



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004127927/04, 06.03.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.03.2003

(30) Конвенционный приоритет:
20.03.2002 (пп.1-7) IT MI2002A000584

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2005

(45) Опубликовано: 10.10.2007 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 4321356 A1, 05.01.1995. EP 1142942
A2, 10.10.2001. US 4782098 A1, 01.11.1998. JP
04-345635, 01.12.1992. RU 2044749 C1,
27.09.1995. RU 99101945 A, 20.12.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
20.10.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 2003/02274 (06.03.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2003/078517 (25.09.2003)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ",
пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

КАЗАЛИНИ Алессандро (IT),
ЛОНГО Альдо (IT),
ГИДОНИ Дарио (IT),
ЛАНФРЕДИ Роберто (IT)

(73) Патентообладатель(и):

Полимери Эуропа С.п.А. (IT)

(54) КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВСПЕНИВАЕМЫХ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С УЛУЧШЕННОЙ ВСПЕНИВАЕМОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии полимеров, а именно к способу непрерывного приготовления в массе вспениваемых винилароматических полимеров, который включает последовательность следующих операций: i) загрузку в экструдер винилароматического полимера вместе с 0-50 мас.% сополимера (а), полученного полимеризацией одного или более винилароматических мономеров и 0,1-15 мас.% α -алкилстирола, и 0-10 мас.% совместимого полимера (б), имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g), превышающую 100°C, при условии, что по меньшей мере один из (а) или (б) присутствует в полимерной смеси; ii) нагревание полимеров до температуры, превышающей относительную

температуру плавления; iii) введение вспенивающих агентов в расплавленный продукт до начала экструзии через экструзионную головку; iv) формование через экструзионную головку гранул, возможно вспениваемых, по существу сферической формы со средним диаметром, находящимся в диапазоне от 0,2 до 2 мм. Описаны также вспениваемые винилароматические полимеры, имеющие улучшенную вспениваемость и дополнительно включающие 0,05-20 масс.% атермических или рефракционных материалов, а также применение вспениваемых винилароматических полимеров для приготовления вспененных изделий, имеющих плотность в диапазоне от 5 до 50 г/л. Техническим результатом изобретения является получение гранул вспениваемого полимера, характеризующегося

быстрым вспениванием при отсутствии сминания и 2 з.п. ф-лы, 1 табл.
(коллапса) получаемого при этом пенопласта. 5 н.

RU 2 3 0 7 8 4 4 C 2

RU 2 3 0 7 8 4 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 307 844** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08J 9/16 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004127927/04, 06.03.2003**

(24) Effective date for property rights: **06.03.2003**

(30) Priority:
20.03.2002 (cl.1-7) IT MI2002A000584

(43) Application published: **27.06.2005**

(45) Date of publication: **10.10.2007 Bull. 28**

(85) Commencement of national phase: **20.10.2004**

(86) PCT application:
EP 2003/02274 (06.03.2003)

(87) PCT publication:
WO 2003/078517 (25.09.2003)

Mail address:
**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**KAZALINI Alessandro (IT),
LONGO Al'do (IT),
GIDONI Dario (IT),
LANFREDI Roberto (IT)**

(73) Proprietor(s):

Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT)

(54) COMPOSITIONS BASED ON FOAMABLE VINYLAROMATIC POLYMERS WITH IMPROVED FOAMING ABILITY

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention provides a process for continuous in-bulk production of foamable vinylaromatic polymers, which comprises following steps: (i) charging into extruder vinylaromatic polymer jointly with (a) copolymer obtained via polymerization of one or more vinylaromatic monomers and 0.1-15 wt% α -alkylstyrene, and 0-10 wt% (b) compatible polymer having crystallinity below 10% and vitrification temperature (T_g) above 100°C, provided that at least one of (a) and (b) is present in reaction mixture; (ii) heating polymers to temperature superior to

relative melting temperature; (iii) adding foaming agent to molten product before extrusion; and (iv) molding, through extrusion head, optionally foamable essentially spherical granules having average diameter within a range of 0.2 to 2 mm. There are also provided foamable vinylaromatic polymers with improved foamability and additionally including 0.05 to 29% of athermic and refracting materials as well as application of foamed products having density between 5 and 50 g/L.

EFFECT: speeded up foaming of foamable polymer granules without a collapse of resulting plastic foam.

5 cl, 1 tbl, 5 ex

Настоящее изобретение относится к композициям на основе вспениваемых винилароматических полимеров, имеющим улучшенную вспениваемость.

Более конкретно, изобретение относится к композициям на основе полистирола, имеющим улучшенную вспениваемость.

5 Винилароматические полимеры и, в частности, их представитель - полистирол являются известными продуктами, которые уже давно применяют для изготовления компактных и/или вспененных изделий, которые могут быть использованы в целом ряде отраслей, среди которых наиболее важными являются производство бытовых приборов, транспортная и
10 строительная промышленность, офисные машины и т.д. Особенно интересным сектором является их применение для изготовления термоизоляции, в которой винилароматические полимеры используют по существу во вспененном виде.

Такие вспененные продукты получают путем предварительного вспенивания гранул вспениваемого полимера, предварительно пропитанных вспенивающим агентом, в устройстве для предварительного вспенивания и последующего формования
15 предварительно вспененных частиц, находящихся внутри закрытой формы, посредством одновременного воздействия давления и температуры. Вспенивание частиц обычно выполняют при помощи водяного пара или иного газа, поддерживаемого при температуре, слегка превышающей температуру стеклования (T_g) полимера.

Известно, что вспениваемость винилароматических полимеров, подразумевающая
20 возможность получать продукты с низкой плотностью, не подверженные сминанию, может быть улучшена путем добавления подходящих добавок.

Например, в соответствии с европейским патентом 217516, вспениваемость винилароматических полимеров может быть улучшена при помощи добавления к полимеру пластификаторов, таких как каучуки или масла. Добавки, содержащиеся в смолах,
25 эффективно вызывают хорошее и немедленное вспенивание, но, поскольку они остаются внутри матрицы полимера, они приводят к сминанию (коллапсу) продукта, что ведет к ухудшению в отношении плотности.

Применение олигомеров алифатических олефинов, описанное в патенте США 5783612, также улучшает, например, вспениваемость полистирола, но уменьшает диапазон
30 показателей технологичности.

Также было обнаружено, что снижение молекулярной массы полимера до значений, лежащих ниже 50000, также приводит к прекрасной вспениваемости, но ухудшает показатели технологичности и механические характеристики конечного продукта.

Задачей настоящего изобретения является создание вспениваемой композиции на
35 основе винилароматических полимеров, имеющей улучшенную вспениваемость, которая может быть обработана с применением методик и условий обработки, аналогичных методикам и условиям обработки подобных продуктов, доступных в настоящее время на рынке.

Заявителем было обнаружено, что эта и другие задачи, очевидные из нижеследующего
40 описания, могут быть решены с помощью некоторых вспениваемых полимерных смесей, содержащих полимер по меньшей мере одного винилароматического мономера, имеющий среднюю молекулярную массу M_w , находящуюся в диапазоне от 50000 до 170000, которые включают:

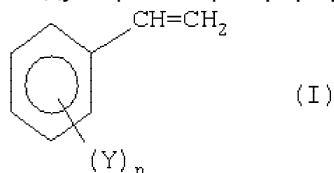
а) 0-50% масс. сополимера, полученного полимеризацией одного или более
45 винилароматических мономеров и 0,1-15% масс. α -алкилстирола;

б) 0-10% масс. совместимого полимера, имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g), превышающую 100°C,
причем оставшиеся до 100% составляет винилароматический полимер;

в) 2-10% масс. вспенивающего вещества в расчете на общую массу композиции;
50 при условии, что по меньшей мере один из компонентов (а) или (б) присутствует в полимерной смеси.

Термин "винилароматический мономер", используемый в настоящем описании и формуле изобретения, по существу относится к продукту, который соответствует

следующей общей формуле:



где n - 0 или целое число в диапазоне от 1 до 5, а Y - галоген, такой как хлор или бром, или алкильный или алкоксильный радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода.

Примерами винилароматических мономеров, имеющих указанную выше общую формулу, являются стирол, метилстирол, этилстирол, бутилстирол, диметилстирол, моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорстиролы, бромстирол, метоксистиро́л, ацетоксистиро́л и т.д. Предпочтительным винилароматическим мономером является стирол.

Винилароматический мономер, имеющий общую формулу (I), может быть использован сам по себе или в смеси, содержащей до 50% масс. других сополимеризуемых мономеров.

Примерами таких мономеров являются (мет)акриловая кислота; C_1 - C_4 -алкиловые эфиры (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 сополимеризуемыми мономерами являются акрилонитрил и метилметакрилат.

Полученный винилароматический полимер или сополимер имеет молекулярную массу M_w , находящуюся в диапазоне от 50000 до 170000, предпочтительно от 70000 до 150000.

Винилароматические мономеры также могут быть сополимеризованы с α -алкилстиролом, взятом в количестве, находящемся в диапазоне от 0,1 до 15% масс., предпочтительно от 2 до 10% масс., с образованием сополимера (а).

Предпочтительным α -алкилстиролом в соответствии с настоящим изобретением является α -метилстирол, α -этилстирол или α -пропилстирол. Особенно предпочтительным является α -метилстирол.

В сочетании с винилароматическими полимерами в соответствии с настоящим изобретением можно использовать любой вспенивающий агент, который может быть внедрен в полимерную матрицу. В общем, можно использовать жидкие вещества с температурами кипения, находящимися в диапазоне от 10 до 100°C, предпочтительно от 20 до 80°C. Типичными примерами являются алифатические углеводороды, фреон, диоксид углерода, вода и т.д.

Вспенивающий агент (в) может быть добавлен в полимерную смесь во время фазы полимеризации, как описано ниже, или, в альтернативном варианте, при пропитке гранул, полученных по окончании полимеризации, или при введении его в расплавленный продукт. По окончании этого добавления получают полимер, который может быть переработан в изделия, имеющие плотность, находящуюся в диапазоне от 5 до 50 г/л, предпочтительно от 8 до 25 г/л, и прекрасные теплоизоляционные свойства. Для улучшения удержания вспенивающего агента в полимерной матрице, наряду со вспенивающим агентом могут быть использованы добавки, способные образовывать как слабые связи (например, водородные мостики), так и сильные связи (например, кислотно-основные аддукты).

Примерами таких добавок являются метиловый спирт, изопропиловый спирт, диоктилфталат, диметилкарбонат, производные соединения, содержащие аминокгруппу.

Совместимый полимер (б), имеющий степень кристалличности менее 10%, предпочтительно равную или менее 5%, и температуру T_g , превышающую 100°C, предпочтительно используют в количествах, находящихся в диапазоне от 2 до 8% масс. Примерами таких полимеров являются: простые полифениловые эфиры, такие как полифениленоксид (ПФО), и поликарбонаты, такие как поликарбонат на основе тетраметилбисфенола А.

К вспениваемым винилароматическими полимерам в соответствии с настоящим

изобретением могут быть добавлены традиционные добавки, обычно используемые в коммерчески доступных материалах, такие как пигменты, стабилизаторы, пламезамедляющие агенты, минеральные наполнители или атермические (нетеплопрозрачные) материалы, такие как графит или сажа, или рефракционные и/или отражающие агенты, такие как диоксид титана, антистатические агенты, разделительные агенты, агенты, повышающие ударопрочность, и т.д.

В альтернативном варианте винилароматические полимеры с улучшенной вспениваемостью могут включать полимеры, состоящие из:

г) матрицы, полученной путем полимеризации одного или более винилароматических мономеров и 0,1-14,5% масс. α -алкилстирола;

д) 2-10% масс., в расчете на полимер (а), вспенивающего вещества, внедренного в полимерную матрицу;

е) 0-10% масс., предпочтительно 2-8%, в расчете на полимер (а), совместимого полимера, имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g), превышающую 100°C.

Задача настоящего изобретения также относится к способу получения смесей, имеющих улучшенную вспениваемость, на основе винилароматических полимеров.

В частности, задача настоящего изобретения также относится к способу получения вспениваемых композиций на основе винилароматических полимеров, включающему

полимеризацию в водной суспензии композиции, содержащей один или более винилароматических мономеров, 0-50% масс. сополимера (а), полученного полимеризацией одного или более винилароматических мономеров и 0,1-15% масс. α -алкилстирола, и 0-10% масс. совместимого полимера (б), имеющего

кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g), превышающую 100°C,

причем (а) и (б) предварительно растворяют в смеси мономеров, в присутствии вспенивающего агента (в), добавляемого во время или по окончании полимеризации, при условии, что по меньшей мере один из полимеров (а) или (б) присутствует в смеси реагентов.

По окончании полимеризации получают по существу сферические гранулы полимера, средний диаметр которых находится в диапазоне от 0,2 до 2 мм, внутри которых равномерно распределен вспенивающий агент.

Во время полимеризации в суспензии используют полимеризационные добавки, обычно применяемые для получения винилароматических полимеров, такие как катализаторы полимеризации и агенты переноса цепи, при помощи которых также можно регулировать молекулярную массу конечного полимера, стабилизаторы суспензии, вспомогательные вспенивающие вещества, инициаторы зародышеобразования, пластификаторы, минеральные наполнители и т.д. В частности, во время полимеризации предпочтительно добавлять минеральные наполнители из атермических материалов, таких как графит, или рефракционные агенты, такие как диоксид титана, в количествах, находящихся в диапазоне от 0,05 до 25% масс. в расчете на получаемый полимер.

Вспенивающие агенты предпочтительно добавляют во время проведения фазы полимеризации; их выбирают из алифатических или циклоалифатических углеводородов, содержащих от 3 до 6 атомов углерода, таких как н-пентан, изопентан, циклопентан или их смеси, или из галогенированных производных алифатических углеводородов, содержащих от 1 до 3 атомов углерода, таких как, например, дихлордифторметан, 1,2,2-трифторэтан, 1,1,2-трифторэтан, или из диоксида углерода и воды.

Для повышения устойчивости суспензии можно повысить вязкость раствора реагентов путем растворения в нем некоторого количества винилароматического полимера в концентрациях, находящихся в диапазоне от 1 до 30% масс., предпочтительно от 5 до 20% в расчете на массу одного полимера. Такой раствор может быть получен либо при растворении предварительно полученного полимера (например, свежего полимера или отходов предыдущей полимеризации и/или вспенивания) в смеси реагентов, либо путем предварительной полимеризации мономера или смеси мономеров в массе для получения

вышеуказанных концентраций и последующего продолжения полимеризации в водной суспензии в присутствии остальных добавок, в частности (б) и (в).

Задача настоящего изобретения также относится к непрерывному способу приготовления в массе вспениваемых смесей на основе винилароматических полимеров, включающему последовательность следующих операций:

- i) загрузку в экструдер винилароматического полимера вместе с 0-50% масс. сополимера (а), полученного полимеризацией одного или более винилароматических мономеров и 0,1-15% масс. α -алкилстирола, и 0-10% масс. совместимого полимера (б), имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g) выше 100°C, при условии, что по меньшей мере один из (а) или (б) присутствует в смеси;
- ii) нагревание полимеров до температуры, превышающей относительную температуру плавления;
- iii) введение в расплавленный продукт вспенивающих агентов перед экструзией через экструзионную головку;
- iv) формование через экструзионную головку гранул, возможно вспениваемых, по существу сферической формы со средним диаметром, находящимся в диапазоне от 0,2 до 2 мм.

Подробно описанный способ непрерывного приготовления в массе вспениваемых винилароматических полимеров приведен в европейском патенте EP 126459.

По окончании полимеризации вспениваемых винилароматических полимеров в соответствии с настоящим изобретением гранулы, приготовленные либо в суспензии, либо при помощи непрерывного способа в массе, подвергают предварительной обработке, обычно применяемой к традиционным материалам и состоящей по существу из следующих операций:

- 1) нанесение на гранулы жидкого антистатика, такого как амины, третичные этоксилированные алкиламины, сополимеры этиленоксида и пропиленоксида и т.д. Цель нанесения такого антистатика - улучшить адгезию покрытия, а также произвести экранирование частиц, получаемых в суспензии;
- 2) нанесение на вышеуказанные гранулы так называемого "покрытия", причем указанное "покрытие" по существу состоит из смеси сложных моно-, ди- и триэфиров, образованных глицерином (или другими спиртами) и жирными кислотами, и стеаратов металлов, таких как стеарат цинка и/или стеарат магния.

Для лучшего понимания настоящего изобретения и его выполнения ниже приведены иллюстративные, но не ограничивающие примеры.

Пример 1

В экструдер через загрузочную воронку загружают 98 частей гранул полистирола, имеющего ИТР (индекс текучести расплава) (измеренный при 200°C/5 кг) 25 г/10 минут и $M_w=130000$, и 2 части полифениленового эфира (имеющего среднемассовую молекулярную массу 262000); в качестве инициатора зародышеобразования добавляли 500 частей на миллион частей полиэтиленового воска.

В качестве вспенивающего агента в экструдер через специальную нагнетательную линию загружали 6,5% смеси н-пентана/изопентана в соотношении 80/20.

Полученный полимер, содержащий вспенивающий агент, экструдировали через отверстия в экструзионной головке, нарезали при помощи ножей, подвергали отжигу при 60°C, сушили и смазывали 0,1% масс. стеарата магния и 0,3% масс. глицерилмоностеарата.

Затем гранулы подвергали вспениванию при различной длительности времени испарения и затем формовали с получением конечных продуктов. Значения вспениваемости приведены в таблице.

Пример 2

Повторяли пример 1, загружая 40 частей сополимера стирола/ α -метилстирола и 60 частей полистирола, используемого в примере 1.

В качестве вспенивающего агента в экструдер загружали 6,2% смеси н-

пентана/изопентана в соотношении 80/20. Сополимер содержал 6,5% α -метилстирола и имел Mw, равную 155000. Значения вспениваемости приведены в таблице.

Пример 3 (сравнительный)

Повторяли пример 1, но загружали 98 частей полистирола, имеющего ПТР=8 (Mw= 180000), доступного на рынке под торговой маркой Edistir N 1782 от ENICHEM S.P.A.

Как видно из таблицы, продукт обладает очень невысокой вспениваемостью, хотя и не сминается.

Пример 4 (сравнительный)

Повторяли пример 1, но загружали только гранулы полистирола (таким образом, 100 частей).

Как видно из таблицы, продукт обладает очень высокой вспениваемостью, но сминается.

Пример 5 (сравнительный)

Повторяли пример 4, но загружали только гранулы полистирола Edistir N 1782.

Как видно из таблицы, продукт обладает очень невысокой вспениваемостью, хотя и не сминается.

Таблица		
	Время испарения (мин)	Плотность через 24 часа (г/л)
ПРИМЕР 1	1	16,5
	2	14
	3	12,5
	5	11
	7	10,9
ПРИМЕР 2	1	17
	2	13,8
	3	12,4
	5	11,1
	7	10,8
ПРИМЕР 3	2	19
	3	16,6
	5	14,8
	7	13,6
	10	12,7
ПРИМЕР 4	1	13
	2	12
	3	13(*)
ПРИМЕР 5	1	18
	2	15,6
	3	13,9
	5	12,7
	7	12,5
(*) сильное смятие (коллапс) конечного продукта		

Формула изобретения

1. Способ непрерывного приготовления в массе вспениваемых винилароматических полимеров, который включает последовательность следующих операций:

i) загрузку в экструдер винилароматического полимера вместе с 0-50 мас.% сополимера (а), полученного полимеризацией одного или более винилароматических мономеров и 0,1-15 мас.% α -алкилстирола, и 0-10 мас.% совместимого полимера (б), имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (Tg), превышающую 100°C, при условии, что по меньшей мере один из (а) или (б) присутствует в полимерной смеси;

ii) нагревание полимеров до температуры, превышающей относительную температуру плавления;

iii) введение вспенивающих агентов в расплавленный продукт до начала экструзии через экструзионную головку и

iv) формование через экструзионную головку гранул, возможно, вспениваемых, по существу, сферической формы со средним диаметром от 0,2 до 2 мм.

2. Способ по п.1, в котором по окончании полимеризации получают, по существу, сферические гранулы со средним диаметром от 0,2 до 2 мм.

5 3. Способ по п.1 или 2, в котором вспениваемые гранулы подвергают предварительной обработке, состоящей, по существу, в следующем:

1) нанесение на гранулы жидкого антистатика, такого как амины, третичные этоксилированные алкиламины, сополимеры этиленоксида и пропиленоксида;

10 2) нанесение на указанные гранулы покрытия, по существу, состоящего из смеси сложных моно-, ди- и триэфиров, образованных глицерином и жирными кислотами, и стеаратов металлов, таких как стеарат цинка.

4. Винилароматические полимеры, имеющие улучшенную вспениваемость, которые получены способом по любому из пп.1-3 и включают

15 а) матрицу, полученную полимеризацией одного или более винилароматических мономеров и 0,1-14,5 мас.% α -алкилстирола;

б) 2-10 мас.%, в расчете на полимер (а), вспенивающего агента, внедренного в полимерную матрицу;

20 в) 0-10 мас.%, предпочтительно 2-8%, в расчете на полимер (а), совместимого полимера, имеющего кристалличность менее 10% и температуру стеклования (T_g), превышающую 100°C.

5. Вспениваемые гранулы винилароматических полимеров, полученных способом по любому из пп.1-3, дополнительно включающие 0,05-20 мас.% атермических или рефракционных материалов.

25 6. Вспениваемые гранулы винилароматических полимеров по п.4, дополнительно включающие 0,05-20 мас.% атермических или рефракционных материалов.

7. Применение вспениваемых винилароматических полимеров по любому из пп.4-6 для приготовления вспененных изделий, имеющих плотность от 5 до 50 г/л.

30

35

40

45

50