PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2001 - 2607

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 J 9/00
C 08 K 3/08
C 08 J 9/16
//(C 08 L 25/06)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.01.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/99**

(33) Země priority: **AT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.03.2002**
(Věstník č. 3/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/AT00/00013**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/43442**

(71) Přihlašovatel:
SUNPOR KUNSTSTOFF GES. M. B. H., Pölten, AT;

(72) Původce:
Eberstaller Roman, Obergrafendorf, AT;
Arduini-Schuster Mariacarla, Kürnach, DE;
Kuhn Joachim, Würzburg, DE;

(74) Zástupce:
Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Expandovatelné polymery styrénu ve formě částic a způsob jejich výroby

(57) Anotace:

Expandovatelné polymery styrénu ve tvaru částic, které jsou zpracovatelné na tvrdé pěny o malé hustotě, a proto za tím účelem obsahují pěnidlo a obsahují ke zlepšení svých tepelně-izolačních vlastností alespoň hliník ve tvaru částic, přičemž částice polymerů styrénu mají po expanzi jemnou buňkovou strukturu a obsahují homogenně rozptýlené hliníkové částice jako materiál odrážející infračervené záření, kde hlavní podíl těchto hliníkových částic má tvar plátků s rozměry mezi 1 a 15 μm. Při způsobu výroby expandovatelných polymerů styrénu se v extrudéru polymery styrénu roztaví a smísí s alespoň jedním pěnidlem a částečkami hliníku a společně se protlačují, přičemž podíl hliníkových částic je max. 6 % hmotn., načež se extrudát ihned ochladí a rozdrtí na malé části.

CZ 2001 - 2607 A3

Expandovatelné polymery styrénu ve formě částic a způsob jejich výroby

Oblast techniky

Vynález se týká expandovatelných polymerů styrénu (EPS) ve formě částic, které jsou zpracovatelné jako tvrdé pěny s jemnou strukturou a nízkou hustotou a za tím účelem obsahují nejméně jeden pěnicí prostředek a ke zlepšení svých tepelně-izolačních vlastností obsahují alespoň hliník ve formě částic. Dále se vynález týká způsobu výroby takových částic expandovatelných polymerů styrénu.

Dosavadní stav techniky

Polymerové částice styrénu (EPS) výše uvedeného typu jsou známy (EP 620.246 A). Jedná se přitom o polystyrénové částice obsahující kypřicí prostředek, které vlivem ohřátí s vodní párou (proces předpěnění) zmnohonásobením svého objemu expandují a mohou se zpracovat svařováním do libovolně utvářených tvarů, zvláště bloků. Výhodnými obory použití takových polystyrénových částicových pěn jsou tepelně izolační látky, například na fasády budov, pro chladírny nebo obalové materiály, přičemž tepelně izolační účinek pěny má rozhodující význam pro jeho jakost. Proto bylo také navrženo omezit tepelnou vodivost pěnového polystyrénu tak, že se k polystyrénové hmotě přidají látky, které snižují propustnost infračerveného záření pěnou. Z literatury uvedené v úvodu je známo použití atermálních materiálů, tj. materiálů absorbujících infračervené paprsky, přičemž byly navrženy kysličníky kovů, např. Al_2O_3, kysličníky nekovů, hliníkový prášek, saze nebo grafit. Zvláště mají tyto přísady najít použití jako povrchová vrstva polystyrénových částic. Tento postup má ale ten nedostatek, že se nedefinovatelná část tohoto pokrytí při zpracování ztratí, což ma za následek rovněž nedefinovatelné snížení tepelného

útlumu a kromě toho znečištění odpadních vod. Dále vede taková povrchová vrstva na povrchu polystyrénových částic vlivem separačního účinku k podstatnému zhoršení svařitelnosti polystyrénových částic, což opět vede ke zvýšené tepelné vodivosti a snížení mechanické pevnosti tvrdé pěny.

Z literatury uvedené v úvodu je také známo, že je možné atermální materiály zabudovat do ještě nevypěněného granulátu k vytvoření polystyrénové tvrdé pěny, zvláště pohromadě s pěnidlem. Dosažené výsledky nebyly však dosud uspokojivé, protože vznikaly potíže se zabudováním atermálních materiálů. Obvykle se EPS zhotovuje polymerizací suspenze. Přitom se suspenduje styrén ve vodě za míchání, takže se vytvoří kapičky, které vlivem startéru polymerace polymerizují a během procesu se pěnidlem impregnují. Atermální materiály se ale nedají jednoduše přidat, protože tyto látky nejsou v styrénu rozpustné a proto nejsou kapičkami přijaty. Ale také zavedení atermálních látek do EPS smísením těchto látek s polystyrénovou taveninou pomocí extruzního procesu neuspokojilo. Přitom se polystyrén zahřívá společně s aditivy na teploty nad bodem zeskelnění polystyrénu, třením promíchá, ochladí a protlačuje dírkovanou tryskou. Ihned po opuštění trysky se musí extrudovaný pramen ochladit v lázni studené vody, aby nedošlo k napěnění. Ochlazený pramen se pak granuluje na jednotlivé krátké částice. Zde však nastává problém, že navržené atermální látky mají silný zárodkotvorný účinek, takže napěnění materiálu po opuštění trysky se nedá zabránit. Efekt tvoření zárodků závisí na koncentraci, velikosti, tvaru a složení zárodkotvorných látek, jakož i na teplotě tavení, obsahu pěnidel a receptuře použitého polystyrénu.

Tyto vlastnosti atermálních látek nutí k provádění granulace pod vodou pod tlakem, aby se zabránilo napěnění částic granulátu. To vyžaduje podstatně vyšší náklady než obvyklá granulace pramene a tímto způsobem se nedá dosáhnout velikosti částic granulátu pod 1 mm. Přísada sazí nebo grafitu ještě zvyšuje hořlavost granulátové pěny, takže je nutné zvýšit přísadu chránící před vznícením, aby se dalo ve stavebnictví dosáhnout přípustných vlastností

pro případ požáru. Dále bylo pozorováno, že vzhledem k vlastnosti atermálních materiálů, zvláště sazí nebo grafitu, absorbovat infračervené záření, dochází při skladování zhotovených tlumicích desek na volném prostoru při slunečním svitu k silnému oteplení a tím může dojít k deformaci těchto desek.

Popsaný postup (EPS) se zásadně liší od výroby pěnových desek (XPS), přičemž proces vytváření pěny nastává přímo u trysky extrudéru (DE 195 45 097 A1). U tohoto způsobu se cíleně přidávají k umělé hmotě určené k extrudování anorganické látky, které ovlivňují napěnění umělé hmoty po opuštění trysky. U tohoto způsobu nepředstavuje tedy přísada atermálních látek, které ovlivňují napěnění, žádný problém.

Podstata vynálezu

Vynález si klade za úkol granulované, expandovatelné polymery styrénu (EPS) popsané v úvodu zlepšit tak, aby byly zmíněné potíže odstraněny, zvláště aby při zabudování tepelně-izolačních hliníkových částic nedocházelo k potížím a aby se zlepšily tepelně-izolační vlastnosti a necitlivost na sluneční světlo vyrobených polymerů. Vynález řeší tuto úlohu tím, že granule polystyrénu mají zabudovány homogenně rozptýlené částice hliníku jako materiál odrážející infračervené paprsky, přičemž hlavní podíl hliníkových částic tvoří plátková forma s rozměry mezi 1 a 15 μm. Překvapivě se ukazuje, že přísada hliníkových plátků uvedené velikosti při jejich homogenním rozložení v polystyrénu žádným způsobem neovlivňuje jemnou strukturu expandovaných polystyrénových granulí, která se dosahuje vhodnými organickými iniciátory zárodků, např. parafiny, chloroparafiny, vosky Fischer-Tropsch jakož i estery a amidy mastných kyselin, ale že se dociluje podstatně zlepšených tepelně izolačních vlastností polystyrénových granulí nebo z nich vyrobených tvrdých pěn. Částečky hliníku se tak při vytváření zárodků rušivě neprojevují. Především však plátková forma hliníkových částic ve srovnání s kuličkovou formou má větší povrch a proto silně odráží dopadající infračervené záření. Nejpříznivějších

výsledků se dosahuje, je-li největší průměr hliníkových částic nejméně 10x větší než střední tloušťka plátků. Silná odraznost zabudovaných hliníkových plátků způsobuje, že se odstraní popsaná nevýhoda známých, tepelně izolačních tlumicích desek vyrobených z polystyrénových granulí EPS, že se totiž po slunečním ozáření silně zahřívají a tím deformují, protože následkem odrazu infračerveného záření nenastává u nich žádná znatelná absorpce tohoto záření.

Homogenní struktura buněk expandovaných perliček pěnové hmoty získaná podle vynálezu vykazuje průměrnou velikost buněk asi 0,1 mm, velikost buněk kolísá mezi 0,05 a 0,2 mm.

V souvislosti s předloženým vynálezem se rozumí pod „polymery styrénu" polystyrén a směsné polymery styrénu s jinými sloučeninami, například α-metylstyrénem, akrylnitrilem, anhydridem kyseliny maleinové, butadienem, divinylbenzenem.

Jako pěnidlo se uplatní za normálních podmínek plynné nebo kapalné uhlovodíky, které mají bod varu pod bodem měknutí polymeru. Typičtí zástupci těchto sloučenin jsou propan, butan, pentan a hexan.

Dále se dají použít všechny obvyklé pomocné látky, jako nukleiny, ochranné prostředky proti vzplanutí, UV stabilizátory, změkčovadla, pigmenty, antioxidanty a lapače kyselin.

Další výhoda vynálezu je v tom, že umožňuje podíl látek, které ovlivňují infračervené záření při stejném nebo lepším efektu udržet v menším množství, než bylo dosud možné. Tak je v rámci vynálezu možné, že částice polystyrénu obsahují méně než 6 hmotn.% (vztaženo na polymer) hliníkových částic, s výhodou 0,05 až 4 hmotn.%, nejlépe 0,3 až 1 hmotn.%. Tím se dosáhne nejen úspory na přísadě, ale popsané hliníkové plátky nepůsobí v nízké koncentraci rušivě při tvorbě zárodků, vykazují ale dostatečnou odrazivost na infračervené světlo.

Ve smyslu vynálezu má podstatný podíl hliníkových částic rozměry mezi 1 a 15 μm. Hliníkové plátky, které jsou neurčitě ohraničeny, jsou velmi hladké a

tenké, mají tedy rozměry, které nejsou ve všech směrech stejné. Ve smyslu vynálezu jsou největší rozměry v uvedeném intervalu zásadní. Je výhodné v rámci vynálezu, když má nejméně 95% hliníkových částic největší rozměr max. 15 μm.

Jestliže použitím hliníkových plátků popsaným způsobem přináší podstatné zlepšení tepelně izolačních vlastností, neznamená to, že by se nedalo dosáhnout přísadami ještě dalších zlepšení. Tak vznikají podle vynálezu další přednosti, jestliže dodatečně k plátkovým hliníkovým částečkám se zapracují do polystyrénu homogenně rozptýlené jiné materiály odrážející infračervené záření nebo zlepšující tepelně izolační vlastnosti ve formě částic. Jako takový zvláště vhodný materiál v rámci vynálezu je sirník antimonitý (Sb_2S_3). Jedná se tu o synergický efekt mezi hliníkovými plátky a částicemi sirníku antimonitého, protože první substance působí odrazivě na infračervené záření a druhá je převážně absorbuje. To přináší výhody, pokud je absorpce infrazáření žádoucí nebo tolerovatelná. Ke zvýšení účinnosti je přitom účelné, aby částice sirníku antimonu byly větší než částice hliníku, přičemž částice sirníku antimonu mají výhodně velikost zrna od 10 do 60 μm.

V rámci vynálezu je rovněž možné zlepšit tepelně izolační vlastnosti dodatečnou přísadou sazí a/nebo grafitu ve formě jemných částic, přičemž však podíl sazí nebo grafitu je menší než 2 hmotn.%, vztaženo k polymeru. Malá přísada sazí nebo grafitu způsobí jen malé zvýšení hořlavosti polystyrénových částic, což je možné vykompenzovat přísadou běžných systémů proti vznícení, například hexabromcyklododekanem a prostředku způsobujícího synergický efekt (dicumyl nebo dicumylperoxid).

Částice polystyrénu podle vynálezu se dají vyrobit s malým nákladem různými způsoby. Jedna varianta způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se v reaktoru styrén a/nebo jeho sloučeniny polymerizuje s nejméně jedním pěnidlem a v průběhu polymerizace přidá max. 6 hmotn.%, přednostně nejvýše

5 hmotn.%, zvláště nejvýše 4 hmotn.% hliníkových částic s největším podílem ve tvaru plátků ve formě matečné vsázky, jejímž nosičem je polystyrén.

Jiná varianta způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se v extrudéru polymery styrénu roztaví a smísí s nejméně jedním pěnidlem a hliníkovými částicemi s největším podílem ve tvaru plátků a společně protlačují, přičemž vsazený podíl hliníkových částic je max. 6 hmotn.%, přednostně nejvýše 5 hmotn.%, zvláště nejvýše 4 hmotn.%, načež se extrudát ihned ochladí a rozdrtí na malé části, nejlépe granulací. Toto okamžité ochlazení zabrání napěnění částic. Přitom je možné provést extruzi jako podvodní granulaci pod tlakem, přičemž je v rámci tohoto vynálezu přípustné, že je podíl vsazených hliníkových částic vyšší, než při normální extruzi, tedy pro podvodní granulaci pod tlakem nejvýše 6 hmotn.%, vztaženo k polymeru.

Podle vynálezu zhotovené expandovatelné polymery styrénu, které obsahují rovnoměrně rozptýlené hliníkové částice, mohou být běžným způsobem napěněny na max. hustotu 30 g/l. Takto zhotovená tělesa z polystyrénové pěny jsou tedy velmi lehká, ale přitom velmi pevná. Jejich tepelně izolační vlastnosti jsou v porovnání se známými výrobky podstatně lepší.

Podle vynálezu zhotovené polystyrénové pěny z částic mohou najít použití hlavně pro tepelně izolační účely všeho druhu, zvláště pro tepelnou izolaci budov a částí budov, například fasád, chladíren apod., dále jako tepelná izolace strojů a přístrojů všeho druhu, nebo jako balicí materiály pro takové předměty, které mají být chráněny před účinkem tepla.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude blíže objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1:

Polystyrén s molekulární vahou asi 220.000 byl roztaven v extrudéru spolu s 1,3% hexabromcyklohexanem a 0,2% dicumylu jako ochranou před

vzplanutím a 0,3% hliníkových plátků o průměrném největším rozměru 3μm, zředěn 6,3% pentanem, ochlazen na asi 120°C a protlačen děrovanou tryskou. Vzniklé praménky o průměru asi 0,8 mm byly ochlazeny v lázni studené vody pod teplotu tuhnutí a následně v granulátoru praménků granulovány.

Vzniklý granulát byl potažen k tomuto účelu obvyklými potahovými materiály (stearáty glycerinu nebo zinku), aby se zabránilo slepování při napěňování a potom předběžně napěněn na hustotu 15g/l v diskontinuálním předběžném pěniči. Struktura buněk takto získaných pěnových perliček byla homogenní a měla velikost buněk asi 0,1 mm. Po meziskladování na 24 hodin byly zhotoveny bloky o rozměrech 600x600x190 mm a horkým drátem nařezány na desky o tloušťce 50 mm. Obě střední desky byly po skladování až k dosažení konstantní váhy odebrány k měření tepelné vodivosti.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 35,8 mW/m.K.

Příklad 2:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale průměrný největší rozměr použitých hliníkových plátků byl 5 μm.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 34,2.

Příklad 3:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale průměrný největší rozměr použitých hliníkových plátků byl 15 μm.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 36,5 mW/m.K.

Příklad 4:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale koncentrace podílu hliníkových plátků byla zvolena 0,8%.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 34,3 mW/m.K.

Příklad 5:

Bylo postupováno jako v příkladě 2, ale koncentrace podílu hliníkových plátků byla zvolena 0,8%.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 32,6 mW/m.K.

Příklad 6:

Bylo postupováno jako v příkladě 3, ale koncentrace podílu hliníkových plátků byla zvolena 0,8%.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 35,0 mW/m.K..

Příklad 7:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale přídavně k hliníkovým plátkům bylo použito 0,5% částic sirníku antimonu o průměrné velikosti zrna asi 35 μm.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 33,8 mW/m.K..

Příklad 8:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale přídavně k hliníkovým plátkům bylo použito ještě 0,5% jemných částic sazí.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 34,0 mW/m.K..

Příklad 9:

Bylo postupováno jako v příkladě 1, ale přídavně k hliníkovým plátkům bylo použito ještě 0,5% jemných částic grafitu.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 34,2 mW/m.K..

Příklad 10:

Za účelem porovnání bylo postupováno jako v příkladě 1, ale bez přídavku hliníkových plátků.

Takto vyrobené desky měly koeficient tepelné vodivosti 37,3 mW/m.K..

Z výsledků vyplývá, že koeficient tepelné vodivosti se mění s velikostí částic použitých hliníkových plátků a nejlepších výsledků se dosahuje přibližně u průměrné velikosti částic 5 μm. Koeficient tepelné vodivosti se mění rovněž s koncentrací použitých hliníkových částic, přičemž podíl hliníkových plátků 0,8% (při stejné technologii) dal lepší výsledky než podíl pouhých 0,3%. Ale i posledně zmíněný podíl přinesl značně lepší hodnoty než výroba desek bez hliníkových částic.

Materiály vyrobené v pokusech ukazují, že vlivem malé koncentrace hliníku nedochází k žádnému zhoršení hořlavosti a k žádnému napěnění při výrobě surovinového granulátu.

Rovněž snížení svařitelnosti nebo mechanických vlastností nebylo pozorováno.

Dále se ukázalo, že použití hliníkových plátků, které oproti uhlíku působí jako infrareflektor, nezpůsobuje zvýšené oteplení ozářením slunečním světlem.

Materiál, který byl zhotoven s použitím hliníkových částic o velikosti plátků 5 μm v koncentraci 0,8% vykazuje izolační schopnost, která odpovídá skupině tepelné vodivosti 035.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Expandovatelné polymery styrénu ve formě částic (EPS), které jsou zpracovatelné jako tvrdé pěny s jemnou strukturou a malou hustotou a proto obsahují nejméně jedno pěnidlo a ke zlepšení svých tepelně-izolačních vlastností přinejmenším hliník ve tvaru částic jako materiál tlumicí infračervené záření, **v y z n a č e n é t í m**, že částice polymerů styrénu mají zabudovány rovnoměrně rozptýlené hliníkové částice jako materiál odrážející infračervené záření, přičemž hlavní podíl hliníkových částic je formě plátků o rozměrech mezi 1 a 15 μm.

2. Polymery styrénu podle nároku 1, **v y z n a č e n é t í m**, že největší průměr hliníkových plátků je nejméně 10x větší než střední tloušťka plátků.

3. Polymery styrénu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č e n é t í m**, že obsahují méně než 6 hmotn.%, vztaženo na polymery, přednostně 0,05 až 4 hmotn.%, zvláště pak 0,3 až 1 hmotn.% hliníkových částic.

4. Polymery styrénu podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č e n é t í m**, že nejméně 95% hliníkových částic má největší rozměr maximálně 15 μm.

5. Polymery styrénu podle některého z nároků 1 až 4, **v y z n a č e n é t í m**, že obsahují přídavně k částicím hliníku ještě další, infračervené záření tlumící nebo tepelně-izolační vlastnosti zvyšující materiály ve tvaru částic rovnoměrně rozptýlené v granulátu polymerů styrénu.

6. Polymery styrénu podle nároku 5, **v y z n a č e n é t í m**, že granulát polymerů styrénu obsahuje částice trojmocného sirníku antimonu.

7. Polymery styrénu podle nároku 6, **v y z n a č e n é t í m**, že částice sirníku antimonitého jsou větší než částice hliníku a mají zvláště velikost od 10 do 60 μm.

8. Polymery styrénu podle nároku 5, **v y z n a č e n é t í m**, že obsahují v granulích polymerů styrénu saze a/nebo grafit ve tvaru jemných částic, přičemž podíl sazí a grafitu je menší než 2 hmotn.%, vztaženo k polymeru.

9. Polymery styrénu podle některého z nároků 1 až 8, **v y z n a č e n é t í m**, že jsou zpracovatelné do pěnových polystyrénových granulí s homogenní strukturou a velikostí buněk mezi 0,05 a 0,2 mm.

10. Způsob výroby expandovatelných polymerů styrénu ve formě granulí podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že se v reaktoru polymerizuje styrén a/nebo jeho sloučeniny s nejméně jedním pěnidlem a v průběhu polymerizace se přidá nejvýše 6 hmotn.%, přednostně nejvýše 5 hmotn.%, zvláště výhodně nejvýše 4 hmotn.% hliníkových částic s hlavním podílem ve tvaru plátků jako matečné vsázky, jejímž nosným materiálem je polystyrén.

11. Způsob výroby expandovatelných polymerů styrénu ve formě granulí podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že se v extrudéru polymery styrénu roztaví a smísí s nejméně jedním pěnidlem a částečkami hliníku s hlavním podílem ve tvaru plátků a společně protlačují, přičemž použitý podíl hliníkových částic je nejvýše 6 hmotn.%, přednostně nejvýše 5

hmotn.%, zvláště výhodně nejvýše 4 hmotn.%, načež se extrudát ihned ochladí a rozdrtí na malé části, s výhodou granuluje.

12. Způsob podle nároku 11, **v y z n a č e n ý t í m**, že se provádí protlačování jako podvodní granulace pod tlakem.

13. Způsob výroby polystyrénových pěn, **v y z n a č e n ý t í m**, že expandovatelné polystyrénové pěny obsahující rovnoměrně rozptýlené hliníkové částice podle nároku 1 se napění na hustotu nejvýše 30 g/l.

14. Polystyrénové granulátové pěny z částic EPS, **v y z n a č e n é t í m**, že mají hustotu nejvýše 30 g/l a obsahují homogenně rozptýlené hliníkové plátky, jejichž hlavní podíl má rozměry mezi 1 a 15 μm.

15. Polystyrénové granulátové pěny podle nároku 14, **v y z n a č e n é t í m**, že podíl hliníkových plátků je méně než 6 hmotn.%, vztaženo k polymeru, přednostně 0,05 až 4 hmotn.%, zvláště pak 0,3 až 1 hmotn.%.

16. Polystyrénové granulátové pěny, **v y z n a č e n é t í m**, že obsahují homogenně rozptýlené hliníkové částice a částice sirníku antimonitého.

17. Použití polystyrénových granulátových pěn podle nároku 14, 15 nebo 16 k tepelně-izolačním účelům.