

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 116777**

Int. Cl. C 08 f 33/08 Kl. 39b<sup>4</sup>-33/08  
C 08 f 47/10 39b<sup>4</sup>-47/10

Patentsøknad nr. 146.987 Inngitt 31.XII 1962

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 19.V 1969

Prioritet begjært fra: 2.I-62 og 26.XI-62,  
Storbritannia, nr. 146/62

---

Shell Internationale Research Maatschappij N.V.,  
30, Carel van Bylandtlaan, Haag, Nederland.

Oppfinnere: Alec Norman Roper, 22 Arnesby, Sale, Cheshire og  
Edward George Barber, 832 Kingway, East Didsbury,  
Manchester 20, begge England.

Fullmektig: Ingeniør Wald. Janset.

Polymerpartikler for fremstilling av ekspandert polystyren eller  
beslektet materiale.

Foreliggende oppfinnelse angår polymerpartikler for frem-  
stilling av ekspandert polystyren eller beslektede materialer.

Celleformige materialer såsom ekspandert polystyren kan frem-  
stilles på flere kjente måter. Eksempelvis kan en vinylaromatisk  
polymer, f.eks. en styrenpolymer, som foreligger i form av perler,  
fnokker eller granuler, blandes med et lavtkokende hydrocarbon.  
De således behandlede partikler ekspanderes så til 30 - 40 ganger  
deres opprinnelige volum ved varmebehandling, hvorefter de eks-  
panderte partikler kan sveises sammen i en lukket form for dan-  
nelse av en formet gjenstand, under hvilken sammensveising der fin-  
ner sted en ytterligere men mindre sterk ekspansjon. Om ønskes kan  
ekspansjonen og sammensveisingen til en formet gjenstand utføres  
i en enkelt operasjon, men av tekniske grunner foretrekkes det å

116777

2

utføre såkalt "forekspansjon" i et eget trinn, som forklart ovenfor.

Det har nu vist seg at man ved å inkorporere på en bestemt måte visse polymere materialer i de vinylaromatiske polymere kan oppnå forbedrede resultater og/eller prosesstekniske fordeler ved fremstillingen av det celleformige produkt, nemlig et produkt med bedre egenskaper og/eller raskere trykkutjevning etter at celleformige gjenstander er formet ved sammensintring av forekspanderte partikler.

Ved hjelp av oppfinnelsen tilveiebringes der således polymerpartikler for fremstilling av ekspandert polystyren eller beslektet materiale, i hvilke det under og/eller etter suspensjonspolymeriseringen kan være inkorporert et fordampbart ekspanderingsmiddel, hvilke polymerpartikler utmerker seg ved at de inneholder 0,01 - 1,0 vekt% av en olefinhomopolymer av midlere molekylvekt ( $M_w$ ) lavere enn 4000, fortrinnsvis polyetylen eller polypropylen, som er innført ved å oppløses eller dispergeres i den monovinylaromatiske monomer før polymeriseringen.

Polyolefinet foreligger først fint dispergert eller oppløst i den monomere forbindelse. Etterhvert som polymerisasjonen skrider frem, vil polyolefinet, dersom det opprinnelig forelå oppløst i monomeren, skilles ut fra oppløsningen som en meget finfordelt separat fase. De fine partikler av denne separate fase virker som "kjerner" i den fremstilte polymer når denne senere ekspanderes under anvendelse av et ekspanderingsmiddel. Det store antall og den jevne fordeling av polyolefin-"kjernene" gir liten og jevn celledørrelse og homogen cellefordeling i det ekspanderte celleformige produkt.

Fra tysk patentskrift nr. 936.955 er det kjent en fremgangsmåte ved hvilken 4% polyetylen blandes med polystyren på et valseverk, hvorefter blandingen granuleres. Granulatet suspenderes i vann og tillates å absorbere det flytende ekspanderingsmiddel eller drivmiddel. Det har imidlertid vist seg at jevnheten av størrelsen og fordelingen av cellene i produktene etter utført ekspansjon ikke er helt tilfredsstillende, hvilket kan forklares ved at homogeniteten av dispersjonen av polyetylenet i blandingen som fås ved maleoperasjonen, ikke er perfekt. Videre fører en såpass stor mengde polyetylen som 4 % til mykning av produktet,

hvilket vanligvis er uønsket. Dessuten vil den tid som kreves for avkjøling av produktene og for å oppnå trykkutjevning etter ekspansjonen slik at sprengning eller sammenklapning av de ekspanderte produkter unngås, bli lang.

I motsetning hertil medfører innlemmelsen av olefinhomopolymeren i polymerpartiklene ifølge oppfinnelsen ingen vesentlige endringer i materialets grunnegenskaper men gir opphav til vesentlige forbedringer under den videre opparbeidelse av polymeren av den monovinylaromatiske forbindelse til celleformige produkter som ovenfor omtalt. Av mikrofotografier som er tatt i polarisert lys, kan det sees at olefinpolymeren som tilsettes ved fremstillingen av polymerpartiklene ifølge oppfinnelsen, er tilstede i en separat, ikke-kontinuerlig fase i det minste ved det temperaturområde i hvilket ekspansjonen skal utføres, og det antas at tilstedeværelsen av slike kjerner forårsaker at ekspansjonen finner sted på et større antall steder enn dersom kjernene ikke var tilstede. Derved oppnås som ovenfor nevnt et mer homogent celleformig produkt med flere (og mindre) celler pr. volumenhet enn i de konvensjonelle celleformige materialer, hvilket i seg selv er et meget nyttig resultat med hensyn til utseende og varmeisolerende egenskaper. Det antas likeledes at polyolefinet foreligger i en separat, ikke-kontinuerlig fase også ved temperaturer som ligger under ekspansjonstemperaturen og forårsaker hva man kunne kalle "mikrosprekker". Disse forårsaker at gass og/eller vandamp hurtigere slipper ut etter formingen til det endelige produkt, hvorved den nødvendige trykkutjevning skjer raskere.

Som kjent er det nemlig nødvendig etter sluttekspandering og sammensmeltning av de foreksperanderte partikler å la den formede gjenstand bli i formen inntil det indre trykk i gjenstanden er redusert ved diffundering av gassen eller dampen ut av gjenstanden. Dersom denne forholdsregel ikke tas, og formen åpnes for tidlig, vil gjenstanden deformeres og eventuelt revne som følge av det indre trykk. Denne ventetid betraktes som en stor ulempe ved prosessen. Anvendelse av polymerpartiklene ifølge oppfinnelsen medfører imidlertid at trykkreduksjonsperioden forkortes meget vesentlig, slik at prosessen blir mer økonomisk.

116777

4

Det fordampbare ekspanderingsmiddel, som fortrinnsvis er n-butan eller n-pentan, kan enten inkorporeres i en separat operasjon, f.eks. ved at det innføres i en vandig suspensjon av den vinylaromatiske polymer ved en temperatur som ligger under eller i nærheten av polymerens mykningstemperatur, eller alternativt ved at det innføres i polymeriseringsbeholderen på et tidspunkt hvor polymeriseringen er så langt fremskreden at vinylaromatisk polymer er tilstede i suspensjon i det vandige polymerisasjonsmedium. Man har oppnådd gode resultater ved å bruke et suspensjonssystem som inneholder en uorganisk og en organisk suspensjonsstabilisator, idet den vinylaromatiske polymer på denne måte kan fåes i form av perler av optimal størrelse. Det er imidlertid også mulig å anvende bare en uorganisk eller bare en organisk suspensjonsstabilisator.

Ekspansjonen kan utføres på en hvilken som helst passende måte, f.eks. ved at man fører de ekspanderbare partikler i motstrøm mot en strøm av frisk vanndamp i en langstrakt ekspansjonsone. Fortrinnsvis anvendes dampbehandling ved omkring 100°C eller ved opp til ca. 120°C. Olefinhomopolymeren foreligger herunder som nevnt som en separat, ikke-kontinuerlig fase.

I illustrasjonsøyemed er det i det nedenstående oppført noen olefinpolymere som har vist seg å gi et forbedret ekspandert polystyren. I hvert tilfelle ble polystyrenet fremstilt ved suspensjonspolymerisering av styrenmonomer som inneholdt de angitte mengder av de forskjellige polyolefiner.

<u>Materiale</u>	<u>Konsentrasjon (vekt%)</u>
Polyethylenvoks, spesifikk vekt 0,945 g/cm <sup>3</sup>	0,1 og 0,5
Ziegler polyetylen (i pulverform) spesifikk vekt 0,945 g/cm <sup>3</sup>	0,1
Ziegler polypropylen (i pulverform)	0,1
Polyethylenvoks, spesifikk vekt 0,960 g/cm <sup>3</sup>	0,1
Polyetylen ("Alkathen WVG 23")	0,1
Polyethylenvoks, spesifikk vekt 0,918 g/cm <sup>3</sup>	0,1

Det vil forståes at det ved fremstillingen av polymerpartiklene ifølge oppfinnelsen ikke er utelukket å tilsette andre stoffer, såsom f.eks. flammehemmende midler.

Polymerpartiklene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles av stort sett alle vinylaromatiske forbindelser, inklusive blandinger av monomere av hvilke minst en er en vinylaromatisk forbindelse. Av særlig interesse er oppfinnelsen når det gjelder fremstilling av ekspandert polystyren.

De foretrukne polyolefiner har midlere molekylvekt ( $M_w$ ) av størrelsesordenen 1000 - 3000. Særlig foretrekkes polyetylen av den type som vanligvis betegnes polyetylenvoks. Gode resultater er oppnådd ved anvendelse av polyetylenvoks av høy spesifikk vekt ( $0,94 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ ) og molekylvekt ( $M_w$ ) av størrelsesordenen 1500 - 2500, og som er fremstilt ved Ziegler's lavtrykk-prosess, men også polyetylenvoks av lav spesifikk vekt på ca.  $0,92 \text{ g/cm}^3$  har gitt gode resultater.

Oppfinnelsen skal nu forklares ytterligere ved hjelp av eksempler.

#### Eksempel 1

Polystyren som inneholdt jevnt dispergert 0,1 vekt% hard polyetylenvoks med midlere molekylvekt ( $M_w$ ) 2000 og spesifikk vekt  $0,92 \text{ g/cm}^3$  ble fremstilt ved tilsetning av voksen til styrenmonomer dispergert i vann. Det ble anvendt en suspensjonsstabilisator av bentonit/gelatintypen. Vannet inneholdt også kaliumklorid, og polymeriseringen av det voksholdige styren ble utført ved hjelp av en peroxydkatalysator. Det ble dannet store perler av voksholdig polystyren. Disse perler ble deretter overført til ekspanderbare perler ved hjelp av n-pentan ved å tilsette pentan til en suspensjon av perlene i varmt vann. Ved ekspansjon av disse perler ved direkte dampbehandling ved  $100^\circ\text{C}$  ble det oppnådd meget homogene forekspanderte perler av jevnere tverrsnittsstruktur enn tilsvarende perler fremstilt på samme måte fra polystyren uten vokstilsetning. Da vokstilsetningen ble utelatt, ble de forekspanderte perler krystallinske som følge av at der ble dannet store celler (med tverrmål av størrelsesordenen  $150 \mu$ ). Tilsetningen av voks forårsaket imidlertid at de forekspanderte polystyrenperler inneholdt overraskende små celler, i dette tilfelle av størrelsesordenen  $80 \mu$  i tverrmål.

116777

6

Eksempel 2

Polyethylenvoksholdig polystyren ble fremstilt ved polymerisering av styrenmonomer som inneholdt 0,1 vekt% voks spesifikk vekt  $0,918 \text{ g/cm}^3$  på samme måte som i eksempel 1. De fremstilte perler ble deretter impregnert med petrolether med kokepunkt under  $40^\circ\text{C}$ , slik at der ble dannet ekspanderbare partikler som inneholdt 6 vekt% petrolether.

Disse partikler ble ekspandert med vanndamp i 4 minutter slik at partiklene fikk en spesifikk vekt på omkring 18 g/l, hvorefter partiklene ble lagret i luft i 24 timer slik at trykket inne i partiklene ble utjevnet med lufttrykket utenfor ved diffusjon.

Som allerede nevnt er det en betydelig fordel at formningstiden reduseres vesentlig som følge av innlemmelsen av polyolefinet i polymerpartiklene på den foreskrevne måte. Dette illustreres nedenfor.

Omtrent 545 g luftlagrede, forekspanderte partikler ble anbragt i en terningformet form med sider 30,5 x 30,5 cm. Formen var fremstilt slik at to motstående sider var perforert for tilførsel av damp, og de øvrige sider kunne utføre en begrenset bevegelse og utgjorde en del av en innretning for registrering av det trykk som massen utøver mot formen etter den endelige ekspansjon og sammensmeltning av partiklene. Damp ble tilført formen inntil det registrerte trykk var økt til 1,05 ato. Deretter ble damptilførselen stanset og formens indre tillatt å kommunisere med atmosfæren (gjennom de perforerte sider), hvorved overtrykket fra det celleformede materiale i formen i løpet av 25 minutter falt til 0,07 ato, ved hvilket trykk formen uten videre kunne åpnes.

Eksempel 3 (Sammenligningseksempel)

I sammenligningsøyemed ble det fremstilt en blokk av polystyren på samme måte som i eksempel 2, bortsett fra at polyethylenvoks ikke ble tilsatt. Det viste seg da at selv etter 35 minutter var trykket i det celleformige materiale i formen enda for høyt til at formen kunne åpnes (trykket var da ca. 0,21 ato). Trykket inne i formen falt altså meget langsommere enn ved utførelsen ifølge eksempel 2, hvilket tyder på at diffusjonen av gass og vanndamp foregår meget langsommere når polyethylenvoks ikke er tilstede.

116777

7

P a t e n t k r a v

Polymerpartikler for fremstilling av ekspandert polystyren eller beslektet materiale, i hvilke det under og/eller etter suspensjonspolymeriseringen kan være inkorporert et fordampbart ekspanderingsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e inneholder 0,01 - 1,0 vekt% av en olefinhomopolymer av midlere molekylvekt (Mw) lavere enn 4000, fortrinnsvis polyetylen eller polypropylen, som er innført ved å oppløses eller dispergeres i den monovinylaromatiske monomer før polymeriseringen.

**Anførte publikasjoner:**

Tysk patent nr. 936.955, eksempel 7, og 941.389 (begge 39b-22/06)  
U.S. patent nr. 2.282.002 (260-879) og 3.060.138 (260-2,5)