

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144335 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



- (21) Ansøgning nr. 2653/74 (51) Int.Cl.³ C 08 J 9/22
(22) Indleveringsdag 15. maj 1974 C 08 F 12/08
(24) Løbedag 15. maj 1974 C 08 F 2/44
(41) Alm. tilgængelig 19. nov. 1974
(44) Fremlagt 22. feb. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 18. maj 1973, 24272/73, IT

(71) Ansøger MONTEDISON S.P.A., Milano, IT.

(72) Opfinder Gianfranco Biglione, IT: Antonio Alvares, IT: Guido Bertazzoni, IT.
(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
formede legemer på basis af expan-
deret polystyren.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af formede legemer på basis af expanderet polystyren, af den i indledningen til krav 1 angivne art.

Det er kendt, at det er muligt at opnå formede legemer, på basis af opskummede polymere af styren, ved i lukkede forme (ikke gas-tætte) at forme fine partikler af polymer, der indeholder gasformige eller væskeformige expanderingsmidler, ved at arbejde ved en temperatur, der overskrider kogepunktet af skummemidlet og blødgøringspunktet af det polymere materiale.

DK 144335 B

I henhold til en fremgangsmåde, der generelt følges, bliver de polymerpartikler, som indeholder opskumningsmidlet, først opvarmet (for-expansion) i enten en lukket eller åben beholder, indtil man når en forud fixeret, tilsyneladende massefylde, og derpå bliver der efter en passende ældningsperiode foretaget en yderligere expanderings ved opvarmning i en form (ikke gastæt), der er trykresistent.

På grund af denne opvarmning sintrer partiklerne til et legeme med samme form som formen.

Efter formningen lader man det formede legeme afkøle i formen i et tidsrum, der er langt nok til at undgå forvridninger af det formede legeme, når dette først en gang er udtaget fra formen.

Det er kendt at fremstille formede legemer ved polymerisation af styren i nærværelse af et expanderingsmiddel, expanderings af de fremstillede partikler, ældning og endelig formning i en trykresistent, men ikke gastæt form.

Det er ligeledes, f.eks. fra fransk patentbeskrivelse nr. 2.075.492, kendt, at afkølingstiden i formen efter formning kan afkortes ved i polymerisationsstrinnet at tilsætte en elastomer.

Det er opfindelsens formål at tilvejebringe en fremgangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art til fremstilling af expanderbare polystyrenpartikler, med henblik på opnåelse af expanderede legemer, hvorved opholdstiden i formen er særlig kort, hvorved de formede legemer kun udviser en meget ringe skrumpning, og hvorved de formede legemer udviser en høj sintringsgrad.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Herved opfyldes opfindelsens formål.

Det har faktisk overraskende vist sig, at de formgivne, expanderede legemer, især blokkene, der er fremstillet i henhold til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, samtidigt udviser følgende egenskaber:

- a) en kort opholdstid i formen, der i almindelighed er lig med eller endog lavere end 50% af den tid, der er nødvendig til afkøling af de blokke, der er fremstillet ud fra for-expanderede partik-

ler, der ikke indeholder de polymere, elastomere materialer, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen,

- b) en skrumpning af blokken (som tykkelse) $\leq 1\%$, og
- c) en høj sintringsgrad.

En særlig foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Herved opnås en særlig kort opholdstid i formen.

En særlig foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne. Herved opnås en særlig kort opholdstid i formen.

En særlig foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 4 angivne. Herved opnås både en særlig kort opholdstid i formen, en særdeles ringe skrumpning og en særdeles høj sintringsgrad.

Særligt hensigtsmæssige resultater kan som angivet opnås, når man anvender ethylen-propylen-copolymere, der indeholder mellem 10 og 90 vægt-% ethylen-enheder, og har et logaritmisk viskositetstal, målt i en 0,25 % opløsning af polymer i tetralin ved 135° C, som ligger mellem 0,25 og 4.

På lignende måde kan som anført hensigtsmæssige resultater opnås med alkeniske, elastomere terpolymere, der indeholder mellem 40 og 50 vægt-% ethylen-enheder, mellem 50 og 40 vægt-% propylen-enheder og op til 15 vægt-% enheder af diencarbonhydrider, såsom dicyclopentadien, 1,4-hexadien, methyl-norbornen, methylnorbornen, ethylnorbornen, butenylnorbornen og lignende.

En foretrukken elastomer er som anført ethylen-propylen-ethyliden-norbornen-terpolymer (vægtforhold: 50/47/3) med et logaritmisk viskositetstal (målt i en 0,25 % opløsning af polymer i tetralin ved 135° C) på ca. 1,8.

Disse alkeniske elastomere tilblandes i almindelighed til styren før polymerisationen eller under polymerisationen, eventuelt i blanding med expanderingsmidler.

Ved udtrykket "styren-polymere" skal forstås såvel homopolymere af styren som copolymere af styren og andre vinyl- og/eller vinyliden-monomere, der indeholder mindst 50 vægt-% kemisk bundet styren.

Eksempler på sådanne comonomere er: alfa-methylstyren, styren halogeneret i kernen, acrylonitril, methacrylonitril, estere af acryl- og/eller methacrylsyrer med alkoholer indeholdende fra 1 til 8 carbonatomer, N-vinyl-forbindelser, såsom vinylcarbazol. Der kan også anvendes copolymere, der ved siden af styren og muligvis de ovenfor angivne vinyl- og/eller vinylidenmonomere også indeholder små mængder af monomere, der indeholder flere dobbeltbindinger, såsom f.eks. divinylbenzen.

De forbindelser, der skal anvendes som expanderingsmidler for de styrenpolymere, kan udvælges fra et stort sortiment af forbindelser, hvis egenskaber er kendt af sagkyndige.

Særligt velegnet er alifatiske carbonhydrider, alene eller i passende indbyrdes blandinger, og indeholdende mellem 2 og 6 carbonatomer, såsom: propan, butan, pentan, hexan og cyclohexan, og de halogenerede derivater af alifatiske carbonhydrider indeholdende fra 1 til 3 carbonatomer, såsom f.eks. chlorfluor-derivater af metan, ethan og ethylen.

Ved siden af expanderingsmidlerne kan der tilsættes andre additiver, såsom f.eks. flammeslukkende midler, organiske og uorganiske fyldstoffer, farvestoffer, antistatiske midler, antisammenbagningsmidler til forhindring af dannelsen af smuldrende partikler i for-expanderingsstrinnet, blødgøringsmidler og andre forbindelser af lignende art.

Polymerisationen af styren, fortrinsvis i en vandig suspension, til sætningen af expanderingsmidlet, fortrinsvis under polymerisationen, for-expanderingen af de således fremkomne expanderbare partikler, ældning og omdannelsen af de for-expanderende og ældede par-

tikler til formede legemer, ved at forme i lukkede forme, gennemføres i overensstemmelse med metoder, der er kendt af sagkyndige, såsom de, der er detaljeret beskrevet i "Rigid Plastics Foams" af T.N. Ferrigno, Reinhold Publishing Corp., New York - USA, (1963).

De følgende eksempler er angivet for bedre at illustrere de essentielle træk ved opfindelsen.

EKSEMPEL 1

Der gennemførtes forskellige prøver med en vandig suspensionspolymerisation, idet man gik ud fra blandinger bestående af:

- monomert styren	100
- afioniseret vand	100
- polymerisationsinitiator (1)	0,20
- suspenderingsmiddel (2)	0,05
- NaCl	0,1
- alkenisk elastomer copolymer (3)	0,1

(1) blanding af tert.-butylperoxid og tert.-butyl-perbenzoat

(2) acrylsyre/2-ethylhexylacrylat copolymer (vægtforhold 89/11).

(3) forskellige typer af alkeniske elastomere copolymere, nemlig:

(a) ethylen/propylen-copolymer indeholdende 50 vægt-% kemisk bundne ethylen-enheder, med et logaritmisk viskositetstal målt ved 135°C i 0,25 vægt-% opløsning af polymer i tetralin, lig med 0,96.

(b) ethylen/propylen copolymer indeholdende 50 vægt-% ethylen-enheder med et logaritmisk viskositetstal på 0,6.

(c) ethylen/propylen/ethylidennorbornen-elastomer alkenisk terpolymer (vægtforhold: 50/47/3), med et logaritmisk viskositetstal på 1,8.

(d) polybutadiengummi af den type, der kommercielt er kendt som "Intene NF35A".

Forbindelserne a), b) og c) er i henhold til opfindelsen, mens forbindelse d) er angivet af sammenligningsgrunde.

Polymerisationen blev gennemført ved temperaturer, der varierede fra 100° C til 140° C i totalt 20 timer.

Under polymerisationen tilsatte man 8 vægtdele af et expanderingsmiddel bestående af en blanding af n-pentan og isopentan (vægtforhold = 70/30).

Efter afkøling til stuetemperatur, filtrering, vaskning med vand og tørring i 7 timer ved 35-40° C blev den polymere sigtet, således at der fremkom expanderbare polystyrenpartikler med en diameter, der ligger mellem 0,9 og 1,6 mm.

Disse partikler har et indhold af expanderingsmiddel på ca. 6 vægt-%.

Til de expanderbare partikler blev der tilsat et konventionelt anti-sammenbagningsmiddel i mængder, der er lig 0,15 vægt-%.

Tilblandingen blev gennemført i en SAGA skrueblender ved stuetemperatur i ca. 10 minutter.

De således behandlede, expanderbare partikler blev tilført til et for-expanderingsapparat (Erlenbach Mod. K2), der var af den type, som omfattede en skrueindgang på bunden og en udgang af det forud kvældede materiale fra toppen, hvorved disse partikler blev for-expanderet i ca. 5 minutter med damp ved 95-100° C.

Man lod derpå de for-expanderede partikler ældes i luft ved stuetemperatur i ca. 24 timer.

De for-expanderede og ældede partikler blev derpå indført i en blok-fremstillende presse af Rauscher-typen, indtil den 100 x 100 x 50 cm hulhed af formen var fyldt. Formningen blev gennemført med damp med et tryk på 1 atm.

Køletiden for blokkene er den tid, der kræves til, at trykket inden i blokkene skal falde til nul efter afbrydelse af dampbehandlingen.

Efter 48 timer fra formningen blev skrumpningen og sintringsgraden af blokkene bestemt. Denne sidste egenskab blev evalueret på en 2 cm tyk plade fremkommet ved varm slyngning fra den centrale del af blokken, og den blev bestemt som den procentdel af de expanderede partikler, der blev sønderbrudt, når pladen blev sønderbrudt.

Egenskaberne af de expanderbare partikler og af de således fremkomne, formede blokke er registreret i den følgende tabel.

TABEL

- Type af elastomer, alkenisk copolymer	-	a	b	c	d
- mængde i vægt-%	-	0,1	0,1	0,25	0,1
<u>Egenskaber af den formede blok</u>					
- Massefylde i kg/cm ³	20	20	20	20	20
- Afkøling af blokke, i minutter	60	30	27	30	45
- Skrumpning af blokken (som tykkelse), %	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
- Sintringsgrad, i %	70	70	70	70	70

Som det fremgår af den foregående tabel kan der kun fremstilles blokke med lav køletid, når man anvender elastomere, alkeniske copolymere og terpolymere af typerne a), b) eller c), i henhold til opfindelsen, mens der i de andre tilfælde fremkommer blokke med betydeligt højere nedkølingstider.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af formede legemer på basis af expanderet polystyren, hvilken fremgangsmåde omfatter følgende reaktionstrin i den angivne rækkefølge: polymerisation af styrenet i nærværelse af en elastomer, tilsætning af et expanderingsmiddel, fortrinsvis under polymerisationen, for-expandering af de opskummede partikler, ældning af de for-expandede partikler og formning i en trykresistent og ikke gastæt form af de for-expandede og ældede partikler, k e n d e t e g n e t ved, at der som elastomer anvendes elastomere copolymere af ethylen og propylen eller elastomere carbonhydrid-terpolymere af ethylen, propylen og en dien, i en mængde på 0,001 - 1, men fortrinsvis 0,05 - 0,5 vægt-%, beregnet i forhold til styrenet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den elastomere er en ethylen-propylen-copolymer, der indeholder mellem 10 og 90 vægt-% ethylen-enheder, og har et logaritmisk viskositets-tal mellem 0,25 og 4, målt i en 0,25% opløsning af polymer i tetralin ved 135° C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den elastomere er en terpolymer, der indeholder mellem 40 og 50 vægt-% ethylen-enheder, mellem 50 og 40 vægt-% propylen-enheder og op til 15 vægt-% ethylidennorbornen-enheder.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den elastomere terpolymere er ethylen-propylen-ethylidennorbornen med et vægtforhold på 50/47/3 og et logaritmisk viskositets-tal på 1,8, målt i en 0,25% opløsning af polymer i tetralin ved 135° C.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 2075492.