



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 944 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 J 9/20
C 08 F 2/44
C 08 F 12/06
C 08 J 9/32
B 01 J 13/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 J / 342 856 B	(22)	17.07.90	(44)	19.03.92
(31)	8909704	(32)	19.07.89	(33)	FR

(71)	siehe (73)
(72)	Godfrin, Hugues, FR
(73)	NORSOLOR S. A., 92080 Paris La Defense 2, Tour Aurore, 18, place des Reflets, FR
(74)	D. Erich & B. Tragsdorf, Patentanwälte, August-Bebel-Ring 36, D - 1607 Niederlehme, DE

(54) Expandierbare Polymerperlen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

(55) Polymerperlen; Verfahren; Formkörper; vinylaromatisches Monomer; Suspension; Polyethylenwachs; Abkühlzeit; Entformungszeit; grenzflächenaktives Mittel; Wärmeleitfähigkeit

(57) Die Erfindung betrifft expandierbare Polymerperlen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie daraus erhältliche Materialien und Formkörper. Die Perlpolymerisate werden durch Polymerisation mindestens eines vinylaromatischen Monomers in wäßriger Suspension in Gegenwart von etwa 0,01 bis 0,6 Ma.-% mindestens eines Polyethylenwachses und etwa 0,005 bis 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert von 7 bis 16 hergestellt. Mit den erfindungsgemäßen expandierbaren Perlpolymerisaten lassen sich Materialien und Formkörper herstellen, die insbesondere eine niedere Wärmeleitfähigkeit aufweisen können. Bei der Herstellung von Materialien und Formkörpern aus den erfindungsgemäßen Perlpolymerisaten lassen sich sehr kurze Abkühlzeiten und damit entsprechend kurze Entformungszeiten realisieren.

Patentansprüche:

1. Expandierbare Polymerperlen, die erhalten sind durch
 - (a) Polymerisation mindestens eines vinylaromatischen Monomers in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wirksamen Menge mindestens eines Polymerisationsinitiators und einer wirksamen Menge mindestens eines Suspensionsstabilisators bei einer Temperatur von 80 bis 150°C unter einem Druck von 1 bis 20 bar während einer Reaktionsdauer von 6 bis 20 h und
 - (b) Zusatz einer wirksamen Menge mindestens eines Expandiermittels, erhältlich durch Polymerisation in Gegenwart von 0,01 bis 0,6 Ma.-% mindestens eines Polyethylenwachses und 0,005 bis 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert von 7 bis 16, jeweils bezogen auf das bzw. die vinylaromatischen Monomeren.
2. Expandierbare Polymerperlen nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung eines Polyethylenwachses, das mindestens eine der drei folgenden Eigenschaften aufweist:
 - durch Gelpermeationschromatographie ermitteltes Zahlenmittel der Molekülmasse 500 bis 5000,
 - Erweichungspunkt 90 bis 110°C,
 - Fließindex nach ASTM 2138, Bedingung E, > 100 dg/min.
3. Expandierbare Polymerperlen nach Anspruch 1 oder 2, erhältlich unter Verwendung eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels, das ausgewählt ist unter polyethoxylierten Phenolen und Alkylphenolen, polyethoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, polyethoxylierten organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen und Estern von organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen mit polyethoxyliertem Sorbit.
4. Expandierbare Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich unter Verwendung eines polyethoxylierten Dinonylphenols als nichtionisches grenzflächenaktives Mittel.
5. Expandierbare Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, erhältlich durch Polymerisation in Gegenwart mindestens eines feuerhemmenden Mittels in einer Menge von 0,1 bis 2 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.
6. Expandierbare Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die 0,01 bis 0,6 Ma.-% mindestens eines Polyethylenwachses und 0,005 bis 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert von 7 bis 16 enthalten.
7. Expandierbare Polymerperlen, dadurch gekennzeichnet, daß sie vorexpanziert sind.
8. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durch
 - (a) Polymerisation mindestens eines vinylaromatischen Monomers in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wirksamen Menge mindestens eines Polymerisationsinitiators und einer wirksamen Menge mindestens eines Suspensionsstabilisators bei einer Temperatur von 80 bis 150°C unter einem Druck von 1 bis 20 bar während einer Reaktionsdauer von 6 bis 20 h und
 - (b) Zusatz einer wirksamen Menge mindestens eines Expandiermittels, gekennzeichnet durch Polymerisation in Gegenwart von 0,01 bis 0,6 Ma.-% mindestens eines Polyethylenwachses und 0,005 bis 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert von 7 bis 16, jeweils bezogen auf das bzw. die vinylaromatischen Monomeren.
9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Verwendung eines Polyethylenwachses, das mindestens eine der drei folgenden Eigenschaften aufweist:
 - durch Gelpermeationschromatographie ermitteltes Zahlenmittel der Molekülmasse 500 bis 5000,
 - Erweichungspunkt 90 bis 110°C,
 - Fließindex nach ASTM D 1238, Bedingung E, > 100 dg/min.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch Verwendung eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels, das ausgewählt ist unter polyethoxylierten Phenolen und Alkylphenolen, polyethoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, polyethoxylierten organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen und Estern von organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen mit polyethoxyliertem Sorbit.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, gekennzeichnet durch Verwendung von polyethoxyliertem Dinonylphenol als polyethoxyliertes Derivat eines Alkylphenols bzw. als nichtionisches grenzflächenaktives Mittel.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **gekennzeichnet durch Polymerisation in Gegenwart mindestens eines feuerhemmenden Mittels in einer Menge von 0,1 bis 2 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.**
13. Materialien und Formkörper, die aus den expandierbaren Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhältlich sind.
14. Materialien und Formkörper nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß sie aus vorexpandierten Polymerperlen bestehen.**
15. Materialien nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Formkörpern bestehen.**
16. Verwendung der expandierbaren Polymerperlen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und der Materialien und Formkörper nach einem der Ansprüche 13 bis 15 als bzw. zur Herstellung von Formkörpern zur thermischen Isolierung sowie als bzw. zur Herstellung von Formkörpern und Schüttmaterial für Verpackungszwecke.

Die Erfindung betrifft expandierbare Perlpolymerisate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere in Form von daraus erhältlichen Materialien bzw. Formkörpern.

Platten aus expandiertem Polystyrol, die durch Heißformen von expandierbaren oder vorexpandierten Polystyrolperlen erhältlich sind, sind für ihren niedrigen Wärmeleitkoeffizienten bekannt und werden daher in breitem Maße zur thermischen Isolierung eingesetzt. Formkörper aus expandiertem Polystyrol werden ferner in erheblichem Umfang in der Verpackungsindustrie verwendet, auch in Form von Schüttmaterialien.

Zur Erhöhung der Produktivität von Anlagen zur Formgebung von expandiertem Polystyrol wurde nach Zusätzen gesucht, die, unter Beibehaltung einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit entsprechender Materialien, eine höhere Ausformrate zu erzielen erlauben. Das Haupthindernis, das bei Versuchen zur Erhöhung der Ausformrate auftritt, besteht in der Verlängerung der Abkühlzeit der Formkörper.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, expandierbare Perlpolymerisate, die bei geringer Wärmeleitfähigkeit eine kurze Abkühlzeit aufweisen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung anzugeben.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindungskonzeption.

Das erfindungsgemäße Verfahren, nach dem die erfindungsgemäßen expandierbaren Polymerperlen erhältlich sind, beruht auf der Polymerisation mindestens eines vinylaromatischen Monomers in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wirksamen Menge mindestens eines Polymerisationsinitiators und einer wirksamen Menge mindestens eines Suspensionsstabilisators bei einer Temperatur von etwa 80 bis etwa 150°C unter einem Druck von etwa 1 bis etwa 20 bar während einer Reaktionsdauer von etwa 6 bis 20 h und dem Zusatz einer wirksamen Menge mindestens eines Expandiermittels; es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von etwa 0,01 bis etwa 0,6 Ma.-% mindestens eines Polyethylenwachses und etwa 0,005 bis etwa 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels mit einem HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic Balance) von etwa 7 bis etwa 18, jeweils bezogen auf das bzw. die vinylaromatischen Monomeren, durchgeführt wird. Unter vinylaromatischen Monomeren werden im Rahmen der Erfindung Styrol und seine höheren Homologen, wie insbesondere die Vinyltoluole, und α -Methylstyrol verstanden.

Als Polymerisationsinitiatoren können Peroxide, wie Benzoylperoxid, Cumylperoxid, Di-t-butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di-t-butylperoxy-3-hexin, Perester, wie t-Butylperbenzoat, Hydroperoxide, wie t-Butylhydroperoxid, und Diazoderivate verwendet werden, z. B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril). Der Polymerisationsinitiator wird vorzugsweise in einer Menge von höchstens 1 Ma.-%, bezogen auf das bzw. die vinylaromatischen Monomeren, eingesetzt.

Der Suspensionsstabilisator wirkt als Schutzkolloid zur Verhinderung einer Agglomeration der gebildeten Polymerpartikel. Es kann sich hierbei um ein wasserlösliches Polymer, wie Polyvinylalkohol, oder um eine in Wasser unlösliche anorganische Verbindung, wie etwa ein Tricalciumphosphat wie Hydroxylapatit, handeln. In diesem letzteren Fall wird neben dem Suspensionsstabilisator mindestens ein Costabilisator, wie beispielsweise ein Alkalimetallpersulfat, in einer Menge eingesetzt, die vorzugsweise weniger als 30 ppm beträgt, bezogen auf das vinylaromatische Monomer. Die im allgemeinen angewandte Menge des Suspensionsstabilisators beträgt höchstens 1 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.

Das Massenverhältnis von Wasser zu vinylaromatischem Monomer in der Suspension beträgt vorteilhaft 0,3 bis 1,5 und vorzugsweise etwa 1.

Das dem Reaktionsmedium während oder nach der Polymerisation zugesetzte Expandiermittel wird bevorzugt unter gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butan, Pentan, Hexan und Cyclopentan, und halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Dichlordifluormethan, Chlortrifluormethan und Methylchlorid, ausgewählt. Die angewandte Menge des Expandiermittels beträgt im allgemeinen weniger als 10 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.

Unter Polyethylenwachsen werden im Rahmen der Erfindung Polymere und Copolymere des Ethylens verstanden, die mindestens eine der drei folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Durch Gelpermeationschromatographie ermitteltes Zahlenmittel der Molekülmasse etwa 500 bis etwa 5000;
 - Erweichungspunkt etwa 90 bis etwa 110°C;
 - Fließindex nach ASTM D 1238, Bedingung E, > 100 dg/min und vorzugsweise etwa 200 bis etwa 2000 dg/min.
- Unter Copolymeren des Ethylens werden Produkte der Copolymerisation des Ethylens mit mindestens einem α -Olefin mit 3 bis 12 C-Atomen oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer mit mindestens einer funktionellen Gruppe, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat, verstanden.

Die Menge des während der Polymerisation eingesetzten Polyethylenwachses liegt vorteilhaft im Bereich von 0,05 bis 0,4 Ma.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,3 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer.

Unter nichtionischen grenzflächenaktiven Mitteln werden im Rahmen der Erfindung Verbindungen verstanden, die ausgewählt sind unter polyethoxylierten Phenolen und Alkylphenolen, polyethoxylierten Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, polyethoxylierten organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen und Estern von organischen Säuren mit mindestens 12 C-Atomen mit polyethoxyltem Sorbit.

Im Rahmen der Erfindung werden vorteilhaft polyethoxylierte Alkylphenole und vorzugsweise polyethoxylierte Dialkylphenole eingesetzt, deren Alkylgruppen 4 bis 12 und vorzugsweise 8 oder 9 C-Atome aufweisen. Die Anzahl der Ethoxygruppen pro Molekül liegt im Bereich von 5 bis 50.

Die Menge des während der Polymerisation eingesetzten nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels liegt vorteilhaft im Bereich von 0,01 bis 0,5 Ma.-% und vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,04 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer. Die Polymerisation kann ferner auch in Gegenwart mindestens eines Kettenübertragungsmittels, wie eines Mercaptans oder des dimeren α -Methylstyrols, durchgeführt werden, wenn eine Begrenzung der Molekülmasse des gebildeten expandierbaren Polymers angestrebt ist, oder auch in Gegenwart mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die als Vernetzungsmittel wirkt, z. B. Divinylbenzol und Triallylcyanurat.

Zur Erzielung feuerhemmender bzw. flammhemmender Materialien kann die Polymerisation ferner auch in Gegenwart mindestens eines feuerhemmenden bzw. flammhemmenden Mittels durchgeführt werden, das insbesondere unter bromierten Verbindungen, wie Hexabromcyclohexan, Pentabrommonochlorcyclohexan, Hexabromcyclododecan, Octabromdiphenyl, Nonabromdiphenyl und Decabromdiphenyl und Octabromdiphenylether, Nonabromdiphenylether und Decabromdiphenylether ausgewählt ist. Das flammhemmende Mittel wird dabei vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 2 Ma.-%, bezogen auf das vinylaromatische Monomer, eingesetzt.

Nach der Polymerisation und dem Ansäuern des Reaktionsmediums bis zu einem pH-Wert in der Nähe von 2 und Zusatz des Expandiermittels werden die erhaltenen Perlen mit Wasser gewaschen, zentrifugiert, in einem Luftstrom bei einer Temperatur, die im allgemeinen 25 bis 55°C beträgt, getrocknet und anschließend gesiebt. Der Gehalt der Perlpolymerisate an Expandiermittel liegt im allgemeinen bei etwa 5 bis etwa 8 Ma.-%. Die apparente Dichte beträgt allgemein etwa 600 bis etwa 700 kg/m³.

Die Polymerperlen können anschließend in vorexpanzierte Polymerperlen umgewandelt werden, beispielsweise durch Einwirkung von Wasserdampf während einer zur Erzielung einer vorgegebenen apparenten Dichte ausreichenden Zeitdauer, die beispielsweise 7 bis 100 kg/m³ beträgt. Die vorexpanzierten Polymerperlen können durch Einbringen in eine nicht gasdichte Form, die während einer Zeitdauer, die zur Formanpassung der Polymerperlen an den Innenraum der Form erforderlich ist, auf eine Temperatur erhitzt wird, die oberhalb des Siedepunkts des Expandiermittels liegt. Nach dem Abkühlen wird der erhaltene Formkörper entformt, d. h. aus der Form entnommen. Die Form kann vollständig mit vorexpanzierten Polymerperlen gefüllt werden, wobei dann die Dichte des erhaltenen Formkörpers etwa der Dichte der vorexpanzierten Perlen entspricht; alternativ dazu kann die Form auch unvollständig gefüllt werden, wobei in diesem Fall der resultierende Formkörper eine geringere Dichte aufweist.

Die Erfindung betrifft ferner auch Materialien und Formkörper, die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen expandierbaren Polymerperlen hergestellt werden können. Sie enthalten vorteilhaft etwa 0,01 bis etwa 0,6 Ma.-% eines wie oben definierten Polyethylenwachses und etwa 0,005 bis etwa 0,1 Ma.-% mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Materials mit einem HLB-Wert von etwa 7 bis etwa 18.

Diese Materialien können vorexpanzierte Polymerperlen wie auch expandierte Formkörper beliebiger geometrischer Formen und beliebigen Volumens darstellen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei Mengenangaben in Teilen, falls nichts anderes angegeben ist, massebezogen sind.

Vergleichsbeispiel 1

In einen mit einer Rühreinrichtung, einer Heizeinrichtung sowie einer Kühleinrichtung ausgerüsteten Reaktor werden nacheinander 100 Teile Wasser, 0,17 Teile Hydroxylapatit, 0,2 Teile eines handelsüblichen Polyethylenwachses (Polyethylenwachs 6A der Firma Allied Chemicals), 100 Teile Styrol, 0,5 Teile Paraffinöl, 0,296 Teile Benzoylperoxid, 0,11 Teile dimeres α -Methylstyrol und 0,15 Teile Di-*t*-butylperoxid eingebracht. Insgesamt 0,001 Teil Kaliumpersulfat wird dem Reaktionsmedium in der Weise zugesetzt, daß bei Reaktionsbeginn 1/5 und nach 5 h bei 90°C 4/5 dieser Menge zugesetzt werden. Das Reaktionsgemisch wird 3,5 h auf 90°C erwärmt und mit 0,19 Teilen Hydroxylapatit versetzt; es wird noch weitere 2,5 h auf 90°C gehalten und dann, nach Zusatz von 8 Teilen *n*-Pentan, 1 h auf 130°C gehalten. Nach dem Abkühlen des Reaktionsmediums wird der pH-Wert der wäßrigen Phase durch Zusatz von HCl auf einen Wert von etwa 2 eingestellt. Die erhaltenen expandierbaren Polymerperlen werden dann mit Wasser gewaschen, zentrifugiert, in einem Luftstrom getrocknet und gesiebt und anschließend vorexpanziert, bis eine Dichte von 15 g/l erhalten wird.

Eine nicht gasdichte Blockform aus Stahl wird mit diesen vorexpanzierten Polymerperlen vollständig gefüllt. Nach dem Schließen wird die Form während 20 s mit Wasserdampf auf eine Temperatur von etwa 110°C erhitzt. Danach wird die Zeit gemessen, bis der durch den ausgeformten Block auf die Formwand ausgeübte Druck auf 1,15 bar abgesunken ist. Diese Zeit wird definitionsgemäß als Abkühlzeit bezeichnet.

Die Abkühlzeit beträgt 38 min.

Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß anstelle des Polyethylenwachses 0,03 Teile eines handelsüblichen ethoxylierten Dinonylphenols (Sinnopal DNP 10) verwendet werden, das unmittelbar vor dem Zusatz des Expandiermittels zugegeben wird.

Die Abkühlzeit beträgt 27 min.

Beispiel

Die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 getrennt eingesetzten beiden Additive werden in den gleichen Mengen wie in den Vergleichsbeispielen bei ansonsten gleicher Verfahrensweise eingesetzt.

Die Abkühlzeit beträgt 15 min.