

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752132 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752132

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.07.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.07.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.01.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.07.1974 DE 2436020

26.07.1974 DE 2436026

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Postfach 1180, 4370 Marl, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Diebel, Klaus, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Troitzsch, Jürgen, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Jadamus, Hans, BRD, SAKSA, (DE)

4 •Maahs, Günther, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vaikeasti syttyvät, paisutettavat styreenipolymeraatti-muottimassat

Svårantändliga, expanderbara formmassor av styrenpolymerat

Vaikeasti syttyvät, paisutettavat styreenipolymeraatti-muottimassat - Svårantändliga, expanderbara formmassor av styrenpolymerat

Tämän keksinnön kohteena ovat vaikeasti syttyvät, paisutettavat styreenipolymeraatti-muottimassat, jotka sisältävät orgaanisia bromiyhdisteitä liekinestoaineina.

Vaikeasti syttyvistä, vaahdotettavista styreenipolymeraateista valmistetuille muottikappaleille on niiden hyvän lämpö- ja ääneristysvaikutuksensa ansiosta löytynyt monipuolista käyttöä etenkin rakennusosalalla. Tällöin käytetään erityisesti bromiyhdisteitä liekinestoaineina, joilla klooriyhdisteisiin verrattuina yleensä saadaan parempia tuloksia. Niinpä riittää jo 2-4 paino-% bromia paisutettavissa styreenipolymeraateissa, kun sitä vastoin tarvitaan 20-30 paino-% klooria. Erityisen käyttökelpoisiksi bromiyhdisteiksi paisutettavien styreenipolymeraattien palonsuojakäsittelyyn ovat osoittautuneet tris(dibromipropyli)fosfaatti, syklo-dodekatrieenin vast. muiden butadieenioligomeerien tyydytetyt tai tyydyttämättömät bromiyhdisteet ja dibromipropanolin aromaattis-alifaattiset eetterit, jotka ovat

bromatut sekä alifaattisessa että aromaattisessa osassa (DT-patentti 1 046 313, DT-kuulutusjulkaisu 1 128 975, DT-patentti 1 218 149, DT-hakemusjulkaisu 1 946 441, 2 247 102). Näillä yhdisteillä saadaan tosin käyttökelpoisia liekinkestäviä paisutettavia styreenipolymeraatteja, kuitenkin ne tarvittavissa määrissä huonontavat paisutettavien ja esivaahdotettujen osasten fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia. Erityisesti voidaan näistä valmistaa vain sellaisia muotokappaleita, joilla on epätyytyttävä solurakenne ja joissa yksittäiset solut ovat vain riittämättömästi hitsatut. Tunnettujen kiinteiden vast. korkeaviskoottisten bromiyhdisteiden toinen epäkohta on että ne verrattuina juokseviin aineisiin ovat vain vaikeasti lisättävissä reaktioastiaan ja tasaisesti jaettavissa polymeraattiin. Aineen jakamiseksi paremmin ja tasaisemmin, on täten usein käytettävä mukana ylimääräisiä liuotin- ja/tai laimennusaineita (DT-patentit 1 067 586, 1 090 851, 1 090 852). Lisäksi on asetettava verraten suuria vaatimuksia näiden bromiyhdisteiden puhtausasteelle, koska jo hyvin pienet epäpuhtausmäärät vaikuttavat myös hyvin negatiivisesti paisutettavien styreenipolymeraattien fysikaalisiin ominaisuuksiin erityisesti hitsattavuuteen.

On myös yritetty valmistaa liekkisuojaattuja vaahtokappaleita polystyreenistä lisäämällä 2,3-dibromipropanolin eettereitä, kuten esim. metyyli-(2,3-dibromipropyli)-eetteriä tai etyleeniglykoli-di-(2,3-dibromipropyli)-eetteriä (DT-patentti 1 050 545). Näitä yhdisteitä on kuitenkin käytettävä mukana noin 4 - 5 paino-% riittävän palosuojan aikaansaamiseksi. Näiden lisäaineiden korkean konsentraation johdosta saadaan kuitenkin vain sellaisia polystyreenivaahdonmuovikappaleita, joiden tiiveys ei ole riittävän pieni ja joilla on liian suuria kutistumisarvoja.

On myös tunnettua käyttää halogenoituja alifaattisia ja sykloalifaattisia eettereitä liekinestävinä pehmentiminä kestopuoveissa (DT-hakemusjulkaisu 1 804 805). Pehmentävä vaikutus on kuitenkin edullinen ominaisuus vain yksittäistapauksissa.

Aromaattis-alifaattiset eetterit (DT-patentti 1 135 654), jotka ovat bromatut vain aromaattisessa osassa, eivät ole saavuttaneet mitään huomattavaa merkitystä, koska ne tehokkaimmille liekinestoaineille tavallisissa 2 - 4 paino-%:n konsentraatioissa ovat täysin käyttökelvottomia vaahtotettavissa styreenipolymeraateissa.

Edelleen on tunnettua (FI-patentti 36 004) käyttää bromaavana aineena polybromattuja butadieeni- tai isopreenipolymeraatteja, joiden polymerointumistaso on 2-2000.

Keksinnön päämääränä ovat sellaiset orgaaniset bromiyhdisteet, jotka pienissä konsentraatioissa antavat vaahtotettaville polymeereil-

le erittäin hyviä sammutusaikoja, jotka optimaalisesti hyväksi annostettua ainemäärää käyttäen ovat erittäin helposti tasaisesti li-sättävissä, jotka sopivat muotista nopeasti poistettavien solukappaleiden valmistamiseksi ja jotka eivät vaikuta epäedullisesti hyvän hitsattavuuden ja solurakenteen omaavien muotokappaleiden muodostumiseen.

Nyt on todettu, että haluttu päämäärä saavutetaan, jos vaahdotettavat styreenipolymeraattit orgaanisina bromiyhdisteinä sisältävät butadieenin, isopreenin tai kloropreenin bromattuja lineaarisia reaktiotuotteita primääristen tai sekundääristen, mahdollisesti olefiinisia kaksoissidoksia sisältävien alifaattisten alkoholien kanssa, joissa on 1-8 hiiliatomia, jolloin alkoholit voivat olla yksin- tai moninkertaisesti substituoituja halogeeniatomeilla, aryyli-, hydroksi- tai alkoksiryhmillä, sellaisina määrinä että bromipitoisuus, styreenipolymeraatista laskettuna, on 0,1-5 paino-%.

Alifaattiset alkoholit sisältävät erityisesti kloori- ja/tai bromiatomeja.

Bromiyhdisteitä käytetään mieluummin sellaisina määrinä että bromipitoisuus, styreenipolymeraatista laskettuna, on 0,5-2 paino-%. Orgaanisia bromiyhdisteitä sisällytetään tällöin tarkoituksenmukaisesti 0,2-8,5 paino-%:n, erityisesti 0,7-3,5 paino-%:n määrinä.

On myös mahdollista käyttää keksinnön kohteena olevia bromiyhdisteitä yhdessä tunnettujen synergististen aineiden, esimerkiksi orgaanisten peroksidien, kuten di-tert.butyyliperoksidin, dikumyyli-peroksidin, di-tert.butyyliperbentsoaatin tai orgaanisten radikaali-muodostajien kuten fenyyli-substituoitujen etaanien, disulfidien, atsoyhdisteiden ja hydratsiinijohdannaisten, kinonidioksiinien, bentstiatsolisulfoniamidien kanssa. Näitä synergistejä käytetään 0,05-1,0 paino-%:n, erityisesti 0,1-0,5 paino-%:n määrinä styreenipolymeraatista laskettuna. Käytettäessä tällaisia synergistejä voi bromipitoisuus ponneainepitoisessa styreenipolymeraatissa olla 0,05-1,0 paino-%, erityisesti 0,1-0,5 paino-% bromia, styreenipolymeraatista laskettuna.

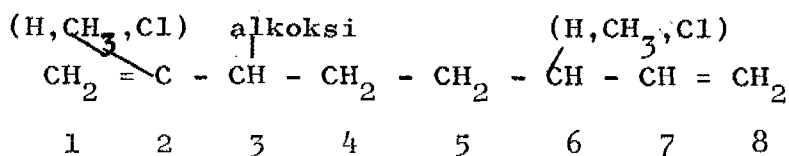
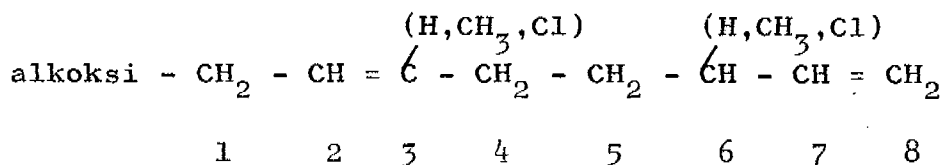
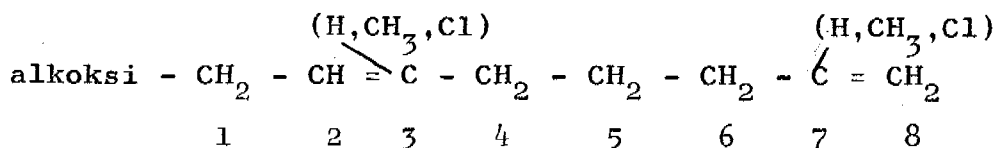
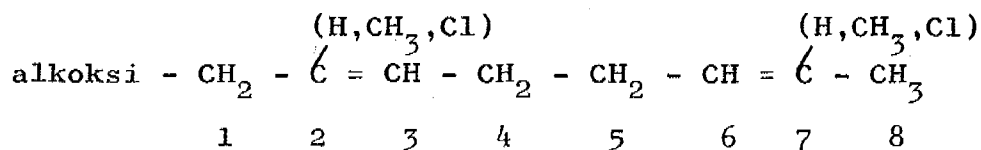
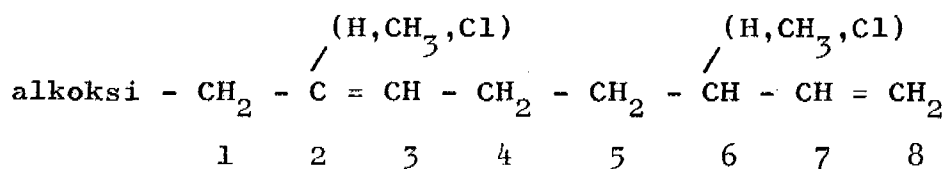
Keksinnön mukaisten bromiyhdisteiden eräs erityinen etu on kuitenkin se että ne jopa ilman synergistejä antavat parempia tuloksia huomattavasti pienemmissä määrissä.

Bromaamattomien lähtötuotteiden valmistus tapahtuu sinänsä tunnetuilla menetelmillä saattamalla konjugoidut diolefiinit, butadieni, isopreeni tai kloropreeni reagoimaan vastaavien alkoholien kanssa katalysaattorien läsnäollessa jotka mm.sisältävät orgaanista

palladiumkompleksisuolaa (DT-hakemusjulkaisut 1 955 933, 1 955 934, 1 807 491, 2 154 370).

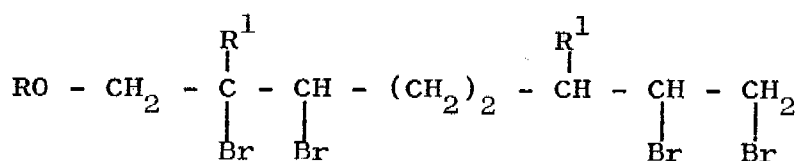
Sopivia primäärisiä tai sekundäärisiä alifaattisia alkoholeja ovat esimerkiksi: metanoli, etanoli, propanoli, n-butanoli, n-pentanoli, n-heksanoli, n-heptanoli, 2-etyyliheksanoli, 1,2-etyyliglykoli, dietyleeniglykoli, 1,2-etyyliglykolimonoetyylieetteri, dibromipropanoli, isopropanoli, isobutanoli, butanoli-(2), allyylialkoholi, bentsyyialkoholi.

Tässä tunnetussa reaktiossa muodostuu isomeerseoksia, erityisesti käytettäessä isopreenia tai kloropreenia. Reaktiossa muodostuu pääasiassa, t.s. 70 - 98 paino-%:n määrinä, 2,6-disubstituoitua 2,7-oktadienyylieetteriä. Reaktioseokset sisältävät kuitenkin myös 2,7-disubstituoituja 2,6-oktadienyylieettereitä, 3,7-disubstituoituja 2,7-oktadienyylieettereitä ja ennenkaikkea 3-alkoksioktadieeneja-1,7. Näillä yhdisteillä on seuraavat kaavat:



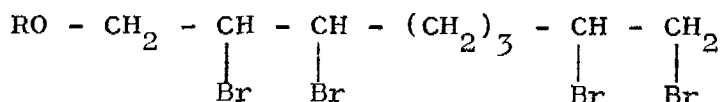
On osoittautunut, että raakoja reaktioseoksia voidaan bromata ilman enempää puhdistamista. Seuraavassa nimitetään myös bromatuja reaktioseoksia bromatuiksi alkoksioktadieeneiksi. Bromaus voidaan suorittaa itse aineessa tai liuoksessa. On kuitenkin edullista käyttää liuottimia kuten esim. kloorihiilivetyjä, eettereitä, alkoholeja tai liuotinseoksia, jolloin bromi voidaan lisätä sellaisenaan tai myös sopivissa laimennusaineissa reaktioseokseen. Yhdisteet voidaan eristää hyvällä saannolla, jolloin myös puhtausaste on hyvä, poistamalla liuotin ohutkerroshaihduttimessa ja ilman enempää puhdistamista lisätä liekinsuoja-aineiksi paisutettavaan polystyreeniin. On osoittautunut edulliseksi saattaa alkoksioktadieenit reagoimaan vesipitoisena suspensiona, joka mahdollisesti sisältää enintään 5 paino-% soodaa vast. jotakin muuta emäksistä suolaa, stökiometrisen määrän kanssa bromia. Bromiyhdiste saadaan vaaleana, helposti liikuvana nesteenä. Se voidaan helposti erottaa ja happamet aineosat voidaan poistaa vedellä tai emäksisen suolan vesiliuoksella. Vesipitoista faasia voidaan suoraan käyttää uudestaan seuraavissa bromausreaktioissa. Erotettua orgaanista bromiyhdistettä voidaan myös raakatuotteena, ilman enempää kuivaamista tai puhdistamista, lisätä paisutettavissa olevaan polystyreeniin ennen polymeroimista, sen aikana tai sen jälkeen. Bromiyhdisteillä ei ole mitään säättävää vaikutusta. On edullista lisätä näitä yhdisteitä ennen polymeroimista. Näistä muolettimassoista voidaan valmistaa muotokappaleita, joilla on erityisen edullisia jälkipalamisaikoja.

Hyviä tuloksia saadaan sisällyttämällä vaahdotettaviin styreenipolymeraatteihin bromattua alkoksioktadieeniä jonka kaava on



jossa R^1 tarkoittaa kloori- tai vetyatomia tai metyyliiryhmää ja R 1-8 hiiliatomia sisältävää alifaattista tähdettä, joka voi mahdollisesti olla yksin- tai moninkertaisesti substituoitu halogeeni-, ariyli-, hydroksi- tai alkoksiryhmillä.

Edellä mainitun yleisen kaavan mukaisista yhdisteistä ovat erityisen edullisia ne, joissa R^1 on vety. Nämä yhdisteet vastaavat kaavaa



Sopivia bromiyhdisteitä ovat esimerkiksi: 1-metoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-butoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-heksoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-(etyyliheksoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-(2-hydroksietoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-(dibromipropoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-metoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaani, 1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaani, 1-metoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dikloorioktaani, 1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dikloorioktaani, 1-propoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-pentoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-heptoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-propoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaani, 1-butoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaani, 1,2-bis-(2,3,7,8-tetrabromioktaksi)-etaani, 1- $\sqrt{2}$ -(2-hydroksietoksi)-etoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-(2-etyylietoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaani, 1-(2-fenylietoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaani.

Bromattujen alkoksioktadieenien keksinnön mukaisesti käytettävistä seoksista mainittakoon esimerkiksi:

seos, jossa on 96 paino-%	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaania
3 paino-%	3-etoksi-1,2,7,8-tetrabromioktaania
ja 1 paino-%	muita isomeereja
85 paino-%	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaania
12 paino-%	3-etoksi-1,2,7,8-tetrabromioktaania
ja 3 paino-%	muita isomeereja
90 paino-%	1-(dibromipropoksi)-2,3,7,8-tetrabromioktaania
ja 10 paino-%	muita isomeereja
85 paino-%	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaania
ja 15 paino-%	muita isomeereja
75 paino-%	1-metoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6-dimetyylioktaania
ja 25 paino-%	muita isomeereja.

Paisutettavia styreenipolymeraatteja ovat styreenin homo- ja kopolymeraatit.

Komonomeereina tulevat kysymykseen: α -metyylistyreeni, ydinhalogenoitu styreeni, kuten 2,4-diklooristyreeni, akryylinitriili, metakryylinitriili, α, β -tyydyttämättömien karbonihappojen esterit 1-8 hiiliatomia sisältävien alkoholien kanssa, kuten akryylihappoja metaakryylihappoesterit ja vinyylkarbatsoli. Styreenipolymeraattit sisältävät enintään 50 paino-% komonomeeria.

Paisutettavat styreenipolymeraattit voivat lisäksi sisältää erittäin pieniä määriä, 0,001 - noin 1 paino-% sellaisia polymeraatteja, jotka vaahdotettaessa muodostavat styreenipolymeraatin kanssa epäjatkuvan faasin, esimerkiksi polyolefiineja, kuten polyetyleenä, polypropyleeniä, polybuteeniä tai elastomeerisia polymeraatteja, kuten polybutadieeniä, kautsutyyppejä butadieenistyreeni-kopolymeraatteja tai polysiloksaaneja tai etyleenivinyyliaasetti-kopolymeereja.

Ponneaineena sisältävät vaahdotettavat styreenipolymeraattit tavanomaisia kaasumaisia tai nestemäisiä orgaanisia yhdisteitä, jotka eivät liuota vast. ainoastaan paisuttavat styreenipolymeraatteja ja joiden kiehumapiste on polymeraatin pehmenemispisteen alapuolella.

Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi alifaattiset hiilivedyt, kuten propaani, butaani, pentaani, heksaani, sykloalifaattiset hiilivedyt, kuten sykloheksaani, edelleen halogeenihiilivedyt, kuten diklooridifluorimetaani tai 1,2,2-trifluori-1,1,2-trikloorietaani. Voidaan myös käyttää näiden yhdisteiden seoksia.

Voidaan myös käyttää liuottimia kuten metanolia tai etanolia sekoitettuna hiilivetyjen tai/ja halogeenihiilivetyjen kanssa ponneaineena.

On myös mahdollista lisäksi käyttää niin kutsuttuja kiinteitä ponneaineita huokossäätäjinä, esimerkiksi natriumdikarbonaatin seosta orgaanisten happojen kuten sitruunahapon tai boorihapon kanssa.

Ponneaineita käytetään 3-15 paino-%:n, erityisesti 5-7 paino-%:n määrinä, polymeraattista laskettuna.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä bromiyhdisteitä voidaan lisätä ennen polymeroimista, sen aikana tai sen jälkeen, joka polymerointi mieluummin suoritetaan suspensiossa tavanomaisten aktivaattoreiden kuten peroksidien tai atsoaktivaattoreiden ja suspensiostabilisaattoreiden kuten trikalsiumfosfaatin tai orgaanisten kolloidien kuten polyvinyylipyrrolidonin tai hydroksietyyliselluloosan ja mainittujen ponneaineiden läsnäollessa. Liekinkestosuoja antavat bromiyhdisteet lisätään kuitenkin edullisesti monomeeriseen styreeniin.

On kuitenkin myös mahdollista päällystää paisutettavissa olevia hienojakoisia styreenipolymeraatteja liekinkestävillä bromiyhdisteillä.

Lisäaineiden itsesammuttava vaikutus muottimassoihin määritettiin seuraavan kokeen mukaisesti: koekappaleet (mitat 30 x 30 x 120 mm) pingotetaan pysty- vast. vaakasuorasti pidikkeeseen ja liekitetään valottamalla bunsen-liekillä noin 2 - 3 cm:n korkeudelta alareunasta kunnes aine palaa (noin 3 - 4 sek.). Liekin poistamisen jälkeen määritetään se aika kunnes koekappale sammuu.

Koekappaleet valmistetaan vaahdottamalla käsiteltyä paisutettavissa olevaa styreenipolymeraattia vastaavankokoisessa (30 x 30 x 120 mm) metallimuotissa ja kuivataan 50°C:ssa tyhjössä 48 tuntia. Bromiyhdisteet lisättiin esimerkeissä selitetyllä tavalla joko jälki-impregnoimalla valmiita polystyreenihelmiä tai lisäämällä niitä polymerointipanokseen ennen polymeroimista, sen aikana tai sen jälkeen.

Yksittäisten osasten hitsattavuus määritettiin seuraavalla tavalla: Yksittäisten osasten hitsattavuus valmiissa vaahdossa tarkoittaa niiden osasten prosentuaalista määrää, jotka irtaantuvat vaahdotomuovikappaleen murtumisen yhteydessä verrattuna osasten kokonaislukumäärään murtopinnassa.

Jäähdytysaika mitataan muotissa, jonka koko on 30 x 30 x 15cm (n.k. Lendle-automaatti). Jäähdytysajalla tarkoitetaan sitä aikaa, jossa paine höyrykäsittelyn jälkeen jälleen laskee arvoon nolla.

Esimerkki 1

60 g paisutettavia styreenipolymeraatti-helmiä käsitellään suljetussa pullossa 24 tuntia 100-120 °C:ssa vaihtelevilla määrillä bromiyhdistettä seoksessa, jossa on 120 g 1%:sta polyvinyylialkoholiliuosta, 2,5 ml pentaania, 0,6 g alkylibentsosulfonaattia ja 0,3 g trikalsiumfosfaattia. Jäähdyttämisen jälkeen erotetaan vaahdotettavat polystyreenihelmet ja pestään fosfaattivapaiksi. Kulloinkin 5 g helmiä vaahdotetaan reiällisissä metallimuoteissa kiehuvaassa vedessä koekappaleiksi. Nämä kuivataan ja niiden palamisominaisuuksia tutkitaan edellä annettujen yleisten ohjeiden mukaisesti. Bromipitoisuus määritetään elementaarianalyysillä.

Tulokset on ilmoitettu yhteenvetona eräille bromiyhdisteille taulukossa 1; a-i tarkoittavat keksinnön mukaisia esimerkkejä ja k-n vertailuesimerkkejä.

Taulukko 1

Esi- merkki	Bromiyhdiste	Määrä		Br-pitoisuus koekappaleessa (%)	Jälkipalooajat (sek)	
		g	%		vaakasuora	pystysuora
a	1- e toksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani	1,2	2	1,20	6	10
b	1- e toksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani	0,9	1,5	0,85	18	15
c	1-butoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani	1,2	2	0,78	9	19
d	1-heksoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaani	1,2	2	0,86	15	18
e	1-(2-etyyliheksoksi)-2,3,7,8-tetra- bromioktaani	1,2	2	0,83	20	9
f	1-(dibrompropoksi)-2,3,7,8-tetrabro- mioktaani	1,2	2	0,76	19	19
g	1-metoksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6- dimetyylioktaani	1,5	2,5	1,4	15	13
h	1- e toksi-2,3,7,8-tetrabromi-2,6- dimetyylioktaani	1,2	2	0,78	21	18
i	1-(2-hydroksietoksi)-2,3,7,8- tetrabromioktaani	1,2	2	1,07	12	13
k	heksabromisyklododekaani	1,2	2	1,3	5	16
l	heksabromisyklododekaani	0,9	1,5	0,85	palaa	palaa
m	1,3,5-tribromifenyyli-2,3-dibromi- propyylieetteri	1,8	3	2,2	10	17
n	1,3,5-tribromifenyyli-2,3-dibromi- propyylieetteri	1,2	2	1,3	palaa	palaa

Esimerkki 2

13 700 paino-osaa styreeniä polymeroidaan käyttäen mukana 50 paino-osaa 70 %:sta dibentsoyyliperoksidia ja 30 paino-osaa 50 %:sta t-butyyliperbentsoaattia, 20 paino-osaa polyvinyylialkoholia ja 13 680 osaa vettä samalla lisäten 1 370 paino-osaa pentaania. Polymerointireaktion päätyttyä (monomeeripitoisuus noin 0,1 %) suspensio säädetään lämpötilaan 120 °C ja lisätään taulukossa 2 mainitut paino-osat bromiyhdistettä. 2-8 tunnin kuluttua tässä lämpötilassa erotetaan vesifaasi jäädyttämisen jälkeen huoneen lämpötilaan. Paisutettavissa olevat, liekinkestävästi käsitelty polystyreenihelmet kuivataan tavanomaiseen tapaan ja vaahdotetaan koekappaleiksi, joiden mitat ovat 30 x 30 x 120 mm. Saadut koetulokset on esitetty taulukossa 2, jossa a-e tarkoittavat keksinnön mukaisia esimerkkejä, f-i vertailuesimerkkejä.

Taulukko 2

Esi- merkki	Bromiyhdiste	Määrä paino-osina %	Liekkikoe jälkipalokaika (sek)	Hitsatta- vuus %	Jäähdytys- aika (min)
a	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani	274	1	50	3
a ₁	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani (osuus raakatuotteessa 96 paino-%)	274	1	60	4
b	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani	137	3	60	4
c	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani	68,5	14	50	8
d	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani	68,5	3	60	4
e	1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani	68,5	3	70	15
f	heksabromisyklodekaani	274	1	45	9
g	heksabromisyklodekaani	137	palaa	40	18
h	heksabromisyklodekaani	68,5	22	50	40
i	tris-(2,3-dibromipropyli)-fosfaatti	274	8	50	20

d ja h sisältävät lisäksi 68,5 paino-osaa dikumyyliperoksidia

e 1-etoksi-2,3,7,8-tetrabromiooktaani lisätään monomeerin kanssa ennen polymerointia.

Havaitaan, että keksinnön mukaisesti käsitellyillä tuotteilla on huomattavasti edullisemmat jälkipalamisajat ja jäähdytysajat verrattavissa olevissa bromipitoisuuksissa. Lisättäessä keksinnön mukaisia bromiyhdisteitä ennen polymerointia aikaansaadaan jälkipalamisajan selvä lyheneminen.

Esimerkki 3

60 g paisutettavissa olevia styreenipolymeraattihelmiä käsitellään suljetussa pullossa 24 tuntia 100-120°C:ssa 1,2 g:lla puhtausteeltaan vaihtelevaa (isomeeriseos taulukon mukaisesti) 1-alkoksi-2,3,7,8-tetrabromioktaania (2 paino-% laskettuna polystyreenistä) seoksessa, jossa on 120 g 1 %:sta polyvinyylialkoholiliuosta, 2,5 ml pentaania, 0,6 g alkyylibentsosulfonaattia ja 0,3 g trikalsiumfosfaattia. Jäähdyttämisen jälkeen erotetaan paisutettavat polystyreenihelmet ja pestään fosfaattivapaiksi. Kulloinkin 5 g helmiä vaahdotetaan reiällisissä metallimuoteissa kiehuvaan veteen koekappaleiksi. Nämä kuivataan ja niiden palamisominaisuudet tutkitaan edellä annettujen yleisten palokoeohjeiden mukaisesti. Bromipitoisuus määritetään elementaarianalyysillä. Tulokset on yhteenvedona esitetty taulukossa 3, jossa a-f ovat keksinnön mukaisia esimerkkejä, g-i vertailuesimerkkejä.

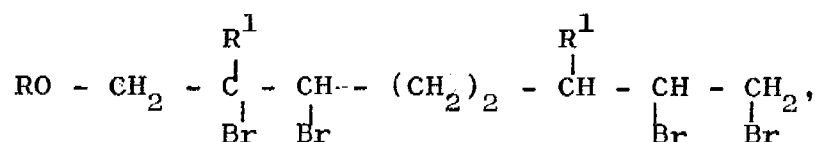
Taulukko 3

Bromiyhdiste (pääosa)		Osuus raaka- tuotteessa paino-%	Br-pitoisuus koekappaleessa %	Jälkipalamisaika sek pysty- vaaka- suora suora	
a	1-etoksi-2,3,7,8- tetrabromioktaani	96	1,05	12	6
b	1-etoksi-2,3,7,8- tetrabromioktaani	83	1,25	9	11
c	1-butoksi-2,3,7,8- tetrabromioktaani	88	0,91	16	10
d	1-(dibromipropok- si)2,3,7,8-tetra- bromioktaani	91	1,3	22	19
e	1-etoksi-2,3,7,8- tetrabromi-2,6-di- metyylioktaani	85	0,89	16	17
f	1-metoksi-2,3,7,8- tetrabromi-2,6-di- metyylioktaani	75	1,1	17	13
g	heksabromisyklodo- dekaani	—	0,85	palaa	palaa
h	heksabromisyklodo- dekaani	—	1,3	16	5
i	1,3,5-tribromife- nyyli-2,3-dibromi- propyylietteri	—	1,3	palaa	palaa

Patenttivaatimukset

1. Vaikeasti syttyvät, puhallettavat styreenipolymeraatti-muottimassat, jotka sisältävät orgaanisia bromiyhdisteitä liekinsuoja-aineina, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät butadieenin, isopreenin tai kloropreenin bromattuja lineaarisia reaktiotuotteita primäärysten tai sekundäärysten, mahdollisesti olefiinisia kaksois-sidoksia sisältävien alifaattisten alkoholien kanssa, joissa on 1-8 hiiliatomia, jolloin alkoholit voivat olla yksin- tai moninkertaisesti substituoituja halogeeniatomeilla, aryyli-, hydroksi- tai alkoksiryhmillä, sellaisina määrinä, että bromipitoisuus, styreenipolymeraatista laskettuna, on 0,1-5 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset vaikeasti syttyvät, puhallettavat styreenipolymeraatti-muottimassat, t u n n e t u t siitä, että ne orgaanisina bromiyhdisteinä sisältävät yhdisteitä, joiden yleinen kaava on



jossa R^1 tarkoittaa kloori- tai vetyatomia tai metyyli ryhmää, ja R 1-8 hiiliatomia sisältävää alifaattista tähdettä, joka mahdollisesti on yksin- tai moninkertaisesti substituoitu halogeeniatomeilla, aryyli-, hydroksi- tai alkoksiryhmillä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset vaikeasti syttyvät, puhallettavat styreenipolymeraatti-muottimassat, t u n n e t u t siitä, että R^1 on vetyatomi.

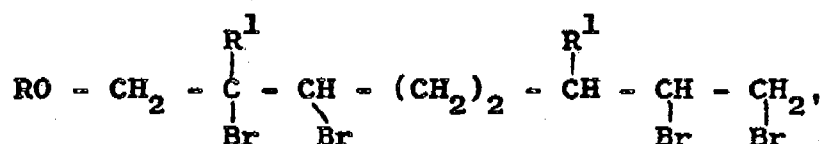
4. Patenttivaatimuksen 1-3 mukaiset vaikeasti syttyvät, puhallettavat styreenipolymeraatti-muottimassat, t u n n e t u t siitä, että bromipitoisuus, styreenipolymeraatista laskettuna, on 0,5 - 2 paino-%.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1-4 mukaisten vaikeasti syttyvien styreenipolymeraattien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että butadieenin, isopreenin tai kloropreenin bromatut lineaariset reaktiotuotteet primäärysten tai sekundäärysten, mahdollisesti olefiinisia kaksoissidoksia sisältävien alifaattisten alkoholien kanssa, joissa on 1-8 hiiliatomia, jolloin alkoholit voivat olla yksin- tai moninkertaisesti substituoituja halogeeniatomeilla, aryyli-, hydroksi- tai alkoksiryhmillä, lisätään yhdessä monomeerin kanssa polymerointipanoksen vesipitoiseen faasiin ja suspensiopolymeroidaan tunnetulla tavalla.

Patentkrav

1. Svårantändliga, expanderbara formmassor av styrenpolymerat, som innehåller organiska bromföreningar såsom flamskyddsmedel, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller bromerade lineära reaktionsprodukter av butadien, isopren eller kloropren med primära eller sekundära, eventuellt olefiniska dubbelbindningar uppvisande alifatiska alkoholer med 1-8 kolatomer, varvid alkoholerna kan vara enkelt eller mångdubbelt substituerade med halogenatomer, aryl-, hydroxi- eller alkoxigrupper, i sådana mängder, att bromhalten, beräknat på styrenpolymeratet, är 0,1-5 vikt-%.

2. Svårantändliga, expanderbara formmassor enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de såsom organiska bromföreningar innehåller föreningar med den allmänna formeln



i vilken R^1 betecknar en klor- eller en väteatom eller en metylgrupp, och R en alifatisk rest med 1-8 kolatomer som eventuellt är enkelt eller mångdubbelt substituerad med halogenatomer, aryl-, hydroxi- eller alkoxigrupper.

3. Svårantändliga, expanderbara formmassor enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d e därav, att R^1 är en väteatom.

4. Svårantändliga, expanderbara formmassor enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att bromhalten, beräknat på styrenpolymeratet, är 0,5-2 vikt-%.

5. Förfarande för framställning av svårantändliga, expanderbara formmassor enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att de bromerade lineära reaktionsprodukterna av butadien, isopren eller kloropren med primära eller sekundära, eventuellt olefiniska dubbelbindningar uppvisande alifatiska alkoholerna med 1-8 kolatomer, varvid alkoholerna kan vara enkelt eller mångdubbelt substituerade med halogenatomer, aryl-, hydroxi- eller alkoxigrupper, tillföres polymerisationsansatsens vattenfas tillsammans med monomererna och suspensionspolymeriseras på känt sätt.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter:

Suomi - Finland P 36 004 (C08K 1/24)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

E. 10.80 Erkki Kuitinen

Allekirjoitus

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P