



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 142193

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 142 193 (44) 11.06.80 Int. Cl.³ 3(51) C 08 F 12/08
C 08 F 2/18

(21) WP C 08 F / 211 337 (22) 02.03.79

(71) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD

(72) Kiermeyer, Ellen, Dipl.-Chem.; Grützmacher, Hans-Wilhelm, Dipl.-Chem.; Müller, Detlef; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Rieschel, Ralf, Dipl.-Chem.; Eismann, Bernd, Dipl.-Chem.; Kreibich, Walter; Kaltwasser, Hans, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Dipl.-Chem. Ortrud Heyer, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau

(54) Verfahren zur Herstellung von expandierbaren schwerentflamm-baren Styrolpolymerisaten

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren schwerentflammbaren Styrolpolymerisaten, die durch Suspensionspolymerisation oder Copolymerisation von Styrol bzw. Gemischen von Styrol mit weiteren Monomeren wie Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Divinylbenzol in Gegenwart eines anorganischen und/oder organischen Suspensionsstabilisators erhalten werden. Die Erfindung hat zum Ziel, ein expandierbares schwerentflammbares Styrolpolymerisat herzustellen, das bei der Verarbeitung einen Schaumstoff mit höherer mechanischer Festigkeit, Formbeständigkeit und besserer Verschweißung ergibt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß nach einem Umsatz von 80 bis 95% unmittelbar vor, während oder nach der Treibmittelzugabe die Zugabe des Flammenschutzmittels, wie Hexabromcyclododekan, Tetrabromcyclooctan und gegebenenfalls eines Synergisten, bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur um 5 bis 30 °C herabgesetzten Temperatur erfolgt. Anschließend wird die Reaktion bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur um 20 bis 40 °C heraufgesetzten Temperatur bis zu einem Treibmittelgehalt in den Perlen, die eine mittlere Korngröße von 12 bis 1,4 mm aufweisen, von 5 bis 7%, einem Flammenschutzmittelgehalt von 0,4 bis 0,7% und einem Restmonomergehalt von < 0,5% weitergeführt.



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von expandierbaren schwerentflammbaren Styrolpolymerisaten, die durch Suspensionspolymerisation von Styrol bzw. Gemischen von Styrol mit weiteren Monomeren wie Acrylnitril, Methylmethacrylat und Divinylbenzol in Gegenwart üblicher Initiatoren und anorganischer und/oder organischer Dispergatoren unter Zugabe von Treibmittel, Flammenschutzmittel und eines Synergisten erhalten werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, expandierbare Suspensionspolymerisate des Styrols durch Behandlung mit halogenierten organischen oder anorganischen Substanzen flammhemmend auszurüsten. Die Zugabe des Flammschutzmittels kann dabei entsprechend den unterschiedlichen Verfahrensauslegungen vor oder während des gesamten Polymerisationsprozesses vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen (DE-PS 1 002 125, DE-PS 1 067 586, DE-AS 1 218 149, DE-OS 2 304 028, DE-OS 2 320 535, DE-OS 2 431 337, US-PS 2 658 877, US-PS 3 819 547, US-PS 3 923 706).

Als Flammschutzmittel werden dabei die vielfältigsten, zumeist organischen Substanzklassen herangezogen, die bei entsprechender Konzentration im expandierbaren Polymeren eine ausreichende Flammfestigkeit bewirken. Alle diese bekannten technischen Lösungen haben jedoch den Nachteil, daß durch die flammhemmende Ausrüstung während der Verarbeitung des expandierbaren Styrolpolymerisates zu Schaumstoff bestimmte andere Verarbeitungseigenschaften eingeschränkt werden bzw. die Qualität des Schaumstoffes beeinträchtigt wird.

So bewirken die Flammschutzmittel einen Weichmachereffekt, der die Ausbildung fester gleichmäßiger Schaumstrukturen behindert und dadurch entweder die Verschweißung der Partikel herabsetzt oder aber zu einer Schrumpfung der Schaumstoffblöcke und -formteile führt, also ihre Formbeständigkeit mindert. Die mechanische Festigkeit der Schäume wird in der Regel herabgesetzt. Diese beschriebenen Nachteile kann man durch gezielte Fahrweisen zu beheben versuchen. So wird die Zugabe des Flammschutzmittels bei einem ganz bestimmten Treibmittel- und Restmonomergehalt in einem speziellen Zweistufenverfahren vorgeschlagen (DD-EB 130 482), wodurch eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit und der Schaumstoffstruktur erreicht wird. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil eines verlängerten Verfahrenszyklus.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, expandierbare flammwidrig ausgerüstete Styrolhomo- oder Copolymerisate in verbesserter Verfahrensweise mit guter mechanischer Festigkeit, Formbeständigkeit und Verschweißung der daraus erzeugten Schaumstoffe herzustellen.

Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung expandierbarer Styrolhomo- oder Copolymerisate in flammwidriger Ausrüstung mittels Suspensionspolymerisation unter Verwendung geeigneter Initiatoren, Dispergatoren, gegebenenfalls weiterer Monomere sowie Hilfsstoffe und einem Treibmittel zu entwickeln, das es gestattet, den Herstellungszyklus zu verkürzen und die Ausrüstung der polymerisierenden Teilchen, die gegebenenfalls bereits Treibmittel enthalten, mit dem Flammenschutzmittel so zu verbessern, daß expandierbare schwerentflammbare Styrolpolymerisate mit guter Verarbeitbarkeit zu Schaumstoffen guter mechanischer Festigkeit erhalten werden.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem Styrol und gegebenenfalls ein weiteres Monomeres wie zweckmäßigerweise Divinylbenzol in geringen Konzentrationen von 0,01 % bis 0,2 % der Suspensionspolymerisation bzw. -copolymerisation unterworfen werden, wobei die Zugabe des Flammenschutzmittels nach einem Umsatz von 80 bis 95 % bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur, die in der Regel bei 90 °C liegt, um

5 bis 30 °C herabgesetzten Temperatur und der weitere Reaktionsverlauf bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur um 20 bis 40 °C heraufgesetzten Temperatur erfolgt. Die Reaktion bei dieser Temperatur wird bis zu einem Treibmittelgehalt in den Perlen von 5 bis 7 %, einem Flammschutzmittelgehalt von 0,4 bis 0,7 % und einem Restmonomergehalt von < 0,5 %, bezogen auf das Ausgangsmonomere, weitergeführt. Dabei ist es gleichgültig, ob die gesamte Reaktion im gleichen oder zwei getrennten Reaktoren für Polymerisation und Imprägnierung durchgeführt wird. Die Suspension wird anorganisch und/oder organisch stabilisiert. Das Flammschutzmittel kann vor, während oder nach der Treibmittelzugabe zugesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können die Verfahrensschritte Polymerisation, Imprägnierung und Flammfestausrüstung weitgehend überlagert und der Verfahrenszyklus wesentlich verkürzt werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein unter den dargelegten Verfahrensbedingungen hergestelltes expandierbares schwerentflammbares Styrolpolymerisat bei der Verarbeitung Schaumstoffe mit guter mechanischer Festigkeit, Formbeständigkeit und guter innerer und äußerer Verschweißung ergibt. Erfolgt die Flammschutzmittelzugabe nicht erfindungsgemäß, sondern vor der Polymerisation, während der Polymerisation bei der Polymerisationstemperatur oder bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur erhöhten Temperatur, so werden Produkte erhalten, die in ihren Verarbeitungseigenschaften nicht den gestellten Anforderungen entsprechen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 3 l Stahlautoklaven mit Rührer werden

- 100 Teile Styrol
- 110 Teile entsalztes Wasser
- 0,03 Teile Divinylbenzol
- 0,3 Teile Benzoylperoxid
- 0,05 Teile tert. Butylperbenzoat
- 1 Teil Tricalziumphosphat
- 0,002 Teile Dodecylbenzolsulfonat

unter Rühren vermischt. Diese Mischung wird 6 Stunden bei 89 °C mit einer Rührerdrehzahl von 600 UpM polymerisiert. Bei einem Umsatz von 94,5 % wird die Polymerisation abgebrochen und die Suspension auf 80 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 0,5 Teilen Hexabromcyclododekan und 0,5 Teilen Dicumylperoxid werden der Suspension noch 0,2 Teile Polyvinylalkohol und 7 Teile Pentan zugefügt und die Suspension auf 120 °C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 6,5 atü ein. Nach 4 Stunden wird die Suspension unter Rühren abgekühlt. Das Polymerisat, das einen mittleren Korndurchmesser von 1,3 mm aufweist, wird gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die Verarbeitungseigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

Die Versuchsdurchführung war wie im Beispiel 1, nur mit dem Unterschied, daß anstelle von Hexabromcyclododekan Tetrabromcyclooctan eingesetzt wurde. Die Kennwerte sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 3

Die Versuchsdurchführung war wie im Beispiel 1, nur mit dem Unterschied, daß die Zugabe des Flammschutzmittels und des Synergisten am Ende der Polymerisation bei der Polymerisationstemperatur erfolgte und die

Imprägnierung bei 100 °C durchgeführt wurde. Die Kennwerte sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 4

Die Versuchsdurchführung war wie im Beispiel 3, nur mit dem Unterschied, daß anstelle von Hexabromcyclododekan Tetrabromcyclooctan eingesetzt wurde. Die Kennwerte sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 5

In einem 40 l Stahlautoklaven mit Impellerrührer werden

- 100 Teile Styrol
- 100 Teile entsalztes Wasser
- 0,04 Teile Divinylbenzol
- 0,3 Teile Benzoylperoxid
- 0,05 Teile tert. Butylperbenzoat
- 1 Teil Tricalciumphosphat
- 0,002 Teile Dodecylbenzolsulfonat

unter Rühren vermischt. Diese Suspension wird 5 Stunden bei 89 °C mit einer Rührerdrehzahl von 140 UpM polymerisiert. Bei einem Umsatz von 85,2 % wird die Polymerisation abgebrochen und die Suspension auf 75 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 0,75 Teilen Hexabromcyclododekan werden der Suspension noch 0,2 Teile Polyvinylalkohol und 7 Teile Pentan zugefügt und die Suspension auf 120 °C aufgeheizt. Dabei stellt sich ein Druck von 6,3 atü ein. Nach 5 Std. wird die Suspension unter Rühren abgekühlt. Das Polymerisat, das einen mittleren Korndurchmesser von 1,4 mm aufweist, wird gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die Verarbeitungseigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6

Die Versuchsdurchführung war wie im Beispiel 5, nur mit dem Unterschied, daß die Zugabe des FlammSchutzmittels am Ende der Polymerisation bei der Polymerisation bei der Polymerisationstemperatur erfolgte. Die Kennwerte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Prüfergebnisse der Polystyrolfraktion 1,0 bis 2,0 mm

Parameter	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
K-Wert	57,4	57,0	58,1	57,4	58,2	58,5
Pentangehalt (%)	6,4	6,2	4,3	5,0	5,9	6,3
Aufschäumvermögen (g/l)	13,2	12,8	18,1	16,5	12,9	12,8
Klumpenbildung (%)	0,3	0,2	0,1	0,3	0	0,2
Verschweißungsgüte	1	2	4	3	1	4
Schrumpfung (%)	1	0,8	4	4,5	1,2	5
Flammwidrigkeit (s)	-3,8	-4,2	-3,5	-4,6	-5,2	-3,1
Rohdichte (g/l)	20	18	26	24	19	20
Druckspannung (kp/cm ²)	1,4	1,25	nicht bestimmt wegen	nicht bestimmt wegen	1,35	0,9
Biegefestigkeit (kp/cm ²)	2,2	2,0	zu hoher Rohdichte	zu hoher Rohdichte	1,9	1,1

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von expandierbaren schwer-entflammbaren Styrolhomo- oder Copolymerisaten nach dem Verfahren der Suspensionspolymerisation unter Zugabe von Treibmitteln, Flammschutzmitteln und Synergisten, wobei die Suspension anorganisch und/oder organisch stabilisiert und das Flammschutzmittel unmittelbar vor, während oder nach der Treibmittellgabe zugesetzt wird, gekennzeichnet dadurch, daß Styrol und gegebenenfalls ein weiteres Monomeres, vorzugsweise Divinylbenzol, in Konzentrationen von 0,01 bis 0,2 %, bezogen auf Styrol, der Suspensionspolymerisation bzw. -copolymerisation unterworfen werden, das Flammschutzmittel bei einer gegenüber der Polymerisationstemperatur um 5 bis 30 °C herabgesetzten Temperatur zugesetzt wird, die weitere Reaktion bei einer um 20 bis 40 °C heraufgesetzten Temperatur erfolgt und die Reaktion bei dieser Temperatur bis zu einem Treibmittelgehalt in den Perlen von 5 bis 7 %, einem Flammschutzmittelgehalt von 0,4 bis 0,7 % und einem Restmonomeregehalt von < 0,5 %, jeweils bezogen auf das Ausgangsmonomere, weitergeführt wird.