


 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011144444/05, 23.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.05.2009 IT MI2009A000764

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2013 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 10.08.2014 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2008248272 A1, 09.10.2008. DE
10141778 A1, 06.03.2003. US 2007142488 A1,
21.06.2007. RU 2283323 C2, 10.09.2006. SU
1838372 A3, 30.08.1993. SU 15.07.1980 A,
15.07.1980(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 05.12.2011(86) Заявка РСТ:
IB 2010/000923 (23.04.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/128369 (11.11.2010)Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

**ФЕЛИЗАРИ Риккардо (ИТ),
ПОНТИЧЬЕЛЛО Антонио (ИТ),
ГИДОНИ Дарио (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

Полимери Эуропа С.п.А. (ИТ)

(54) **ВСПЕНЕННЫЕ ИЗДЕЛИЯ С ПРЕВОСХОДНОЙ СТОЙКОСТЬЮ К СОЛНЕЧНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ И ОПТИМАЛЬНЫМИ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(57) Реферат:

Теплоизолирующие вспененные изделия с повышенной стойкостью к солнечному излучению включают вспененную полимерную матрицу, полученную путем вспенивания и спекания шариков/гранул винилароматического (со) полимера, внутри которого равномерно распределен наполнитель. Наполнитель включает один нетеплопрозрачный материал, выбранный из кокса, графита и сажи, и, возможно, неорганическую добавку, активную в пределах диапазона длин волн от 100 до 20000 см⁻¹.

Полимерная матрица включает сополимер стирола и один винилароматический сомономер, замещенный в кольце или в винильной группе, и/или смесь полистирола и до 10% масс., по отношению к смеси, термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего T_g (температуру стеклования) >100°C. Изобретение обеспечивает вспененные изделия с превосходной стойкостью к солнечному излучению и хорошими теплоизолирующими и механическими свойствами. 5 н. и 10 з.п. ф-лы, 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011144444/05, 23.04.2010**

(24) Effective date for property rights:
23.04.2010

Priority:

(30) Convention priority:
05.05.2009 IT MI2009A000764

(43) Application published: **10.06.2013** Bull. № 16

(45) Date of publication: **10.08.2014** Bull. № 22

(85) Commencement of national phase: **05.12.2011**

(86) PCT application:
IB 2010/000923 (23.04.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/128369 (11.11.2010)

Mail address:

191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

**FELISARI Riccardo (IT),
PONTICIELLO Antonio (IT),
GHIDONI Dario (IT)**

(73) Proprietor(s):

Polimeri Europa S.p.A. (IT)

(54) **FOAMED PRODUCTS WITH EXCELLENT STABILITY TO SOLAR RADIATION AND OPTIMAL HEAT-INSULATING AND MECHANIC PROPERTIES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: heat-insulating foamed products with increased stability to solar radiation include foamed polymeric matrix, obtained by foaming and agglomeration of globules/granules of vinylaromatic (co)polymer, inside of which filler is evenly allocated. Filler includes one athermanous material, selected from coke, graphite and soot, and, possibly inorganic additive, active within the range of wave lengths from 100 to 20000 cm⁻¹.

Polymeric matrix includes copolymer of styrene and one vinylaromatic comonomer, substituted in ring or in vinyl group, and/or mixture of polystyrene and to 10 wt %, relative to mixture, thermoplastic polymer, compatible with polystyrene and having Tg (temperature of vitrifying) > 100°C.

EFFECT: invention ensures foamed products with excellent stability to solar radiation and good heat-insulating and mechanic properties.

15 cl, 8 ex

Данное изобретение относится к термостойким вспененным изделиям и к композициям винилароматических полимеров для их получения.

Более конкретно, данное изобретение относится к теплоизолирующим вспененным изделиям, полученным из вспениваемых винилароматических полимеров, например
5 вспениваемых стирольных полимеров, которые после вспенивания обладают пониженной теплопроводностью, а также низкой плотностью, например ниже чем 20 г/л.

Все условия, приведенные в описании, следует считать предпочтительными, даже если это и не указано явно.

10 Вспениваемые винилароматические полимеры и в том числе в частности, пенополистирол (ППС) являются известными продуктами, их использовали в течение длительного времени для получения вспененных изделий, которые можно применять в различных прикладных областях, среди которых одной из наиболее важных является теплоизоляция.

15 Данные вспененные продукты получают путем предварительного набухания гранул полимера, пропитанных способной к расширению текучей средой, например, алифатическим углеводородом, таким как пентан или гексан, в замкнутом пространстве с последующим формованием набухших частиц, находящихся внутри формы, посредством одновременного воздействия давления и температуры. Набухание частиц
20 обычно осуществляют с помощью пара или другого газа, температуру которого поддерживают несколько выше температуры стеклования (T_g) полимера.

Как уже было упомянуто, особенно важной областью применения пенополистирола является область теплоизоляции в строительной промышленности, где его обычно применяют в виде плоских листов. Обычно применяют плоские листы пенополистирола
25 с плотностью приблизительно 30 г/л, поскольку теплопроводность полимера имеет минимум при этих значениях. Не следует опускаться ниже этого предела, даже если это технически возможно, поскольку это вызывает резкое увеличение теплопроводности листа, что должно быть скомпенсировано увеличением его толщины. Для того, чтобы избежать этого недостатка, было предложено наполнить полимер нетеплопрозрачными
30 материалами, такими как графит, сажа или алюминий. Нетеплопрозрачные материалы фактически способны взаимодействовать с радиоактивным потоком, снижая его пропускание и таким образом увеличивая теплоизоляцию вспененных материалов, в которых они находятся.

В европейском патенте 620246, например, описан способ получения гранул
35 вспениваемого полистирола, содержащего нетеплопрозрачный материал, распределенный на поверхности или, наоборот, введенный внутрь самой частицы.

В международной патентной заявке WO 1997/45477 описаны композиции на основе вспениваемого полистирола, содержащие полимер стирола, от 0,05 до 25% сажи типа
40 ламповой сажи и от 0,6 до 5% бромированной добавки, чтобы придать продукту огнестойкость.

В японской патентной заявке JP 63183941 описано применение графита для улучшения изолирующей способности пенополистирола.

В патентной заявке JP 60031536 описано применение сажи при получении вспениваемых полистирольных смол.

45 В международной патентной заявке WO 2006/61571 описаны композиции на основе вспениваемого полистирола, включающие полимер стирола, имеющий среднемассовую молекулярную массу M_w 150000-450000, от 2 до 20% масс. вспенивающего агента и от 0,05 до менее чем 1% сажи, с площадью поверхности в интервале от 550 до 1600 м²/г.

Конечные продукты с наполнителем, полученные путем вспенивания и формования полистирола, обычно необходимо защищать от прямого воздействия солнечных лучей или, в более общем виде, от воздействия горячих сред или сред, подвергаемых тепловому облучению. Улучшенная теплоизоляция фактически приводит к снижению способности
5 рассеивать тепло. Кроме того, обычно применяемые нетеплопрозрачные наполнители обладают высоким коэффициентом поглощения и эмиссией «е» в диапазоне длин волн, типичных для солнечного излучения.

Высокий коэффициент поглощения и низкая способность рассеивать тепло вызывают увеличение температуры до высоких значений, что может привести к сильной
10 деформации конечных продуктов.

Способом, который используют для решения этой проблемы, является применение покрытия, которое способно отражать солнечное излучение. Этот способ, однако, не является очень практичным, особенно, когда вспененные листы размещают в открытой среде, например в случае теплоизолирующих панелей, которые наносят на крыши и
15 стены по периметру.

Альтернативным способом является применение отражающих пигментов, которые вводят внутрь смолы или наносят на поверхность конечного продукта.

Были обнаружены добавки, которые, например, при нанесении на листы полиэтилена позволяют улучшить стойкость к солнечному излучению (см. Nilsson et al., "Solar-Reflect-
20 ing Material for Radiative Cooling Applications: ZnS Pigmented Polyethylene", Proc. SPIE Vol.1727, p.249-261, "Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Selective Materials, Concentrators and Reflectors, Transparent Insulation and Superwindows").

Другой пример заключается в распределении/напылении на изолирующие листы
25 жидкой добавки, способной отражать солнечное излучение, которая состоит из водной суспензии частиц керамического материала типа "Super Therm", которую производит компания Superior Products International.

Однако применение таких добавок обычно предполагает значительное увеличение стоимости получения этих конечных продуктов. Если добавку наносят на поверхность,
30 то необходима дополнительная стадия обработки. Если добавку распределяют во вспениваемом полимере, а затем применяют по всему объему вспененного конечного продукта, то эффект будет крайне низким, поскольку только часть добавки, помещенная на поверхность конечного продукта, играет активную роль в отражении проникающего солнечного света.

Другая технология, находящаяся в фазе разработки и являющаяся в равной степени
35 трудоемкой, заключается в соединении листа стандартного ППС, т.е. не содержащего нетеплопрозрачных веществ, и, как правило, белого с темным листом, содержащим нетеплопрозрачные вещества, так, чтобы поверхность, на которую воздействует солнечное излучение, представляла собой только пенополистирол без какого-либо
40 нетеплопрозрачного вещества.

Теперь заявитель обнаружил, что можно получить вспененные изделия на основе винилароматических полимеров, обладающие повышенной стойкостью к воздействию
солнечного излучения и в то же время сохраняющие хорошие изолирующие и механические свойства, с использованием при полимеризации составов, позволяющих
45 получить желаемый результат.

Таким образом, объект данного изобретения относится к вспененным изделиям с превосходной стойкостью к солнечному излучению, хорошими теплоизолирующими и механическими свойствами, которые включают вспененную полимерную

(винилароматическую) матрицу, полученную путем вспенивания и спекания шариков/гранул винилароматического (со)полимера, в котором однородно распределен наполнитель, который включает:

a. 0,1-10% масс., предпочтительно 0,2-3%, кокса, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне от 2 до 20 мкм, и/или синтетического, природного или терморасширенного графита, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне

от 1 до 20 мкм, и/или сажи с площадью поверхности в диапазоне от 10 до 60 м²/г;

b. 0-5% масс., предпочтительно 0,1-2%, самозатухающей бромированной добавки, возможно, термически стабилизированной;

c. 0-2% масс., предпочтительно 0,1-1,3%, синергически действующей добавки для самозатухающей добавки (b);

d. 0-10% масс., предпочтительно 0,15-6%, по меньшей мере одной неорганической добавки, активной в пределах диапазона длин волн от 100 до 20000 см⁻¹;

e. 1-10% масс., предпочтительно 1,5-8%, вспенивающего агента,

причем указанные процентные составы рассчитаны на общую массу шариков/гранул, причем остаток до 100% составляет полимерная матрица (f), состоящая из (f1) сополимера стирола и по меньшей мере одного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, и/или (f2) смеси полистирола и до 10% масс. по отношению к смеси термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего T_g (температуру стеклования) >100°C.

Содержание указанного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, например α-метилстирола или пара-метилстирола, составляет приблизительно от 0,001 до 15% масс., предпочтительно от 0,01 до 10%, более предпочтительно от 0,1 до 8%, по отношению к сополимеру.

Эти вспененные изделия отличаются плотностью в диапазоне от 5 до 50 г/л, предпочтительно от 10 до 25 г/л, и обладают превосходной теплоизолирующей способностью, выраженной в теплопроводности в диапазоне от 25 до 50 мВт/(м·К), предпочтительно от 30 до 45 мВт/(м·К), которая обычно даже более чем на 10% ниже теплопроводности эквивалентных вспененных изделий, полученных из материалов без наполнителей, имеющих на рынке в настоящее время, например EXTIR A-5000 от компании Polimeri Europa S.p.A. Кроме того, даже при воздействии солнечного излучения или другого аналогичного источника тепла в течение длительных интервалов времени, например до 10 дней, эти вспененные изделия по существу не испытывают какой-либо деформации, вызванной теплом, или же они подвергаются деформации в значительно меньшей степени, чем доступные на рынке эквивалентные вспененные изделия, полученные из полимерных композиций, описанных в литературе.

Благодаря этим свойствам вспениваемых полимеров, являющихся объектом данного изобретения, можно получить теплоизолирующие изделия со значительной экономией материала или, например, получить листы, обладающие меньшей толщиной, чем листы, полученные из традиционных полимеров без наполнителя, с вытекающей из этого экономией пространства и продукта.

Примерами теплоизолирующих вспененных изделий по данному изобретению являются плоские листы для теплоизоляции зданий, имеющие, например, плотность в диапазоне от 8 до 50 г/л и толщину в диапазоне от 1 до 50 см.

Вспененные экструдированные листы из винилароматических полимеров, содержащие непрерывную ячеистую матрицу, состоящую из:

(f1) винилароматического сополимера, включающего стирол и от 0,001 до 15% масс., предпочтительно от 0,01 до 10%, более предпочтительно от 0,1 до 8%, в расчете на

сополимер, по меньшей мере одного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, например α -метилстирола или пара-метилстирола; и/или (f2) смеси полистирола и до 10% масс., в расчете на смесь, термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего T_g (температуру стеклования) $>100^\circ\text{C}$,

подпадают под определение вспененных изделий, в которых указанный вспененный лист имеет плотность в диапазоне от 10 до 200 г/л, средний размер ячейки в ячеистой матрице в диапазоне от 0,05 до 1,00 мм и включает добавки от (a) до (d) в указанных выше количествах.

Листы можно получить, например, путем экструзии в соответствии с тем, что, например, описано в международной патентной заявке WO 2006/128656, с применением некоторого количества вспенивающего агента, способного обеспечить указанную выше плотность.

Дополнительный объект данного изобретения относится к шарикам или гранулам на основе вспениваемых винилароматических полимеров, пригодных для получения указанных выше вспененных изделий, которые включают:

А. полимерную (винилароматическую) матрицу, состоящую по существу из:

- сополимера стирола и по меньшей мере одного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе (f1);

и/или

- смеси полистирола и до 10% масс., по отношению к смеси, термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего T_g (температуру стеклования) $>100^\circ\text{C}$ (f2),

причем содержание указанного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, например α -метилстирола или пара-метилстирола, составляет приблизительно от 0,001 до 15% масс., предпочтительно от 0,01 до 10%, более предпочтительно от 0,1 до 8%, по отношению к сополимеру; и

В. наполнитель, включающий:

a. 0,1-10% масс., предпочтительно 0,2-3%, кокса, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне от 2 до 20 мкм, и/или синтетического, природного или терморасширенного графита, имеющего средний диаметр частиц в диапазоне от 1 до 20 мкм, и/или сажи с площадью поверхности в диапазоне от 10 до 60 $\text{м}^2/\text{г}$;

b. 0-5% масс., предпочтительно 0,1-2%, самозатухающей бромированной добавки, возможно, термически стабилизированной;

c. 0-2% масс., предпочтительно 0,2-1,3%, синергически действующей добавки для самозатухающей добавки (b);

d. 0-10% масс., предпочтительно 0,15-6%, по меньшей мере одной неорганической добавки, активной в диапазоне длин волн от 100 до 20000 см^{-1} ;

e. 1-10% масс., предпочтительно 1,5-8%, вспенивающего агента, где процентные составы рассчитаны по отношению к общей массе композиции А и В.

Шарики или гранулы, которые применяют для получения вспененных изделий, являющихся объектом данного изобретения, можно получить, как это лучше проиллюстрировано далее по тексту, посредством:

- суспензионного способа, который включает растворение/диспергирование наполнителя (a)-(d) в фазе мономера, с последующим проведением полимеризации в водной суспензии и добавлением вспенивающего агента (e); или

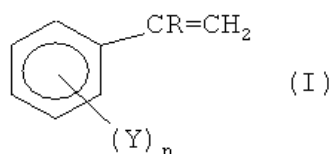
- способа прямой экструзии, т.е. подачи смеси гранул винилароматического (co)

полимера и наполнителя (а)-(d) (как такового или в форме маточной смеси) и, возможно, полимера, совместимого со смесью (f2), непосредственно в экструдер, в котором предусмотрено место введения вспенивающего агента (е).

В качестве альтернативы, сополимер может поступать уже в расплавленном состоянии из установки для проведения полимеризации с последующим добавлением наполнителя (а)-(d) и, возможно, полимера, совместимого со смесью (f2). Далее добавляют вспенивающий агент (е), а затем соответствующий продукт охлаждают и пропускают через головку для прямого получения пластин, труб, вспененных листов.

В качестве другой альтернативы, полученную таким образом полимерную композицию можно направить на штамп для вырубки под давлением (например, в соответствии с методикой, описанной в патенте США 7320585).

Термин «винилароматический сомономер», который используют в тексте данного описания и в формуле изобретения, по существу означает продукт, соответствующий следующей общей формуле:



где R представляет собой метильную группу, n равно нулю или целому числу в диапазоне от 1 до 5, а Y представляет собой галоген, например хлор или бром, или же алкильный или алкоксильный радикал, включающий от 1 до 4 атомов углерода.

Примерами винилароматических сомономеров, имеющих приведенную выше общую формулу, являются: α-метилстирол, параметилстирол, метилстирол, этилстирол, бутилстирол, диметилстирол, моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорстирол, бромстирол, метоксистиро́л, ацетоксистиро́л и т.д. Предпочтительными винилароматическими сомономерами являются α-метилстирол и пара-метилстирол.

Стиро́л, который применяют для получения полистиро́ла из смеси (f2) или сополимера (f1), можно использовать сам по себе или в смеси до 50% масс. с другими мономерами, способными к сополимеризации. Примерами указанных мономеров являются (мет)акриловая кислота, C₁-C₄ алкилэфиры (мет)акриловой кислоты, такие как метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, этилметакрилат, изопропилакрилат, бутилакрилат, амиды и нитрилы (мет)акриловой кислоты, такие как акриламид, метакриламид, акрилонитрил, метакрилонитрил, бутадиен, этилен, дивинилбензол, малеиновый ангидрид и т.д. Предпочтительными мономерами, способными к сополимеризации, являются акрилонитрил, метилметакрилат.

Кокс доступен в виде тонкоизмельченного порошка с диаметром (MT50) частиц порошка в диапазоне от 2 до 20 мкм. Диаметр частиц (MT50) измеряют с помощью лазерного гранулометра, и он представляет собой диаметр, по отношению к которому содержание частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 50% масс. и содержание частиц, имеющих больший диаметр, составляет 50% масс.

Кокс получают путем пиролиза органического материала, и он, по меньшей мере частично, проходит через жидкое или жидкокристаллическое состояние в ходе процесса карбонизации. Предпочтительно, исходным органическим материалом является нефть, каменный уголь или бурый уголь.

Более предпочтительно, кокс, который применяют при получении полимерных композиций в гранулах, являющихся объектом данного изобретения, представляет собой продукт карбонизации фракции высококипящих углеводородов, которые получают при перегонке нефти, обычно известных как остаточная тяжелая фракция.

В частности, кокс получают при коксовании остаточной тяжелой фракции; процесс проводят при высокой температуре, при которой снова получают некоторые легкие фракции и твердое вещество (нефтяной кокс). Полученный таким образом нефтяной кокс прокаливают при температуре в диапазоне от 1000 до 1600°C (прокаленный кокс или кокс).

Если применяют тяжелую остаточную фракцию, обогащенную ароматическими компонентами, то после обжига при 1800-2200°C получают кокс с кристаллической игольчатой структурой (игольчатый кокс).

Больше информации о коксе, способах получения и определения свойств различных имеющихся в продаже видов кокса (сырой кокс, полученный из каменного угля пековый кокс, отожженный кокс, кокс, полученный процессом коксования в псевдоожигенном слое, игольчатый кокс, кокс повышенного качества, прокаленный кокс, зернистый кокс, губчатый кокс и т.д.) можно получить на сайте www.goldbook.iupac.org или в Pure Appl. Chem., 1995, vol. 67, Nr. 3, pages 473-506 "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC recommendation 1995)".

Графит может быть природным/синтетическим или вспененным. Природный графит можно применять непосредственно, после измельчения и, возможно, очистки. Синтетический графит получают в основном из кокса после высокотемпературной термообработки (>2500 K).

Терморасширенный графит получают из природного или синтетического графита посредством интеркаляции соответствующих интеркалирующих агентов (например, олеума и/или азотной кислоты) с последующим быстро осуществляемым термическим расширением.

Средний диаметр частиц (MT50) природного или синтетического графита может составлять от 1 до 20 мкм, а его площадь поверхности может составлять от 5 до 50 м²/г. Средний диаметр частиц терморасширенного графита может составлять от 1 до 20 мкм, а его площадь поверхности может составлять от 15 до 1000 м²/г.

Согласно данному изобретению средний диаметр частиц сажи может составлять от 10 до 1000 нм, а ее площадь поверхности может составлять от 10 до 60 м²/г.

Неорганическая добавка (d) включает одно или более неорганических веществ, которые имеют по меньшей мере одну полосу поглощения между 100 и 20000 см⁻¹ при определении с помощью спектрального анализатора в ближней и средней областях ИК-спектра.

Примерами таких добавок являются титанаты, оксиды титана, оксид кремния, такие как аэросил и кварцевая мука, оксиды и гидроксиды алюминия, сульфат бария, силикаты, например алюмосиликаты, силикаты кальция (волластонит) и силикаты магния (тальк), карбонаты, такие как карбонат кальция и/или магния, сульфаты кальция, оксид кальция и цинка, бентонит и т.д. Среди этих веществ предпочтительными являются карбонат кальция, тальк, волластонит и оксид титана.

Термопластичный полимер, совместимый с полистиролом и имеющий Tg > 100°C, по существу состоит из полиэфирных смол, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТ) или полибутилентерефталат (ПБТ), или полифениленоксидных смол; все указанные вещества имеются в продаже.

Любой вспенивающий агент (e), который можно ввести в матрицу винилароматического полимера, можно использовать для получения вспененных изделий, являющихся объектом данного изобретения. Типичными примерами являются алифатические углеводороды, фреон, диоксид углерода, спирты, такие как этиловый

спирт, вода и т.д.

Вспенивающие агенты можно выбрать из алифатических или циклоалифатических углеводородов, содержащих от 3 до 6 атомов углерода, таких как н-пентан, изопентан, циклопентан, и их смесей; галогенированных производных алифатических углеводородов, содержащих от 1 до 3 атомов углерода, таких как, например, дихлордифторметан, 1,2,2-трифторэтан, 1,1,2-трифторэтан; диоксида углерода; воды и этилового спирта.

Наполнитель, который применяют для получения шариков или гранул вспениваемых полимеров, являющихся объектом данного изобретения, а также вспененных изделий, может включать обычные добавки, такие как пигменты, стабилизирующие агенты, агенты зародышеобразования, огнестойкие системы, антистатические агенты, антиадгезивы и т.д. В частности, наполнитель может включать огнестойкую систему, содержащую до 5% масс. самозатухающей бромированной добавки, содержащей по меньшей мере 30% масс. брома и до 2% масс. синергически действующего продукта, содержащего по меньшей мере одну лабильную связь С-С или О-О, как описано ниже.

Огнестойкие добавки, особенно пригодные для данного изобретения, представляют собой алифатические, циклоалифатические соединения, бромированные ароматические соединения, такие как гексабромциклододекан (ГБЦД), пентаброммонохлорциклогексан и пентабромфенилаллиловый эфир.

Синергически действующие продукты, которые можно использовать, представляют собой дикумилпероксид (ДКП), гидропероксид кумола, 3,4-диметил-3,4-дифенилгексан, 3,4-диметил-3,4-дифенилбутан, 3,6,9-триэтил-3,6,9-триметил-1,4,7-трипероксинонан.

Шарики или гранулы, являющиеся объектом данного изобретения, можно получить путем полимеризации в водной суспензии с неорганическими солями фосфорной кислоты, например трикальцийфосфатом или пирофосфатом магния, в качестве суспендирующих агентов. Эти соли можно добавлять к полимеризационной смеси или уже тонкоизмельченными, или синтезированными *in situ* в ходе реакции, например, между пирофосфатом натрия и сульфатом магния.

Суспендирующему действию указанных неорганических солей способствуют анионные поверхностно-активные агенты, например додецилбензолсульфонат натрия, или их предшественники, такие как метабисульфит натрия, как описано в патенте США 3631014.

Полимеризацию можно также проводить в присутствии органических суспендирующих агентов, таких как поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и т.д.

Согласно суспензионному способу реакцию полимеризации запускают с помощью иницирующей системы. Иницирующая система обычно включает два пероксида; для первого время полупревращения составляет один час при 85-95°C, а для второго время полупревращения составляет один час при 110-120°C. Примерами таких инициаторов являются трет-бутилперокси-2-этилгексаноат и трет-бутилпербензоат.

Полученный винилароматический (со)полимер имеет среднюю молекулярную массу M_w в диапазоне от 50000 до 250000, предпочтительно от 70000 до 200000. В целом, более подробные описания методик получения вспениваемых винилароматических полимеров в водной суспензии или, в более общем случае, полимеризации в суспензии можно найти в Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263)215-299(1991).

Для того чтобы повысить стабильность суспензии, можно увеличить вязкость раствора реагентов - винилароматических мономеров, которые суспендируют в воде,

путем растворения в нем винилароматического полимера до концентрации от 1 до 30% масс., предпочтительно от 5 до 20% масс., в расчете на мономеры. Раствор можно получить путем растворения в смеси реагентов полученного ранее полимера (например, свежеполученного полимера или отходов от предшествующих процессов полимеризации и/или вспенивания) или путем предварительной полимеризации в массе мономера или смеси мономеров, до тех пор, пока не будут получены ранее упомянутые концентрации, с последующим продолжением полимеризации в водной суспензии в присутствии остальных добавок.

В ходе полимеризации в суспензии применяют полимеризационные добавки в соответствии со способами, хорошо известными специалистам в данной области, которые обычно представляют собой добавки для получения вспениваемых винилароматических полимеров, такие как стабилизаторы суспензии, агенты передачи цепи, вспомогательные вещества для вспенивания, агенты зародышеобразования, пластификаторы и т.д.

Вспенивающие агенты предпочтительно добавляют в ходе фазы полимеризации или после нее с помощью технологии ресуспендирования. В частности, последняя включает следующие фазы:

- полимеризацию мономеров в водной суспензии в присутствии наполнителя;
- отделение полученных таким образом шариков;
- повторное суспендирование шариков в воде и нагревание до тех пор, пока они не приобретут сферическую форму;
- добавление в суспензию вспенивающих агентов и выдержку шариков в контакте с ними до тех пор, пока не произойдет пропитывание; и
- повторное отделение шариков.

В конце полимеризации получают по существу сферические шарики/гранулы вспениваемого полимера со средним диаметром в диапазоне от 0,2 до 2 мм, предпочтительно от 1 до 1,5 мм, в которых однородно диспергирован указанный наполнитель.

Затем шарики выгружают из реактора полимеризации и промывают в непрерывном или периодическом режиме неионными поверхностно-активными веществами или, в качестве альтернативы, кислотами, как описано в патенте США 5041465. Затем шарики полимера можно термообработать горячим воздухом, температура которого составляет от 30 до 60°C.

Гранулы или шарики, являющиеся объектом данного изобретения, можно также получить путем полимеризации в массе по способу, который включает следующие последовательные стадии:

I. Смешивание винилароматического (со)полимера в форме гранул или уже в расплавленном состоянии со средней молекулярной массой M_w в диапазоне от 50000 до 250000, предпочтительно от 70000 до 200000, с наполнителем (a)-(d) и, возможно, с совместимым полимером и/или дополнительными добавками;

II. Возможно, если полимер уже не находится в расплавленном состоянии, доведение полимерной смеси до температуры, которая выше температуры плавления винилароматического (со)полимера;

III. Введение вспенивающего агента (e) и, возможно, части или всех указанных дополнительных добавок в расплавленный полимер;

IV. Смешивание полученной таким образом полимерной композиции с помощью статических или динамических смешивающих элементов; и

V. Гранулирование полученной таким образом композиции в приспособлении,

которое включает головку, камеру резания и систему резания.

В конце гранулирования можно получить гранулы вспениваемого полимера по существу сферической формы, имеющие средний диаметр в диапазоне от 0,2 до 2 мм, предпочтительно от 1 до 1,5 мм, по всему объему которых равномерно диспергирован

наполнитель.

Согласно данному изобретению стадию (I) можно проводить, подавая уже сформированные полимерные гранулы, возможно, смешанные с отходами обработки, в экструдер вместе с наполнителем. Отдельные компоненты смешивают в нем и полимерную часть впоследствии расплавляют, а затем добавляют вспенивающий агент и другие возможные добавки.

В качестве альтернативы, можно использовать полимер уже в расплавленном состоянии, поступающий непосредственно из установки полимеризации в растворе, в частности из соответствующего блока удаления летучих компонентов, в соответствии с процессом, известным специалистам в данной области как «процесс полимеризации в массе». Расплавленный полимер подают в соответствующие приспособления, например в динамический смеситель или статический смеситель, в которых его смешивают в наполнителем, со вспенивающим агентом и, возможно, с совместимым полимером и дополнительными добавками. Затем его экструдировать, чтобы получить продукт в виде вспениваемых гранул, являющихся объектом данного изобретения.

Полученные таким образом гранулы можно повторно термообработать при температуре, которая меньше или равна температуре стеклования (T_g) или слегка (например, до 8°C) выше T_g , возможно, под давлением. Подробный способ получения винилароматических полимеров полимеризацией в массе описан в международной патентной заявке WO 03/53651.

В общем, можно вводить наполнитель или совместимый полимер в виде одной или более маточных смесей на основе винилароматического полимера, имеющего среднюю молекулярную массу M_w в диапазоне от 50000 до 250000, предпочтительно от 70000 до 200000, чтобы облегчить их смешивание с потоком полимера и упростить управление работой установки. В маточной смеси содержание наполнителя находится в диапазоне от 15 до 70% масс.

В частности, в случае полимеризации в водной суспензии маточную смесь в гранулах можно растворить в винилароматическом мономере. В случае полимеризации в массе, с другой стороны, маточную смесь в виде гранул можно смешать с гранулами полимера или с полимером в расплавленном состоянии, поступающим со стадии полимеризации в растворе.

Еще более конкретно, в случае полимеризации в массе маточную смесь в гранулах можно растворить в смеси винилароматического мономера с растворителем, перед тем как ее подают в виде раствора в реактор полимеризации.

В конце полимеризации независимо от того, проводят ли ее в суспензии или в массе, полученные вспениваемые шарики или гранулы подвергают предварительной обработке, которую обычно применяют к традиционным вспениваемым композициям и которая по существу состоит из:

1. нанесения на шарики или гранулы жидкого антистатического агента, например аминов, этоксилированных третичных алкиламинов, сополимеров этиленоксида/пропиленоксида и т.д. Указанный агент предоставляет возможность прилипания покрытия и облегчает просеивание шариков, полученных в суспензии;
2. нанесения покрытия на указанные шарики или гранулы, причем указанное покрытие по существу состоит из смеси моно-, ди- и триэфиров глицерина (или других

спиртов) с жирными кислотами и стеаратов металлов, таких как стеарат цинка и/или стеарат магния.

Ниже приведены несколько иллюстративных и неограничивающих примеров для лучшего понимания данного изобретения и в качестве примеров его воплощения.

Способ оценки деформации, вызванной солнечным излучением

Оценку деформации, вызванной солнечным излучением, сначала проводили путем помещения конечных продуктов (панелей из полистирола) на экспонирующие приспособления, наклоненные относительно горизонтали и подверженные действию солнечных лучей.

Получили панели из пенополистирола (ППС) размером 900 мм × 500 мм × 100 мм. Указанные панели положили на вышеупомянутые экспонирующие приспособления на период 15 дней. Затем наблюдали степень деформации и усадки конечных продуктов, вызванные воздействием солнечного света.

Наблюдали, что продукты с коксом в качестве наполнителя, как в Примере 1, не проявляли какой-либо деформации или усадки, в то время как другие продукты, в которых в качестве наполнителя применяли сажу, имеющую площадь поверхности, выходящую за заявленные пределы, например сажу Printex 85, были деформированы, а их усадка по длинной стороне составляла более 5%.

При одновременном применении к различным материалам данный способ позволяет различить стойкость к деформации различных материалов. Однако данное испытание является невоспроизводимым, поскольку оно зависит от атмосферных условий, которые невозможно ни предсказать, ни повторить.

На основе этого критического аспекта подготовили описанное ниже лабораторное испытание, в котором применяют инфракрасную лампу и которое далее называют «испытание с лампой».

После вспенивания и формования материал разрезали горячей проволокой, чтобы получить образцы для испытаний в форме параллелепипедов размерами 190 мм × 90 мм × 16 мм. С полученных таким образом образцов для испытаний с помощью режущего приспособления с вращающимся лезвием сняли внешний слой с двух поверхностей, для которых площадь поверхности максимальна, чтобы получить образцы для испытания, имеющие конечную толщину, равную 13 мм.

Полученные таким образом образцы для испытаний подвергли воздействию излучения, исходящего от инфракрасной лампы (Philips Infrarood model R125 IR CH, изготовлена в Голландии) мощностью 375 Вт, после фазы предварительного прогрева лампы в течение 15 минут. Расстояние между образцом для испытаний и лампой составляло 440 мм. Образцы для испытаний расположили таким образом, чтобы подвергнуть воздействию инфракрасного излучения одну из двух поверхностей, для которых площадь поверхности максимальна. Эту поверхность расположили перпендикулярно и по центру относительно линии, соединяющей нить накаливания лампы с центром образца для испытаний.

После экспозиции в течение 10 мин образцы для испытаний сняли и оставили охлаждаться до комнатной температуры в течение по меньшей мере одного часа.

Измерение усадки и деформации производят путем погружения образца для испытаний в сосуд, наполненный изопропиловым спиртом. Объем конечного продукта рассчитывают на основе изменения объема жидкости. Повреждение рассчитывают как разницу между объемом конечного продукта перед и после экспозиции под лампой.

Это различие в объемах является результатом как усадки конечного продукта, так и образования отверстий. Оба типа повреждения приводят к разрушению материала с

последующим уменьшением объема конечного продукта.

ПРИМЕР 1

В закрытый сосуд с мешалкой загружают смесь, состоящую из 150 масс. частей воды, 0,2 частей пирофосфата натрия, 93 частей стирола, 7 частей α -метилстирола, 0,25 частей трет-бутилперокси-2-этилгексаноата, 0,7 частей ГБЦД, 0,2 частей ДКП, 0,25 частей трет-бутилпербензоата и 1,5 частей прокаленного кокса 4357, который продает компания Asbury Graphite Mills Inc. (США), для которого диаметр частиц МТ50% составляет приблизительно 5 мкм, а удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, составляет приблизительно $20 \text{ м}^2/\text{г}$, и 0,2 частей CaCO_3 в виде наночастиц (средний диаметр частицы 70 нм) под названием MICROMAC UFC, который продает компания Macri Chimica. Смесь нагревают при перемешивании до 90°C .

Приблизительно через 2 часа при 90°C добавляют 4 части 10% раствора поливинилпирролидона. Смесь нагревают до 100°C , продолжая перемешивание, в течение еще 2 часов, добавляют 7 частей смеси н-пентана и изопентана в соотношении 70/30, смесь в целом нагревают дополнительно в течение 4 часов до 125°C , а затем охлаждают и партию выгружают. Показано, что композиция полимера включает 6% α -метилстирола.

Полученные таким образом шарики вспениваемого полимера затем собирают и промывают деминерализованной водой, содержащей 0,05% неионного поверхностно-активного вещества, состоящего из продукта конденсации жирного спирта с этиленоксидом и пропиленоксидом, который продает компания Huntsman под торговым названием Empilan 2638. Затем шарики сушат в потоке теплого воздуха, добавляют 0,02% неионного поверхностно-активного вещества, состоящего из продукта конденсации этиленоксида и пропиленоксида на основе глицерина, который продает компания Dow (Voranol CP4755), а затем их просеивают, отделяя фракцию с диаметром частиц в диапазоне от 1 до 1,5 мм.

Показано, что эта фракция составляет 40%, при этом 30% составляет фракция от 0,5 до 1 мм, 15% - фракция от 0,2 до 0,5 мм и 15% - крупная фракция от 1,5 до 3 мм.

Затем к фракции от 1 до 1,5 мм добавляют 0,2% глицерилмоностеарата и 0,1% стеарата цинка.

Продукт предварительно вспенивают паром при температуре 100°C , выдерживают в течение 1 дня и используют для формования блоков (имеющих размеры $1040 \times 1030 \times 550$ мм).

Затем блоки разрезали, чтобы получить плоские листы, предназначенные для измерения теплопроводности. Теплопроводность, измеренная после 5 дней пребывания в печи при 70°C , составляла $32,0 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, в то время как теплопроводность листа, имеющего такую же плотность (18 г/л), полученного из традиционного продукта для сравнения (EXTIR A-5000m), составляла $38 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Лист подвергали испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы; деформации не наблюдали. Лист также подвергли испытанию В2 на самогашение; испытательный образец прошел данное испытание.

Сравнительный пример 1

Применяли такую же методику, которая описана в Примере 1, за исключением того, что кокс заменили 3 частями сажи Printex 85, которую производит компания Degussa, а количество ГБЦД увеличили до 2% масс., количество ДКП - до 0,4% масс.

Printex 85 имеет диаметр первичных частиц примерно 16 нм, йодное число приблизительно 170 мг/г (согласно ASTM 1510-08) и площадь поверхности (по методу

БЭТ) приблизительно $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный лист обладает практически такой же теплопроводностью, как в Примере 1, т.е. $32,0 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ при плотности 18 г/л . Лист подвергли испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы: произошло значительное повреждение

объемом приблизительно 5000 мм^3 .

ПРИМЕР 2

$94,5$ частей полистирола N1782, который производит компания Polimeri Europa; 2 части этилен-бис-стеарамида; $7,5$ частей прокаленного кокса 4357, который применяли в Примере 1, смешивают в двухшнековом экструдере. Экструдированный продукт

применяют в качестве маточной смеси при производстве вспениваемых композиций по данному изобретению, которые проиллюстрированы ниже.

$89,8$ частей этилбензола, $730,0$ частей стирола, $56,2$ частей α -метилстирола и $0,2$ части дивинилбензола подают в реактор с мешалкой.

$123,8$ частей маточной смеси, полученной как указано выше, подают в реактор и растворяют (всего: 1000 частей). Затем проводят реакцию при 125°C при среднем времени пребывания 2 часа. Текучую композицию, полученную на выходе, затем подают во второй реактор, где реакцию завершают при 135°C , при среднем времени пребывания 2 часа.

Полученную композицию, которую далее называют «Композиция (А)», со степенью превращения 72% нагревают до 240°C и затем подают в блок удаления летучих компонентов, чтобы удалить растворитель и остаточный мономер. Полученная полимерная композиция характеризуется температурой стеклования 104°C , показателем текучести расплава (ПТР 200°C , 5 кг) 8 г/10 мин , молекулярной массой M_w 200000 г/моль и соотношением M_w/M_n $2,8$, где M_w представляет собой среднемассовую молекулярную массу, а M_n представляет собой среднечисленную молекулярную массу.

Из блока удаления летучих компонентов композицию (А) подают в теплообменник, чтобы снизить ее температуру до 170°C .

$120,7$ частей полистирола N2982, который производит компания Polimeri Europa, $24,2$ части BR-E 5300 (стабилизированный гексабромциклододекан, который продает компания Chemtura) и $5,1$ частей Perkadox 30® (2,3-диметил-2,3-дифенилбутан), который продает компания Akzo Nobel, на общее количество 150 частей (добавки), подают во второй двухшнековый экструдер. Шестеренчатый насос повышает давление подачи этой расплавленной добавки до 26 МПа (изб.) (260 бар (изб.)). Затем повышают давление 47 частей смеси н-пентана (75%) и изопентана (25%) и впрыскивают в подаваемую добавку. Смешивание производят с применением статических смесителей при температуре приблизительно 190°C . Полученную таким образом композицию далее по тексту называют «Композиция (В)».

Композицию (В) добавляют к 850 частям композиции (А), поступающей из теплообменника. Затем ингредиенты смешивают с помощью статических смешивающих элементов в течение расчетного среднего времени пребывания 7 мин . Затем композицию распределяют в головку, где ее экструдировывают через множество отверстий, имеющих диаметр $0,5 \text{ мм}$, немедленно охлаждают струей воды и разрезают серией вращающихся ножей (в соответствии со способом, который описан в патенте США 7320585).

Давление в камере гранулирования составляет $0,5 \text{ МПа}$ (изб.) (5 бар (изб.)), а скорость сдвига выбирают таким образом, чтобы получить гранулы, имеющие средний диаметр $1,2 \text{ мм}$. В качестве распыляемой охлаждающей жидкости применяют воду, а в качестве газа-носителя применяют азот.

Полученные гранулы сушат в центробежной сушилке, а затем на них наносят

покрытие. Покрытие получают путем добавления к гранулам 3 частей глицерилмоностеарата, 1 части стеарата цинка и 0,2 части глицерина на 1000 частей высушенных гранул. Добавки для покрытия смешивают с гранулированным материалом с помощью смесителя с непрерывным шнеком.

5 Вспенивание гранул и формование осуществляли, как описано в Примере 1. Показано, что теплопроводность составляет 32,5 мВт/(м·К).

Некоторые из листов, полученных, как описано в Примере 1, помещают в печь при 70°C на 2 дня. Затем отбирают образцы для испытаний (9 см × 19 см × 2 см) для проведения испытания на огнестойкость согласно нормативам DIN 4102. Испытательные
10 образцы прошли данный тест. Лист подвергли испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы: деформации не наблюдали.

ПРИМЕР 3

70,5 частей полистирола N1782, который производит компания Polimeri Europa; 2 части этилен-бис-стеарамида; 7,5 частей прокаленного кокса 4357 и 20 частей CaCO₃
15 (такого же, как в Примере 1) смешивают в двухшнековом экструдере. Экструдированный продукт применяют в качестве маточной смеси при получении вспениваемых композиций по данному изобретению, которые проиллюстрированы ниже.

89,8 частей этилбензола, 730,0 частей стирола, 56,2 частей α-метилстирола и 0,2 частей дивинилбензола подают в реактор с мешалкой.

20 123,8 частей маточной смеси, полученной, как указано выше, подают в реактор и растворяют (общее количество: 1000 частей). Затем проводят реакцию при 125°C, со средним временем пребывания 2 часа. Затем полученную на выходе текучую композицию подают во второй реактор, где реакцию завершают при 135°C со средним временем пребывания 2 часа.

25 Полученную композицию, которую далее по тексту называют «Композиция (А)», со степенью превращения 72% нагревают до 240°C и затем направляют в блок удаления летучих веществ, чтобы удалить растворитель и оставшийся мономер. Полученная полимерная композиция характеризуется температурой стеклования 104°C, показателем текучести расплава (ПТР 200°C, 5 кг) 8 г/10 мин, молекулярной массой Mw 200000 г/
30 моль и соотношением Mw/Mn 2,8.

Из блока для удаления летучих веществ композицию (А) подают в теплообменник, чтобы снизить ее температуру до 170°C.

150 частей полистирола N2982 (добавка), который производит компания Polimeri Europa, подают во второй двухшнековый экструдер. Шестеренчатый насос повышает
35 давление подачи этой расплавленной добавки до 26 МПа (изб.) (260 бар (изб.)). Затем повышают давление 47 частей смеси н-пентана (75%) и изопентана (25%) и впрыскивают смесь в подачу добавки. Смешивание проводят с применением статических смесителей при температуре приблизительно 190°C. Полученную таким образом композицию далее по тексту называют «Композиция (В)».

40 Затем следуют такой же методике, как описанная в Примере 2, до тех пор, пока не будут получены листы, обладающие плотностью 18 г/л.

Показано, что теплопроводность составляет 32,5 мВт/(м·К).

Лист подвергли испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы; деформации не наблюдали.

ПРИМЕР 4

83 части полистирола N1782, который производит компания Polimeri Europa; 2 части этилен-бис-стеарамида; 7,5 частей прокаленного кокса 4357, который применяют в Примере 1, и 7,5 частей талька НТР2, который производит компания Imi Fabi, смешивают

в двухшнековом экструдере. Экструдированный продукт применяют в качестве маточной смеси при получении вспениваемых композиций по данному изобретению, которые проиллюстрированы ниже.

89,8 частей этилбензола, 730,0 частей стирола, 56,2 частей α -метилстирола и 0,2 части дивинилбензола подают в реактор с мешалкой.

123,8 частей маточной смеси, полученной, как указано выше, подают в реактор и растворяют (всего: 1000 частей). Затем проводят реакцию при 125°C со средним временем пребывания 2 часа. Полученную на выходе текучую композицию затем подают во второй реактор, в котором реакцию завершают при 135°C, со средним временем пребывания 2 часа.

Полученную композицию, которую далее по тексту называют «Композиция (А)», со степенью превращения 72% нагревают до 240°C и затем подают в блок удаления летучих веществ, чтобы удалить растворитель и оставшийся мономер. Полученная полимерная композиция характеризуется температурой стеклования 104°C, показателем текучести расплава (ПТР 200°C, 5 кг) 8 г/10 мин, молекулярной массой M_w 200000 г/моль и отношением M_w/M_n 2,8.

Композицию (А) подают из блока для удаления летучих веществ в теплообменник, чтобы снизить ее температуру до 170°C.

120,7 частей полистирола N2982, который производит компания Polimeri Europa, 24,2 части BR-E-5300 (стабилизированный гексабромциклододекан, который продает компания Chemtura) и 5,1 частей Perkadox 30® (2,3-диметил-2,3-дифенилбутан), который продает компания Akzo Nobel), всего 150 частей (добавка), подают во второй двухшнековый экструдер. Шестеренчатый насос повышает давление подачи этой расплавленной добавки до 26 МПа (изб.) (260 бар (изб.)). Затем повышают давление 47 частей смеси н-пентана (75%) и изопентана (25%) и впрыскивают ее в подачу добавки. Смешивание проводят с применением статических смесителей при температуре приблизительно 190°C. Полученную таким образом композицию далее по тексту называют «Композиция (В)».

Полученный продукт обрабатывают, как описано в Примере 2, до тех пор, пока не будут получены листы, обладающие плотностью 18 г/л. Показано, что теплопроводность составляет 32,5 мВт/(м·К). Некоторые из листов, полученных так, как описано в Примере 1, помещают в печь при 70°C на 2 дня. Затем отбирают образцы для испытаний (9 см × 19 см × 2 см) для проведения испытания на огнестойкость в соответствии с нормативами DIN 4102. Образцы прошли данное испытание. Лист подвергали испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы: деформации не наблюдали.

ПРИМЕР 5

947,8 частей полистирола N1782, который производит компания Polimeri Europa; 13 частей графита UF2, который производит компания Graphit Kropfrnuehl AG; 2,2 части $CaCO_3$, который применяют в Примере 1; 20 частей смеси полифенилоксида и полистирола Noryl N110, который производит компания General Electric; 15 частей гексабромциклододекана Saytex HP900, который производит компания Albemarle, и 2 части Perkadox 30® (2,3-диметил-2,3-дифенилбутан), который продает компания Akzo Nobel, смешивают в двухшнековом экструдере.

Шестеренчатый насос повышает давление полученной таким образом смеси до 25 МПа (изб.) (250 бар (изб.))

Затем повышают давление 50 частей смеси н-пентана (75%) и изопентана (25%) и впрыскивают ее в полимерную композицию ниже шестеренчатого насоса по ходу

потока. Затем компоненты смешивают с помощью статических смесителей, при температуре приблизительно 190°C.

Продукт охлаждают до 180°C с помощью теплообменника, а затем гранулируют и обрабатывают, как описано в Примере 2, до получения листов, имеющих плотность 18 г/л.

Показано, что теплопроводность составляет 32 мВт/(м·К).

Некоторые из листов, полученных, как описано в Примере 1, помещают в печь при 70°C на 2 дня. Лист подвергали испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы; деформации не наблюдали.

Сравнительный пример 2

Повторили Пример 5, но с заменой 20 частей Noryl N110 равным количеством полистирола N1782. Продукт охлаждают до 180°C с помощью теплообменника, а затем гранулируют и обрабатывают, как описано в Примере 5, до получения листов, имеющих плотность 18 г/л.

Показано, что теплопроводность составляет 32 мВт/(м·К).

Затем отбирают образцы для испытаний (9 см × 19 см × 2 см) для проведения испытания на огнестойкость в соответствии с нормативами DIN 4102. Образцы прошли данное испытание. Лист подвергали испытанию с лампой в течение 10 мин на расстоянии 44 см от лампы; наблюдали деформацию образца для испытаний; обнаружили

повреждение, составляющее приблизительно 2000 мм³.

Сравнительный пример 3

Повторили Пример 5, но с применением следующей полимерной смеси: 935 частей полистирола N1782, который производит компания Polimeri Europa; 35 частей графита UF2; 25 частей гексабромциклододекана Saytex HP900, который производит компания Albemarle, и 5 частей Perkadox 30® (2,3-диметил-2,3-дифенилбутан), который продает компания Akzo Nobel. Продукт охлаждают до 180°C с помощью теплообменника, а затем гранулируют и обрабатывают, как описано в Примере 6, до получения листов, имеющих плотность 18 г/л.

Показано, что теплопроводность составляет 30 мВт/(м·К).

Затем отбирают образцы для испытаний (9 см × 19 см × 2 см) для проведения испытания на огнестойкость в соответствии с нормативами DIN 4102. Образцы прошли это испытание. Лист подвергали испытанию с лампой в течение 10 мин при расстоянии от лампы 44 см; наблюдали значительную деформацию испытываемого образца;

обнаружили повреждение, составляющее приблизительно 6000 мм³.

Формула изобретения

1. Вспененные изделия для теплоизоляции с повышенной стойкостью к солнечному излучению, которые включают вспененную полимерную матрицу, полученную посредством вспенивания и спекания шариков/гранул винилароматического (co) полимера, внутри которого однородно распределен наполнитель, включающий:

а. 0,1-10% масс., предпочтительно 0,2-3%, кокса, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне от 2 до 20 мкм, и/или синтетического, природного или терморасширенного графита, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне от 1 до 20 мкм, и/или сажи с площадью поверхности в диапазоне от 10 до 60 м²/г;

б. 0-5% масс., предпочтительно 0,1-2%, самозатухающей бромированной добавки, возможно, термически стабилизированной;

с. 0-2% масс. предпочтительно 0,1-1,3%, синергически действующей добавки для

самозатухающей добавки (b);

d. 0-10% масс., предпочтительно 0,15-6%, по меньшей мере одной неорганической добавки, активной в диапазоне длин волн от 100 до 20000 см⁻¹;

е. 1-10% масс., предпочтительно 1,5-8%, вспенивающего агента,

причем указанные процентные составы рассчитывают по отношению к общей массе шариков/гранул, причем остаток до 100% представляет собой полимерную матрицу (f), состоящую из (f1) сополимера стирола и по меньшей мере одного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, и/или (f2) смеси полистирола и термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего Tg (температуру стеклования) > 100°C, причем указанный термопластичный полимер выбран из группы, включающей полиэфирные смолы и полифениленоксидные смолы.

2. Вспененные изделия по п.1, представляющие собой плоские листы для теплоизоляции в строительной промышленности, имеющие плотность в диапазоне от 8 до 50 г/л и толщину от 1 до 50 см.

3. Вспененные изделия, представляющие собой вспененные экструдированные листы из винилароматических полимеров, включающих непрерывную ячеистую матрицу, состоящую из:

(f1) винилароматического сополимера, включающего стирол и по меньшей мере один винилароматический сомономер, замещенный в кольце или в винильной группе; и/или

(f2) смеси полистирола и термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего Tg (температуру стеклования) > 100°C,

причем указанный вспененный лист имеет плотность в диапазоне от 10 до 200 г/л, средний размер ячейки ячеистой матрицы в диапазоне от 0,05 до 1,00 мм и включает наполнитель от (a) до (d) в количествах, описанных в п.1.

4. Вспененные изделия по любому из пп.1 и 3, в которых содержание указанного винилароматического сомономера, замещенного в кольце или в винильной группе, составляет от 0,001 до 15% масс. по отношению к сополимеру.

5. Вспененные изделия по п.4, в которых сомономер выбирают из α-метилстирола и пара-метилстирола.

6. Вспененные изделия по любому из пп.1 и 3, в которых содержание термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего Tg > 100°C, составляет до 10% масс. по отношению к полимерной смеси (f2).

7. Вспененные изделия по п.6, в которых совместимый термопластичный полимер представляет собой полифениленоксид.

8. Вспененные изделия по любому из пп.1 и 3, в которых неорганическая добавка (d) включает неорганическое вещество, которое имеет по меньшей мере одну полосу поглощения между 100 и 20000 см⁻¹ при определении с помощью анализатора спектра в ближней и средней областях инфракрасного излучения, и его выбирают из титанатов, оксидов титана, оксида кремния, такого как аэросил и кварцевая мука, оксидов и гидроксидов алюминия, сульфата бария, силикатов, таких как алюмосиликаты, силикаты кальция и силикаты магния, карбонатов, таких как карбонаты кальция и/или магния, сульфатов кальция, оксида кальция и оксида цинка, бентонита.

9. Шарiki/гранулы на основе вспениваемых винилароматических полимеров, пригодные для получения вспененных изделий по пп.1-8, которые включают:

А. винилароматическую полимерную матрицу, по существу состоящую из:

- сополимера стирола и по меньшей мере одного винилароматического сомономера,

замещенного в кольце или в винильной группе (f1), и/или

- смеси полистирола и термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего T_g (температуру стеклования) $>100^\circ\text{C}$ (f2); и

В. наполнитель, включающий:

5 а. 0,1-10% масс., предпочтительно 0,2-3%, кокса, имеющего средний диаметр частиц (MT50) в диапазоне от 2 до 20 мкм, и/или синтетического, природного или терморасширенного графита, имеющего средний диаметр частиц в диапазоне от 1 до 20 мкм, и/или сажи с площадью поверхности в диапазоне от 10 до 60 $\text{м}^2/\text{г}$;

10 б. 0-5% масс., предпочтительно 0,1-2%, самозатухающей бромированной добавки, возможно, термически стабилизированной;

с. 0-2% масс., предпочтительно 0,2-1,3%, синергически действующей добавки для самозатухающей добавки (b);

15 d. 0-10% масс., предпочтительно 0,15-6%, по меньшей мере одной неорганической добавки, активной в пределах диапазона длин волн от 100 до 20000 см^{-1} ;

е. 1-10% масс., предпочтительно 1,5-8%, вспенивающего агента, причем процентные составы рассчитаны по отношению к общему количеству композиций А и В.

20 10. Вспениваемые шарики/гранулы по п.9, в которых содержание указанного винилароматического сомомера, замещенного в кольце или в винильной группе, составляет от 0,001 до 15% масс. по отношению к сополимеру.

11. Вспениваемые шарики/гранулы по п.10, в которых сомономер выбирают из α -метилстирола и пара-метилстирола.

25 12. Вспениваемые шарики/гранулы по любому из пп.9-11, в которых содержание термопластичного полимера, совместимого с полистиролом и имеющего $T_g > 100^\circ\text{C}$, составляет до 10% масс. по отношению к полимерной смеси (f2).

13. Вспениваемые шарики/гранулы по п.12, в которых совместимый термопластичный полимер представляет собой полифениленоксид.

30 14. Способ получения шариков или гранул по любому из пп.9-13, который включает растворение/диспергирование наполнителя (a)-(d) в фазе мономера, с последующим проведением полимеризации в водной суспензии и добавлением вспенивающего агента (e).

15. Способ получения шариков или гранул по любому из пп.9-13, который включает:

35 I. смешивание винилароматического (со)полимера в гранулах или уже в расплавленном состоянии со средней молекулярной массой M_w в диапазоне от 50000 до 250000, предпочтительно от 70000 до 200000, с наполнителем (a)-(d) и, возможно, с совместимым полимером и/или дополнительными добавками;

40 II. возможно, если полимер не находится уже в расплавленном состоянии, доведение полимерной смеси до температуры, которая выше температуры плавления винилароматического (со)полимера;

III. введение вспенивающего агента (e) и, возможно, части или всех указанных дополнительных добавок в расплавленную смесь;

IV. смешивание полученной таким образом полимерной композиции с помощью статических или динамических смешивающих элементов; и

45 V. гранулирование полученной таким образом композиции в приспособлении, которое включает головку, камеру резания и систему резания.