



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 132873

(51) Int. Cl.² C 08 F 112/08

(21) Patentsøknad nr. 3695/69

(22) Inngitt 16.09.69

(23) Løpedag 16.09.69

(41) Alment tilgjengelig fra 21.03.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.10.75

(30) Prioritet begjært 20.09.68, Tsjekkosllovakia, nr. 6592-68

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av oppskumbart polystyren.

(71)(73) Søker/Patenthaver KAUCŮK, NÁRODNÍ PODNIK,
Kralupy nad Vltavou,
Tsjekkosllovakia.

(72) Oppfinner. MYŠÍK, Stanislav,
TRNĚNÝ, Jaromír
Kralupy nad Vltavou,
Tsjekkosllovakia.

(74) Fullmektig siv.ing. Erling Quande,
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 997356

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av oppskumbar polystyren med redusert tendens til å sammenklumpes og sammenbindes i forskumningstrinnet.

Oppskumbare vinylaromatiske polymerisater, såsom f.eks. polystyrener, fremstilles vanligvis i form av perler, som derefter oppskummes og underkastes en formningsoperasjon i to separate trinn. I det første trinn blir perlene oppvarmet til polymerisatets mykningsområde og forskummet til en egenvekt litt under egenvekten av den ferdige, formede gjenstand og til et volum som er flere ganger større enn perlenes volum. Etter en passende tid for modning innføres perlene i det annet trinn i en form, f.eks. for fremstilling av en plate eller lignende, hvor de underkastes gjentatt oppvarmning til polymerisatets mykningsområde inntil oppskumningsprosessen er fullført. De oppskummede perler fyller tilslutt hele formen og smelter sammen til en sammenhengende støpt gjenstand med lav egenvekt og utmerkede isoleringsegenskaper.

Polymerisater, og spesielt de av den vinylaromatiske type og lignende typer, har en tendens til å klumpe seg sammen i det første trinn eller forskumningstrinnet av formeprosessen og å danne sterkt sammenbundne klumper eller agglomerater. Dette forhold gjør seg spesielt gjeldende for støpte gjenstander av komplisert form. Høy klebrighet nedsetter kapasiteten og effektiviteten av forskumningsapparatene, og klumpene eller agglomeratene lar seg ikke på hensiktsmessig måte føre gjennom bearbeidelsesanlegget. Dessuten fører tilstedeværelsen av klumper til dannelse av en oppskummet plastgjenstand med uønskede variasjoner i egenvekten mellom dens forskjellige deler.

Det er foreslått en metode til å overtrekke overflaten av oppskumbare polystyren perler med 0,005 - 0,05 vekt% av et flytende

132873

siloxanpolymerisat, som påsprutes perlene i form av en emulsjon eller oppløsning, hvorefter perlene tørres omhyggelig og underkastes formningsoperasjonen. Det er likeledes foreslått å overtrekke overflaten av oppskumbare polystyrenperler før oppskumningen med en blanding av fin kaolinleire og fullstendig hydroxypropylert alkylendiamin.

Disse metoder er imidlertid ikke effektive, fordi de medfører et nytt trinn, nemlig et overtrekningstrinn, ved produksjonen av oppskummede gjenstander, og fordi overtrekkene kan slites ned og skalle av.

Også mange andre forslag har vært fremsatt til løsning av dette problem, såsom f.eks. å innlemme fettsyrer eller lignende smøremidler i suspensjonen, å impregnere perlene i suspensjon med isopentan i hvilket der er oppløst paraffiniske hydrocarboner, eller å innlemme organiske polymere harpiksmaterialer i perlene. Ingen av disse forslag har løst problemet. Derimot har man i enkelte tilfelle, såsom ved bruk av høye konsentrasjoner av smøremidler, fått øket klebrigheten og sammenklumpingen.

Fra britisk patentskrift 997.356 er det kjent en fremgangsmåte for fremstilling av ekspanderbart polystyren som har inkorporert et polyolefinvoks for å oppnå en mer ensartet celledørrelse og fordeling. Det har imidlertid vist seg at anvendelse av f.eks. et polyethylenvoks ikke nedsetter klebrigheten.

Et mål med oppfinnelsen er følgelig å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av oppskumbart polystyren ved polymerisering i vandig suspensjon, således at der fåes perler med liten klebrighet og liten tendens til sammenklumpning i forskumningstrinnet.

Foreliggende oppfinnelse angår følgelig en fremgangsmåte ved fremstilling av oppskumbart polystyren ved at

- a) en vandig suspensjon av styren polymeriseres i nærvær av 0,02 - 0,3 vekt%, beregnet på vekten av styren, av en voks,
- b) temperaturen på suspensjonen heves deretter under polymerisasjonsforløpet over voksens smeltepunkt, men overskrider ikke 130°C, i et tidsrom fra 1/2 til 25 timer,
- c) et esemiddel innlemmes i suspensjonen under polymerisasjonsforløpet og etter tilsetningen av voksen,
- d) suspensjonen holdes under polymerisasjonsbetingelser inntil det oppnås en omdannelse av monomer til polymerisat på minst 99 %,

hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at det anvendes en voks med smeltepunkt fra 70 - 120°C, et syretall fra 0 til 45 og et forsåpningstall fra 3 - 150.

Det har vist seg at vokset kan blandes med styrenet før suspensjonen dannes, men innlemmelse av voksen etter at suspensjonen er dannet og en 0 - 65 % omdannelse av monomeren til polymerisatet er nådd, foretrekkes og medfører fordeler ved prosessen.

Som det vil fremgå av de nedenstående eksempler har styrenpolymerisater som er fremstillet i henhold til oppfinnelsen markert redusert tendens til å sammenklumpes under forskumnings-trinnet av formningsprosessen.

Nedsettelsen av perlenes klebrighet kan om ønsket fremmes ytterligere ved at man i monomeren blander inn et sink-, kalsium- eller aluminiumsalt av en fettsyre som har mellom 16 og 20 carbon-atomer i kjeden, i en mengde av 0,001 - 0,03 vekt%, beregnet på mengden av monomeren. Fettsyren kan være stearinsyre, palmitinsyre, heptadecylsyre, nonandecylsyre, arachidinsyre eller en blanding av slike syrer. Saltet kan oppløses i styrenet før suspensjonen dannes eller settes til suspensjonen før omdannelsen av monomeren til polymerisat har nådd 65 vekt%.

Voksen som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan være en hvilken som helst av de naturlig forekommende eller syntetiske materialer av voks-konsistens. Voksprodukter er generelt karakteristiske ved deres fysikalske og kjemiske konstanter såsom smeltepunkt, brytningsindeks, spesifikk vekt, hardhet, forsåpningstall, syretall, hydrocarboninnhold, jodtall og acetyltall. Smeltepunktet, forsåpningstallet og syretallet er i denne beskrivelse benyttet for å definere de anvendbare voksprodukter. Foretrukne og anvendbare voksprodukter og deres egenskaper og anvendelsesområder er beskrevet f.eks. i R.E. Kirk, D.F. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Bind 15, s. 1 - 17, USA 1956, og I.H. Rompe: Chemie Lexicon, Bind 2, s. 4772, Stuttgart, 4. utgave. Voksprodukter som er anvendbare innbefatter de følgende uten å være begrenset til disse: "Hoechst Wachs R 61", "Hoechst Wachs R 21 Neu" og "BASF Wachs O", "BASF Wachs E".

For å muliggjøre en sammenligning mellom fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen og tidligere kjente fremgangsmåter og for klarere å få frem fordelene som oppnåes med den foreliggende fremgangsmåte er

132873

4

de nedenstående eksempler A, B og C tatt med.

I eksempel A beskrives en standard polymeriseringsprosess (uten tilsetning av voks under suspensjonspolymeriseringen). I eksempler B og C gjentas fremgangsmåten ifølge eksempel A, bortsett fra at voksprodukter med egenskaper og karakteristika utenfor de områder som benyttes i henhold til oppfinnelsen, er brukt.

Eksempel A

En 60 liters trykkbeholder av rustfritt stål, forsynt med røreverk og kjølekappe, ble påfylt 28 liter vann, 25 kg styren og 51 g 75 %-ig dibenzoylperoxyd. Luften ble utblåst med nitrogen. Polymeriseringsprosessen ble startet under kontinuerlig omrøring ved at suspensjonens temperatur ble øket til 85°C. Suspensjonen ble polymerisert ved denne temperatur inntil 52 % omdannelse var nådd. Derefter ble suspensjonen tilblandet 950 ml av en 4 %-ig oppløsning av polyvinylalkohol i vann. Temperaturen ble derefter hevet til 80°C, og 68 g 75 %-ig dibenzoylperoxyd og 26,8 g tert.-butylperbenzoat ble innlemmet i suspensjonen. Polymeriseringen ble fortsatt ved 80°C i 2,5 timer. Suspensjonens temperatur ble så nedsett til 20°C, og 1900 g av et alifatisk hydrocarbon med kokepunkt mellom 30° og 40°C ble tilsatt. Polymeriseringen ble derefter fortsatt ved 50°C i 2 timer, ved 85°C i 2 timer og ved 110°C i 2 timer. Sluttelig ble suspensjonen avkjølet, og de erholdte perler fraskilt, vasket og tørret.

Eksempel B

Den i eksempel A beskrevne polymerisasjonsprosess ble gjentatt, bare med den forskjell at 25 g paraffinvoks med smelteområde 58 - 60°C ble blandet inn i suspensjonen da omdannelsen var kommet opp i 40 %.

Eksempel C

Polymerisasjonsprosessen ifølge eksempel A ble gjentatt med den forskjell at 25,4 g polyetylenvoks med syretall 0, forsåpningstall 0 og smeltepunkt 90°C ble innblandet etter at 40 % omdannelse var nådd.

De erholdte perler ble bedømt med hensyn til klebing og sammenbinding i forskumningstrinnet, således som det vil bli beskrevet lenger ned. Som angitt i tabellen oppviste perlene fra hver av disse eksempler en høy grad av klebrighet og en sterk sammenklump-

ningstendens, hvilket viser de kjente vinylaromatiske polymerisaters dårlige egenskaper i så henseende.

De følgende eksempler 1 - 14 illustrerer den foreliggende oppfinnelse og anvendelsen av voksprodukter av de ovenfor angitte typer. Perlene fra hvert eksempel ble bedømt på tilsvarende måte som perlene fra eksempler A - C, og deres karakteristiske egenskaper er angitt i den nedenstående tabell. I eksempler 1 - 8 og 11 - 14 utføres den generelle polymerisasjonsprosess som beskrevet i eksempler A - C. Eksempler 9 og 10 beskriver en noget modifisert polymerisasjonsprosess.

Eksempel 1

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 12,7 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C ble innblandet i det opprinnelige utgangsmateriale.

Eksempel 2

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 25,4 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C ble blandet inn i suspensjonen da 30 % omdannelse var nådd.

Eksempel 3

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 50,8 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C ble blandet inn i suspensjonen efter at 60 % omdannelse var nådd.

Eksempel 4

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 12,7 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C og dessuten 0,3 g sinkstearat ble innblandet efter at 40 % omdannelse var nådd.

Eksempel 5

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 1,3 g kalsiumstearat ble blandet inn da 40 % omdannelse var nådd.

Eksempel 6

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 12,7 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C foruten 6,3 g aluminiumstearat ble blandet inn

132873

etter at 60 % omdannelse var nådd.

Eksempel 7

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 12,7 g av en voks med syretall 1, forsåpningstall 0,3 og smeltepunkt 94°C ble blandet inn etter at 40 % omdannelse var nådd.

Eksempel 8

Fremgangsmåten ifølge eksempel 7 ble gjentatt, bortsett fra at 25,4 g av voksen ble benyttet.

Eksempel 9

En 60 liters trykkbeholder av rustfritt stål, forsynt med røreverk og kjølekappe, ble påfylt 12,5 kg styren og 12,5 kg polystyrenperler. Polystyrenet, som hadde en midlere molekylvekt på 200,000, ble oppløst ved å omrøres i styrenet ved $20 - 23^{\circ}\text{C}$. Det ble derefter innblandet 25 g av en voks med syretall 1, forsåpningstall 20,3 og smeltepunkt 94°C , 68 g dibenzoylperoxyd og 27 g tert.-butylperbenzoat, hvorefter oppløsningens temperatur ble hevet til 80°C og 28 liter vann og 950 ml av en 4 %-ig vandig oppløsning av polyvinylalkohol ble tilsatt. Polymerisasjonen ble utført under omrøring ved 80°C i 2,5 timer. hvorefter suspensjonen ble avkjølet til 20°C og 1900 g alifatisk hydrocarbon med kokepunkt mellom 30° og 40°C ble tilsatt. Polymeriseringen ble derefter fortsatt som angitt i eksempel A.

Eksempel 10

En 10 liters trykkbeholder av rustfritt stål, forsynt med røreverk og kjølekappe, ble påfylt 3,2 kg styren, 4 g dibenzoylperoxyd og 3,5 g av en voks med syretall 14, forsåpningstall 119 og smeltepunkt 79°C . Luften ble utblåst med nitrogen, og polymerisasjonen ble startet under kontinuerlig omrøring ved å heve temperaturen til 85°C og fortsatt inntil 45 % omdannelse var nådd, på hvilket tidspunkt 4 liter vann og 120 ml av en 4 %-ig vandig oppløsning av polyvinylalkohol ble innblandet. Den erholdte suspensjon ble avkjølet til 80°C , og 8,5 g dibenzoylperoxyd og 4 g tert. butylperbenzoat ble innblandet. Polymeriseringen ble fortsatt ved 80°C i 3,5 timer, hvorefter suspensjonen ble avkjølet til 20°C og 250 g av en hydrocarbonfraksjon med kokeområde mellom 30° og 40°C ble innblandet. Polymeriseringen ble derefter fortsatt som angitt i eksempel A.

Eksempel 11

Fremgangsmåten ifølge eksempel 4 ble gjentatt, bortsett fra at man i stedet for de 0,3 g sinkstearat tilsatte suspensjonen den samme mengde kalsiumstearat.

Eksempel 12

Fremgangsmåten ifølge eksempel 11 ble gjentatt, bortsett fra at aluminiumstearat ble benyttet i stedet for kalsiumstearat.

Eksempel 13

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 20,6 g av en voks med syretall 12, forsåpningstall 146 og smeltepunkt 73°C ble blandet inn i suspensjonen etter at 46 % omdannelse var nådd.

Eksempel 14

Fremgangsmåten ifølge eksempel A ble gjentatt, bortsett fra at 12,5 g av en voks med syretall 37, forsåpningstall 25 og smeltepunkt 112°C ble blandet inn i suspensjonen etter at 40 % omdannelse var nådd. Etter at esemidlet var innlemmet, ble polymeriseringen fortsatt ved 50°C i 2 timer, ved 85°C i 2 timer, ved 110°C i 2 timer og ved 120°C i 1 time.

Bedømmelse av de fremstilte perler

De fremstilte perler, fra samtlige eksempler, ble bedømt ved å helle en utmålt mengde av dem, nemlig 0,5 kg, på en kvadratmeter overflate av vann av temperatur $94^{\circ} - 96^{\circ}\text{C}$, hvor de ble tillatt å forskummes. Etter 1 minutt forskumming ble skiktet av perler omrørt, og perlenes tendens til å klebe til hverandre ble vurdert. Klebrigheten ble uttrykt ved en av fire tallverdier:

- 0 - Ingen klebrighet. Etter omrøringen foreligger perlene således adskilt fra hverandre.
- 1 - Antydning til klebrighet. Etter omrøringen iakttas sporadiske klumper av størrelse 2 cm.
- 2 - Moderat klebrighet. Etter omrøringen iakttas mange klumper av størrelse over 2 cm.
- 3 - Utpreget klebrighet. Etter omrøringen iakttas store agglomerater av gummiaktig konsistens.

Perlenes skumningsevne ble derefter bedømt ved å foreta oppskumning av perlene i vann av 100°C i 4 minutter.

Det viste seg at for å oppnå optimal effektivitet under

132873

formningsprosessen må klebrighetsområdet (som definert ovenfor) ikke overskride 0,5 i den numeriske skala (det må med andre ligge mellom 0 og 0,5). Det øvre område i den numeriske skala, hvor perlene fortsatt kan benyttes, men dog ikke med like stor effektivitet, må ikke overskride 1,5 (området mellom 0,5 og 1,5).

Den følgende tabell viser resultatene av bedømmelsen av perlene etter den ovenfor beskrevne metode, ved forskjellige skumningsgrader.

TABELL

Eks. nr.	Skumningsevne fraksjon 0,5- 3,0 mm g/l	Klebrighet				
		fraksjon 0,5-3,0 mm	fraksjon 0,25-0,5 mm	fraksjon 0,5-0,8 mm	fraksjon 0,8-1,25 mm	fraksjon 1,25-3,0 mm
A	13,7	1 - 1,5	2	1,5 - 2	1 - 1,5	1
B	13,9	1,5	2	2	1 - 1,5	1
C	14,1	1 - 1,5	2	1,5 - 2	1 - 1,5	1 - 1,5
1	12,8	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0	0
2	14,9	0	0	0	0	0
3	13,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	13,5	0	0	0	0	0
5	13,0	0	0 - 0,5	0	0	0
6	14,5	0	0	0	0	0
7	13,8	0,5	0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0
8	14,3	0,5	0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0
9	13,8	0,5	0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0
10	13,5	0 - 0,5	0,5	0,5	0 - 0,5	0
11	12,8	0	0	0	0	0
12	14,9	0	0	0	0	0
13	14,6	0 - 0,5	0,5	0,5	0 - 0,5	0 - 0,5
14	14,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Det vil sees av den ovenstående tabell at eksempler A - C som illustrerer teknikkens stand, ga perler med en klebrighet som enten var uantagelig eller som lå på grensen til det uantagelige, mens hvert av eksemplene som illustrerer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ga perler for hvilke klebrighetsfaktoren faldt innenfor det optimale område mellom 0 og 0,5.

Lignende eksempler, hvor det ble benyttet andre voksprodukter innenfor de aksepterbare grenser for smeltepunkt, syretall og forsåpningstall, ga like gode resultater.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fremstilling av oppskumbart polystyren ved at
 - a) en vandig suspensjon av styren polymeriseres i nærvær^{av} 0,02 - 0,3 vekt%, beregnet på vekten av styren, av en voks,
 - b) temperaturen på suspensjonen heves deretter under polymerisasjonsforløpet over voksens smeltepunkt, men overskrider ikke 130°C, i et tidsrom fra 1/2 til 25 timer,
 - c) et esemiddel innlemmes i suspensjonen under polymerisasjonsforløpet og etter tilsetningen av voksen,
 - d) suspensjonen holdes under polymerisasjonsbetingelser inntil det oppnås en omdannelse av monomer til polymerisat på minst 99 %, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en voks med smeltepunkt fra 70 - 120°C, et syretall fra 0 til 45 og et forsåpningstall fra 3 - 150.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at voksen blandes med monomeren før suspensjonen dannes.