

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 124542

Int. Cl. C 08 f 37/00 Kl. 39b⁴-37/00
C 08 f 47/08 39b⁴-47/08

Patentsøknad nr. 170.867 Inngitt 6.12.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 2.5.1972

Prioritet begjært fra: 7.12.-66 og 7.8.-67
Tyskland, nr. F 50 864 og F 53 160

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
509 Leverkusen-Bayerwerk, Tyskland.

Oppfinnere: Herbert Bartl, Eichendorffweg 10, 5074 Odenthal-
Hahnenberg og Frank Wingler, Heymannstr. 26,
509 Leverkusen, Tyskland.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Vanskelig brennbare skumstoffer.

Det er kjent at man av polystyren kan fremstille skumstoffer som egner seg utmerket som isolasjonsmateriale. En betydelig ulempe er midlertid polystyrenets lette brennbarhet. Forsøk på å anvende andre polymerisater, f.eks. polyvinylklorid, for samme formål, strander på at polyvinylklorid ikke egner seg for fremstilling av skumstoffer.

Oppfinnelsen vedrører vanskelig brennbare skumstoffer bestående av ekspanderte skumplastperler og et sammenkittningsmiddel for disse, idet skumstoffene er karakterisert ved at plastmaterialet i perlene er et kopolymerisat av 70-92% vinylklorid og resten etylen eller en blanding av etylen og propylen.

Fortrinnsvis inneholder kopolymerisatene

80-90 vektdeler vinylklorid og 20-10 vektdeler etylen eller etylen og propylen. De fremstilles etter masse- og suspensjonspolymerisasjonsmetodene.

Som drivmidler kan det på i og for seg kjent måte anvendes ved værelsestemperatur gassformede stoffer, som står under trykk før oppskummingsprosessen, eller væsker med kokepunkt under 150°C eller forbindelser som avspalter gasser. Slike forbindelser er f.eks. metylklorid, metylenklorid, tetraklor-karbon, benzen, metylacetat, aceton eller blandinger av forskjellige slike oppløsningsmidler. Av gassavspaltende forbindelser skal særlig nevnes α, α' -azoisosmørsyredinitril, azodikarbonamid, dinitrosopentametylentetramin eller benzen-1,3-disulfohydrazid.

Polymerisatenes sammenblanding med drivmidlene kan f.eks. foregå ved svelling i de nevnte oppløsningsmidler. Oppskummingsprosessen gjennomføres ved forhøyet temperatur, men under polymerisatets mykningspunkt, dvs. under 150°C . Drivmidlene kan imidlertid også settes til det monomere vinylklorid før polymerisasjonen, når de ikke forstyrrer polymerisasjonsforløpet. Det kan også tilblandes mykningsmidler, stabilisatorer, fyllstoffer eller pigmenter til polymerisatene.

Spesielt fordelaktig er imidlertid å anvende det resterende monomere etylen og vinylklorid som foreligger i polymerisatet ved en ufullstendig polymerisasjon, til ekspandering av polymerisatpartiklene umiddelbart etter polymerisasjonen.

Man går da frem således at man polymeriserer vinylklorid og etylen etter suspensjons- eller massepolymerisasjonsmetoden i et trykk-kar, til en omsetning på maksimalt 95% av de monomere, og deretter langsomt avspenner trykket ved en egnet innretning, f.eks. en tilstrekkelig stor ventil. Derved oppstår det av de dannede polymerisatpartikler hule kuler som kan ha en spesifikk vekt på 0,1 til 0,01 og lavere. Ved opptørkning av hullelegemene kan disse ved hjelp av adhesjonskrefter klebe til hverandre, således at det også kan fremstilles cellelegemer av større dimensjoner, som utmerker seg ved sin ubrennbarhet og lett-het (sammenlign britisk patentskrift nr. 1.170.998.).

De på denne måte fremstilte cellelegemer har imidlertid bare liten fasthet, således at de ikke tåler en sterkere mekanisk belastning.

Man kan fremstille formlegemer med liten

spesifikk vekt og god fasthet ved at man på perlenes overflate påfører adhesjonsmidler som bevirker sammenkitning. Man går herved hensiktsmessig frem således at man sammenblander perlene med en vandig fase, hvori vedkommende adhesjonsmiddel er oppløst, emulgert eller dispergert, av blandingen danner plater eller andre formlegemer, og til slutt tørker. Fortrinnsvis anvendes emulsjoner av adhesjonsmidler.

På den annen side er det mulig å innføre adhesjonsmidlet i form av oppløsninger, emulsjoner eller dispersjoner etter foretatt polymerisasjon i polymerisasjonskaret og ved hjelp av omrøring å sammenblande med det under trykk stående, ennå ikke oppskummede kopolymerisat. Ved oppskumming etter avspenning gjennom en tilstrekkelig stor ventil fordeles adhesjonsmidlet jevnt på hulperlenes overflate.

Det har vist seg at man ved den sistnevnte fremgangsmåte kan anvende oppløsninger, emulsjoner eller dispersjoner av adhesjonsmidlet med en høyere faststoffandel enn når adhesjonsmidlet påføres på allerede oppskummede perler, uten å risikere en ujevn fordeling av adhesjonsmidlet. Således er det mulig å anvende oppløsninger, emulsjoner eller dispersjoner med en faststoffandel på 40 - 80 vekt%, mens faststoffmengden ifølge den første fremgangsmåte utgjør maksimalt 15 vekt%, fortrinnsvis 1 til 6%. Selvsagt kan det også anvendes fortynnede oppløsninger, dispersjoner eller emulsjoner, imidlertid muliggjør det høyere faststoffinnhold at man behøver mindre oppløsnings- eller dispergeringsmidler, hvilket er av stor fordel ved den etterfølgende tørkningsprosess.

Det var spesielt overraskende at det ved sistnevnte fremgangsmåte, selv ved meget små mengder adhesjonsmidler, ikke kunne iakttas tap i mekanisk fasthet etter tørknings- og formprosessen.

Tørkningsprosessen kan gjennomføres ved værelsestemperatur, fortrinnsvis ved 20 - 60°C.

De med adhesjonsmiddel utstyrte hule perler lar seg på forskjellige måter forarbeide til skumlegemer. Etter tørkning ved henlegning i luft eller ved hvirveltørkning ved temperaturer under 80°C lar de seg sammentrykke til formlegemer, eventuelt under samtidig oppvarming. Det er tilstrekkelig med trykk på 0,1 - 1 ato. Perlene bibeholder ved disse trykk sin runde

form og sammenklebes bare på berøringspunktene. Det lar seg derfor fremstille skumlegemer med spesielt liten volumvekt (5 - 20 g/l). De med adhesjonsmidlene overtrukne perler kan imidlertid også i fuktig tilstand formes til skumstoffer på tilsvarende måte og deretter tørkes. Da hulperlene bare sammenklebes punktformig, forblir skumstoffet luftgjennomtrengelig og tørker meget hurtig.

Ved anvendelse av trykk høyere enn 1 atol lar det seg også fremstille skumlegemer av høyere tetthet på 20 - 50 g/l. Skumlegemene har da større mekanisk fasthet, men er ikke mer så godt luftgjennomtrengelige.

Som adhesjonsmidler kommer det overveiende på tale høymolekylære forbindelser, som metylcellulose, karboksymetylcellulose, stivelse, polyacrylsyre, gelatiner, men også lavmolekylære forbindelser som melaminharpikser, dekstriner og lignende. Forskjellige av disse adhesjonsmidler, som f.eks. metylcellulose, er imidlertid bare begrenset anvendbare, hvis de ikke anvendes i kombinasjon med vannglass eller lignende ildsikre bindemidler.

Det har vist seg at man får spesielt gode klebe-egenskaper uten å øke brennbarheten når man som adhesjonsmidler anvender polymerisatemulsjoner av halogenholdige polymerisater, som f.eks. polykloropren eller etylen/vinylklorid-kopolymerisater. Etylen/vinylklorid-kopolymerisater har dessuten den fordel at de ikke gulfarges. Egnede etylen/vinylklorid-kopolymerisater er slike hvis vinylkloridandel utgjør ca. 50 - 70 vekt%.

Det er også mulig å anvende slike adhesjonsmidler som homopolymerisater av vinylacetat eller vinylpropionat, av akrylsyreestere med 2 - 20 C-atomer i esterresten eller av 1,3-diolefiner som butadien eller isopren. Videre kommer det på tale kopolymerisater av de ovennevnte monomere, eventuelt deres blandinger med etylen, styren, vinylklorid, vinylidenklorid, akrylnitril.

De fremstilte formlegemer inneholder 6 - 99 vekt%, fortrinnsvis 30 - 90 vekt% perle-kopolymerisat, idet resten er adhesjonsmiddel.

Produktene ifølge oppfinnelsen kan finne mange anvendelser, eksempelvis som emballasjemateriale eller som dempnings- og isoleringsmateriale. Fortrinnsvis finner produktene anvendelse som isolasjonsmateriale i bygningssektoren, hvor det er av stor betydning at skumstoffene er tungt brennbare.

En spesiell fordel med de fremstilte iso-

leringsplater er deres vanndampgjennomtrengelighet. Plater av dette materiale kan monteres som isolasjonsplater mellom nyoppført murverk, uten at man risikerer dannelse av kondens- eller utsvetningsvann. For emballasjeformål viser skummets elastisitet seg spesielt fordelaktig. Skummets jevne struktur muliggjør også at det av større blokker kan utskjæres tynne baner av få millimeters tykkelse, som lar seg rulle opp. Slike baner egner seg som isolerende underlag, f.eks. for tapeter og gulvbelegg.

Sammenliknet med polystyrenskumplast har skumplasten ifølge oppfinnelsen en vesentlig forbedret oppløsningsmiddelbestandighet, særlig overfor hydrokarboner.

Eksempel 1.

I en 100 atmosfærers autoklav, hvis volum er dimensjonert således at den under polymerisasjonen til 50 - 80 volum% er fylt med flytende fase, fyller man 1200 vektdeler vann, 2,1 vektdeler metylcellulose og 1,083 vektdeler cykloheksylperoksydikarbonat. Etter fortrengning av luften med etylen tilsetter man 360 vektdeler vinylklorid og metter i løpet av 20 min. ved værelsestemperatur under omrøring (400 - 500 omdr./min.) med 38 ato etylen. Man oppvarmer deretter til 50°C. Etter 24 timer lar man polymerisatet avkjøle og avspenner gjennom et stigerør til en forrådsbeholder. Polymerisatdelene oppskummes ved å forlate utgangsventilen og danner da skumperler som tørkes i luft, og derpå, på en sikt av 2 mm maskevidde, befris for større partikler. Man får 255 vektdeler hule kuler av tetthet 0,0085 g/cm³ med et vinylkloridinnhold på 84 - 86 vekt%.

400 cm³ hulperler blandes med 100 cm³ av en 2,5% vandig oppløsning av metylcellulose og formes til en plate av 1 cm tykkelse. Etter tørkning ved ca. 50°C får man en plate av god fasthet med tetthet 0,021 g/cm³.

Eksempel 2.

Som ifølge eksempel 1 blander man 400 cm³ hule perler med 100 cm³ av en oppløsning av 1 vektdel metylcellulose, 10 vektdeler vannglassoppløsning av tetthet 1,36 g/cm³ og 100 vektdeler vann. Man former en plate av 1 cm tykkelse og tørker ved 50°C under lufttilgang. Man får et skumstoff av tetthet 0,04 g/cm³, som i forhold til produktet ifølge eksempel 1 har en forbedret varmefasthet.

124542

6

Eksempel 3.

400 cm³ hule perler suspenderes i 200 cm³ vannglassoppløsning av tetthet 1,36 g/cm³ (25% SiO₂) og befris derpå på en sikt for overskytende oppløsning. Perlene lar seg forme til plater. Etter flere dagers lagring ved værelsestemperatur ved ca. 20°C og lufttilgang får man et hårdt formlegeme av tetthet 0,165 g/cm³. Skumstoffet er vannfast og ikke brennbart.

Eksempel 4.

400 cm³ hule perler blandes med 50 cm³ 6-prosentig vandig "Kauritlim"-oppløsning, som på forhånd var tilsett ca. 2 cm³ herdner, og formes til en plate. Etter tørkning ved værelsestemperatur (temperatur 18 - 25°C) får man et vannfast og vanskelig antennbart formlegeme med tetthet 0,021 g/cm³. "Kauritlim" er et urea/formaldehyd-kondensasjonsprodukt.

Eksempel 5.

400 cm³ hule perler behandles 10 min. med 100 cm³ av en 3%-ig klorholdig latex (etylen/vinylklorid-kopolymerisat med ca. 60 vekt% vinylklorid) og befris på en sikt for overskytende latex. Av perlene lar det seg nå fremstille formlegemer som etter tørkning ved værelsestemperatur (temperatur 18 - 25°C) har en tetthet på 0,025 g/cm³. Skumstoffet er ikke antennbart.

Anvendes i stedet for etylen/vinylklorid-kopolymerisatemulsjonen en 3 vekt%-ig polykloropren-latex, oppnås praktisk talt samme resultater.

Eksempel 6.

I et 10 liters trykk-kar has 4,8 liter bløtt vann sammen med 8 g metylcellulose. Man spyler med etylen og tilsetter 4,33 g cykloheksylperoksydikarbonat, 1350 g vinylklorid, 50 g propan eller pentan og 900 g etylen under omrøring. Deretter polymeriserer man i 12 timer ved 50°C, avkjøler til 28°C og inntrykker 600 cm³ av en 57 vekt%-ig latex, bestående av et kopolymerisat av 60 vekt% vinylklorid og 40 vekt% etylen. Etter 5 min. omrøring avspenner man langsomt gjennom en 6 mm ventil ved stadig omrøring. Polymerisatet oppskummes med en gang etter å ha forlatt ventilen. Man får ca. 400 liter latexovertrukne hule perler.

Eksempel 7.

Eksempel 6 gjentas, men med 300 cm³ av en 57 vekt%-ig latex, bestående av et kopolymerisat på 60 vekt% vinylklorid og 40 vekt% etylen. Etter avspenning får man atter

ca. 400 liter hule perler utstyrt med latex.

Eksempel 8.

Man går frem som i eksempel 6, benytter imidlertid et 3 liters trykk-kar og anvender følgende mengder: 1200 g bløtt vann, 2,1 g metylcellulose, 1,08 g cykloheksylperoksydikarbonat, 380 g vinylklorid. Etylen innføres derpå under trykk, ved værelsestemperatur og under omrøring, inntil det i karet har innstilt seg et trykk på 38 ato. Man polymeriserer 12 timer ved 50°C og innpresser deretter etter avkjøling til 25°C 500 cm³ av en 1 vekt%-ig metylcellulose/vannoppløsning. Etter kort omrøring avspennes det over en 4 mm ventil inn i en plateform. Man lar produktet tørke i formen ved værelsestemperatur og får et skumlegeme med tetthet 20 g/l.

Eksempel 9.

Polymerisatene fra eksemplene 6 og 7 tørkes adskilt ved værelsestemperatur med sirkulasjon i 3 timer, presses ved 25°C og 0,2 ato til 3 cm tykke plater og oppvarmes deretter i luftstrøm ved 60°C. Ved kort presning (15 sek.) med 0,1 ato får man en fast skumstoffplate med tetthet på 16 resp. 15 g/l.

Eksempel 10.

Hulperlene fra eksemplene 6 og 7 oppvarmes med luft til 60°C i fuktig tilstand, presses 15 sek. med 0,1 ato til 4 cm tykke plater og tørkes deretter ved 12 timers lagring ved værelsestemperatur.

Volumvekt 12 - 16 g/l.

P a t e n t k r a v :

Vanskelig brennbare skumstoffer, bestående av ekspanderte skumplastperler og et sammenkitningsmiddel for disse, k a r a k t e r i s e r t ved at plastmaterialet i perlene er et kopolymerisat av 70 - 92 % vinylklorid og resten etylen eller en blanding av etylen og propylen.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 113.090 (80b-9/09)

Tysk utl. skrift nr. 1.244.640 (80b-9/09)