628 A2 EP 0914380 A2 KR 2000029502 A	05-02-1998 12-05-1999 25-05-2000
EP 0274109	A	13-07-1988	DE 3700332 A1	21-07-1988
WO 0185816	A	15-11-2001	AU 6027301 A BR 0110658 A CA 2408345 A1 CN 1427855 A DE 10022504 A1 EP 1280839 A1 JP 2003532767 T MX PA02010532 A US 2003139531 A1	20-11-2001 11-02-2003 06-11-2002 02-07-2003 15-11-2001 05-02-2003 05-11-2003 10-03-2003 24-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/011487

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
C08L25/06 C08F12/08 C08F36/06

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08F

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/41312 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHNEIDER, MICHAEL; NIESSNER, NORBERT; GAUSEP) 19. August 1999 (1999-08-19) das ganze Dokument	11-13, 15
X	EP 1 176 157 A (BAYER AG) 30. Januar 2002 (2002-01-30) das ganze Dokument	11-13, 15
X	WO 2004/039855 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DESBOIS, PHILIPPE; KLEE, UWE) 13. Mai 2004 (2004-05-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	11-13, 15
	----- -/--	

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* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19. Januar 2006

30/01/2006

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

Van Golde, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 157 103 A1 (AUST, RUDOLF, DD; HOFFMANN, KLAUS, DD; LUEDERS, GUENTER, DD; CARIUS, HANS-ECK) 13. Oktober 1982 (1982-10-13) das ganze Dokument -----	11-13, 15
X	DE 199 27 125 A1 (BASF AG) 8. Juni 2000 (2000-06-08) das ganze Dokument -----	16
X	DE 196 30 063 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 29. Januar 1998 (1998-01-29) das ganze Dokument -----	16
A	EP 0 274 109 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13. Juli 1988 (1988-07-13) das ganze Dokument -----	1-16
A	WO 01/85816 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DESBOIS, PHILIPPE; SCHADE, CHRISTIAN; GAUSEPO) 15. November 2001 (2001-11-15) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011487

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9941312	A	19-08-1999	AU	3027099 A	30-08-1999
			DE	19805587 A1	19-08-1999
EP 1176157	A	30-01-2002	CA	2354176 A1	27-01-2002
			DE	10037076 A1	07-02-2002
			JP	2002053624 A	19-02-2002
			US	2002035226 A1	21-03-2002
WO 2004039855	A	13-05-2004	AU	2003285297 A1	25-05-2004
			DE	10250280 A1	13-05-2004
			EP	1560860 A1	10-08-2005
DD 157103	A1	13-10-1982	KEINE		
DE 19927125	A1	08-06-2000	KEINE		
DE 19630063	A1	29-01-1998	WO	9804628 A2	05-02-1998
			EP	0914380 A2	12-05-1999
			KR	2000029502 A	25-05-2000
EP 0274109	A	13-07-1988	DE	3700332 A1	21-07-1988
WO 0185816	A	15-11-2001	AU	6027301 A	20-11-2001
			BR	0110658 A	11-02-2003
			CA	2408345 A1	06-11-2002
			CN	1427855 A	02-07-2003
			DE	10022504 A1	15-11-2001
			EP	1280839 A1	05-02-2003
			JP	2003532767 T	05-11-2003
			MX	PA02010532 A	10-03-2003
			US	2003139531 A1	24-07-2003