



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802113 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

---

(21) 申请号 200880106951.X (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008.09.03 C09D 183/02 (2006.01)  
(30) 优先权数据 C08J 9/224 (2006.01)  
07116454.5 2007.09.14 EP C08J 9/232 (2006.01)  
08158327.0 2008.06.16 EP C08K 3/20 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010.03.12

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2008/061636 2008.09.03

(87) PCT申请的公布数据  
W02009/037116 DE 2009.03.26

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港

(72) 发明人 B·豪斯 K·哈恩 A·凯勒  
B·施米德

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
代理人 吴晓萍 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 11 页

---

(54) 发明名称

用于泡沫颗粒的涂料组合物和生产泡沫模塑品的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:a)20-70重量%、特别是30-50重量%的粘土矿物,b)20-70重量%、特别是30-50重量%的碱金属硅酸盐,c)1-30重量%、特别是5-20重量%的成膜聚合物,本发明还涉及一种生产涂覆的泡沫颗粒的方法以及由所述颗粒制得的泡沫模塑品和它们的用途。

1. 一种涂料组合物, 包含
  - a) 20-70 重量%的粘土矿物,
  - b) 20-70 重量%的碱金属硅酸盐,
  - c) 1-30 重量%的成膜聚合物。
2. 根据权利要求 1 的涂料组合物, 包含
  - a) 30-50 重量%的粘土矿物,
  - b) 30-50 重量%的碱金属硅酸盐,
  - c) 5-20 重量%的成膜聚合物,
  - d) 5-40 重量%的红外吸收颜料。
3. 根据权利要求 1 或 2 的涂料组合物, 其中粘土矿物与碱金属硅酸盐的重量比在 1 : 2 至 2 : 1 的范围内。
4. 根据权利要求 1-3 任一项的涂料组合物, 所述涂料组合物包含水铝英石  $Al_2[SiO_5] \cdot O_3 \cdot nH_2O$ 、高岭石  $Al_4[(OH)_8 | Si_4O_{10}]$ 、埃洛石  $Al_4[(OH)_8 | Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$ 、蒙脱石 (蒙皂石)  $(Al, Mg, Fe)_2[(OH)_2 | (Si, Al)_4O_{10}] \cdot Na_{0.33}(H_2O)_4$ 、蛭石  $Mg_2(Al, Fe, Mg)[(OH)_2 | (Si, Al)_4O_{10}] \cdot Mg_{0.35}(H_2O)_4$  或它们的混合物作为矿物粘土。
5. 根据权利要求 1-4 任一项的涂料组合物, 所述涂料组合物包含组成为  $M_2O(SiO_2)_n$  且其中  $M =$  钠或钾并且  $n = 1$  至 4 的水溶性碱金属硅酸盐或者它们的混合物作为碱金属硅酸盐。
6. 根据权利要求 1-5 任一项的涂料组合物, 所述涂料组合物包含玻璃化转变温度在  $-30^\circ C$  至  $+80^\circ C$  范围内的烯属不饱和单体的乳液聚合物作为成膜聚合物。
7. 泡沫颗粒, 所述泡沫颗粒具有根据权利要求 1-6 任一项的涂层。
8. 根据权利要求 7 的泡沫颗粒, 所述泡沫颗粒选自膨胀的聚烯烃颗粒或可膨胀的苯乙烯聚合物 (EPS) 的预发泡颗粒。
9. 一种生产泡沫模塑品的方法, 所述方法包含在一个铸模中烧结根据权利要求 7 或 8 的泡沫颗粒。
  10. 根据权利要求 9 的方法, 所述方法包含步骤
    - i) 将可膨胀的苯乙烯聚合物预发泡形成泡沫颗粒,
    - ii) 将包含根据权利要求 1-6 任一项的涂料组合物的聚合物水分散体施用于所述泡沫颗粒,
    - iii) 将所述泡沫颗粒上的聚合物分散体干燥形成水不溶性聚合物膜, 和
    - iv) 将已涂覆有所述聚合物膜的泡沫颗粒导入铸模中并烧结。
  11. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其中烧结在  $0.5-30kg/cm^3$  的压力下进行。
  12. 根据权利要求 9-11 任一项的方法, 其中通过注入微波能量进行烧结。
  13. 根据权利要求 9-12 任一项的方法, 其中将热空气或蒸汽注入所述铸模中。

## 用于泡沫颗粒的涂料组合物和生产泡沫模塑品的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂料组合物、一种生产涂覆的泡沫颗粒的方法以及由所述颗粒制得的泡沫模塑品和它们的用途。

### 背景技术

[0002] 颗粒泡沫通常是通过在封闭的铸模中经蒸汽烧结泡沫颗粒例如预发泡的可膨胀聚苯乙烯颗粒 (EPS) 或膨胀的聚丙烯颗粒 (EPP) 而获得。

[0003] 具有低可燃性的聚苯乙烯泡沫一般都具有含卤素的阻燃剂, 如六溴环十二烷 (HBCD)。然而, 它们在建筑领域中作为绝缘材料的许可用途限于特定的应用。其原因之一是聚合物基质在火中会熔化和滴落。另外, 含卤素的阻燃剂由于其毒性而无法不受限地使用。

[0004] WO 00/050500 记载了由预发泡的聚苯乙烯颗粒制成的耐燃泡沫, 所述聚苯乙烯颗粒与硅酸钠水溶液和高分子量的乙酸乙烯酯共聚物胶乳混合, 倒至铸模中, 并在振荡下空气干燥。由此只获得仅在一些点胶固而机械强度不足的聚苯乙烯颗粒的松散床层。

[0005] WO 2005/105405 记载了一种生产泡沫模塑品的节能方法, 其中预发泡的泡沫颗粒涂覆有一种软化温度低于该可膨胀聚合物的树脂溶液。经涂覆的泡沫颗粒随后在铸模中在施加的外部压力下或者通过热蒸汽使泡沫颗粒后膨胀而熔合。

[0006] WO 2005/07331 记载了具有功能性涂层的膨胀的聚苯乙烯泡沫颗粒, 所述涂层是通过只在较低程度上攻击聚苯乙烯泡沫颗粒的溶剂来施用的。为了提供一种阻燃涂层, 例如, 可用含氢氧化铝颗粒的聚乙酸乙烯酯甲醇溶液涂覆表面。为了防止在去除溶剂过程中的胶固, 需对颗粒喷洒一种分离液, 例如乙二醇。

[0007] 如果将经涂覆的泡沫颗粒用于常规的自动铸模装置中, 则可在使用蒸汽时将水溶性成分滤出。

[0008] WO 2007/023089 记载了一种由具有聚合物涂层的预发泡的泡沫颗粒生产泡沫模塑品的方法。使用水玻璃溶液、水玻璃粉末和一种聚合物分散体的混合物作为优选的聚合物涂料。如果合适, 可向该聚合物涂料加入基于水泥或金属盐水合物的水硬粘合剂, 例如氢氧化铝。

[0009] 尚未公布的欧洲专利申请 No. 6122127 记载了一种类似的方法, 其中可将经涂覆的泡沫颗粒干燥并随后加工生成耐燃耐热的泡沫模塑品。

[0010] 诸如水泥的水硬粘合剂甚至在室温下、二氧化碳存在时在水性浆体中硬化。结果可发生泡沫板脆变。此外, 根据所引述的现有技术生产的泡沫板在高于 800°C 的温度时遇火不稳定, 遇火会破裂。

### 发明内容

[0011] 本发明的一个目的是克服上述缺点并发现一种用于泡沫颗粒的涂料组合物, 所述组合物使得可以对经涂覆的泡沫颗粒加工而生成无卤素的耐燃耐热的泡沫模塑品。特别是

该涂料应不会导致泡沫模塑品的脆变,并确保泡沫模塑品在甚至高于 800°C 的温度下结构完整。

[0012] 于是,我们发现了一种涂料组合物,所述涂料组合物包含:

[0013] a) 20-70 重量%、特别是 30-50 重量%的粘土矿物,

[0014] b) 20-70 重量%、特别是 30-50 重量%的碱金属硅酸盐,

[0015] c) 1-30 重量%、特别是 5-20 重量%的成膜聚合物。

[0016] 优选的涂料组合物包含:

[0017] a) 30-50 重量%、特别是 35-45 重量%的粘土矿物,

[0018] b) 30-50 重量%、特别是 35-45 重量%的碱金属硅酸盐,

[0019] c) 5-20 重量%、特别是 7-15 重量%的成膜聚合物,

[0020] d) 5-40 重量%、特别是 10-30 重量%的红外吸收颜料。

[0021] 上述的量在每种情况下都为基于所述涂料组合物中固体计的固体量。优选地,组分 a) 至 c) 或 a) 至 d) 分别加和达 100 重量%。

[0022] 所述涂料组合物中粘土矿物与碱金属硅酸盐的重量比优选为 1 : 2 至 2 : 1。

[0023] 合适的粘土矿物特别是包含水铝英石  $Al_2[SiO_5] \cdot nH_2O$ 、高岭石  $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$ 、埃洛石  $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$ 、蒙脱石(蒙皂石)  $(Al, Mg, Fe)_2[(OH)_2|(Si, Al)_4O_{10}] \cdot Na_{0.33}(H_2O)_4$ 、蛭石  $Mg_2(Al, Fe, Mg)[(OH)_2|(Si, Al)_4O_{10}] \cdot Mg_{0.35}(H_2O)_4$  或它们的混合物。特别优选的是使用高岭土。

[0024] 对于碱金属硅酸盐,优选使用组成为  $M_2O(SiO_2)_n$  且其中 M = 钠或钾、n = 1 至 4 的水溶性碱金属硅酸盐或者它们的混合物。

[0025] 一般而言,所述涂料组合物包含具有一个或多个范围在 -60°C 至 +100°C 的玻璃化转变温度的未交联聚合物作为成膜聚合物。干的聚合物膜的玻璃化转变温度优选范围在 -30°C 至 +80°C,特别优选范围在 -10°C 至 +60°C。可通过差式扫描量热法(DSC,根据 ISO 11357-2,升温速度 20K/min)测定玻璃化转变温度。通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚合物膜的分子量优选低于 400 000g/mol。

[0026] 所述涂料组合物优选包含烯属不饱和单体的乳液聚合物作为成膜聚合物,所述烯属不饱和单体例如乙烯基芳香族单体,如  $\alpha$ -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基苯乙炔、乙烯基甲苯、1,2-二苯基乙烯、1,1-二苯基乙烯;烯烃,如乙烯或丙烯;二烯烃,如 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、戊间二烯或异戊二烯; $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸,如丙烯酸和甲基丙烯酸,它们的酯,特别是烷基酯,如丙烯酸的  $C_{1-10}$  烷基酯、特别是丁基酯,优选丙烯酸正丁基酯,和甲基丙烯酸的  $C_{1-10}$  烷基酯,特别是甲基丙烯酸甲酯(MMA);或酰胺,例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0027] 如果合适,所述聚合物包含 1-5 重量%的共聚单体,所述共聚单体例如,(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、脲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙基酯、丙烯酰胺基丙磺酸、羟甲基丙烯酰胺或者乙烯基磺酸的钠盐。

[0028] 所述成膜聚合物特别优选由一种或多种以下单体组成:苯乙烯、丁二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、 $C_{1-4}$  烷基丙烯酸酯、 $C_{1-4}$  烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和羟甲基丙烯酰胺。

[0029] 为降低热导率,诸如炭黑、焦炭、铝、石墨或氧化钛的红外吸收颜料(IR吸收剂)优

选以基于涂料中固体计 5-40 重量%、特别是 10-30 重量%的量使用。所述 IR 吸收颜料的粒径通常在 0.1-100  $\mu\text{m}$  的范围内,特别是在 0.5-10  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0030] 优选使用平均原始粒径为 10-300nm、特别是 30-200nm 的炭黑。BET 表面积优选为 10-120 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0031] 对于石墨,优选使用平均粒径为 1-50  $\mu\text{m}$  的石墨。

[0032] 此外,所述涂料组合物可包含阻燃剂,例如可膨胀的石墨,硼酸盐特别是硼酸锌,三聚氰胺化合物或磷化合物,或者在相对较高的温度下(通常为 > 80 至 100 $^{\circ}\text{C}$ )膨胀、溶胀或发泡并且在该过程中形成可保护下面的绝热泡沫颗粒免受火和热作用的绝缘耐热泡沫的发泡组合物。

[0033] 当在所述聚合物涂料中使用阻燃剂时,也可通过不含任何阻燃剂——特别是不含任何卤化阻燃剂——的泡沫颗粒实现充分的防火保护,或者通过相对少量的阻燃剂实现,因为聚合物涂料中的阻燃剂集中在泡沫颗粒表面,并且在热或火的作用下可形成固体结构。

[0034] 所述涂料组合物可包括含化学键合的水或者在 40 $^{\circ}\text{C}$  以上的温度下消除水的发泡组合物例如金属氢氧化物、金属盐水合物和金属氧化物水合物作为附加添加剂。

[0035] 合适的金属氢氧化物特别是元素周期表中第 2 族(碱土金属)和第 13 族元素(硼族)的氢氧化物。优选氢氧化镁、氢氧化铝和硼砂。特别优选氢氧化铝。

[0036] 合适的金属盐水合物为晶体结构中纳入了结晶水的所有金属盐。类似地,合适的金属氧化物水合物为晶体结构中纳入了结晶水的所有金属氧化物。其中,每个结构式单元中结晶水分子的数目可为可能的最大值或者低于该值,例如,硫酸铜的五水合物、三水合物或单水合物。除了结晶水外,所述金属盐水合物或金属氧化物水合物还可包含组成水。

[0037] 优选的金属盐水合物为金属卤化物(特别是氯化物)、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、硝酸盐或硼酸盐的水合物。合适的金属盐水合物例如有十水硫酸镁、十水硫酸钠、五水硫酸铜、七水硫酸镍、七水氯化钴(II)、六水氯化铬(III)、十水碳酸钠、六水氯化镁和硼酸锡水合物。特别优选十水硫酸镁和硼酸锡水合物。

[0038] 同样,可以使用复盐或明矾作为金属盐水合物,例如通式为  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的物质。 $\text{M}^{\text{I}}$  例如可以是钾、钠、铷、铯、铵、铊或铝离子。 $\text{M}^{\text{II}}$  例如可以是铝、镓、铟、铊、钛、钒、铬、镁、铁、钴、镍或铋。

[0039] 合适的金属氧化物水合物例如为氧化铝水合物,优选氧化锌水合物或三氧化硼水合物。

[0040] 除了粘土矿物外,还可向所述涂料加入其他矿物,例如水泥、氧化铝、蛭石或珍珠岩。它们可以以含水浆体或分散体的形式加至涂料组合物中。也可通过“撒粉”的方式将水泥施用至泡沫颗粒。然后可在烧结过程中以蒸汽形式导入固化水泥所必需的水。

[0041] 所述涂料组合物特别用于涂覆泡沫颗粒。

[0042] 对于泡沫颗粒,可使用膨胀的聚烯烃,例如膨胀的聚乙烯(EPE)或膨胀的聚丙烯(EPP)或者可膨胀的苯乙烯聚合物的预发泡颗粒,特别是可膨胀的聚苯乙烯(EPS)。所述泡沫颗粒通常具有 2-20mm 的平均粒径。泡沫颗粒的堆密度根据 DIN EN ISO 60 测定,通常为 5-100 $\text{kg}/\text{m}^3$ ,优选 5-40 $\text{kg}/\text{m}^3$ ,特别是 8-16 $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0043] 基于苯乙烯聚合物的泡沫颗粒可在预发泡器中通过热空气或蒸汽将 EPS 预发泡

至所需的密度而获得。在压力预发泡器或连续预发泡器中进行单次或多次发泡可获得低于 10g/l 的最终堆密度。

[0044] 为生产具有高热导率的绝缘板,特别优选使用包含绝热固体的预发泡的可膨胀苯乙烯聚合物,所述绝热固体例如为炭黑、铝、石墨或二氧化钛,特别是平均粒径为 1-50  $\mu\text{m}$  的石墨,所述绝热固体基于 EPS 的量为 0.1-10 重量%,特别是 2-8 重量%,它们已知于例如 EP-B 981574 和 EP-B 981 575 中。

[0045] 此外,所述泡沫颗粒可包含基于预发泡的泡沫颗粒计 3-60 重量%的填充剂,优选 5-20 重量%。可能的填充剂为有机的和无机的粉末或纤维材料,以及它们的混合物。对于有机填充剂,可例如使用木粉、淀粉、亚麻、大麻、苧麻、黄麻、剑麻、棉、纤维素或芳族聚酰胺纤维。对于无机填充剂,可例如使用碳酸盐、硅酸盐、重晶石、玻璃球、沸石或金属氧化物。优选粉状无机材料,例如滑石、白垩、高岭土 ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )、氢氧化铝、氢氧化镁、氮化铝、硅酸铝、硫酸钡、碳酸钙、硫酸钙、硅土、石英粉、**Aerosil®**、铝土或硅灰石或者球状或纤维状无机材料,例如玻璃球、玻璃纤维或碳纤维。

[0046] 平均粒径或者当为纤维状填充剂时长度应在泡孔大小区域内或者更小。优选平均粒径为 1-100  $\mu\text{m}$ ,优选地为 2-50  $\mu\text{m}$ 。

[0047] 特别优选密度为 1.0-4.0g/cm<sup>3</sup>、特别是 1.5-3.5g/cm<sup>3</sup> 的无机材料。白度/亮度 (DIN/ISO) 优选为 50-100%,特别是 60-98%。

[0048] 填充剂的类型和量可影响可膨胀的热塑性聚合物和可由其获得的颗粒泡沫模塑品的性能。使用粘合剂例如马来酸酐改性的苯乙烯共聚物、含环氧化物基团的聚合物、有机硅烷或具有异氰酸酯基团或酸基团的苯乙烯共聚物可以显著地改进固体和聚合物基质的粘合,从而增强颗粒泡沫模塑品的机械性能。

[0049] 通常,无机填充剂可降低可燃性。燃烧行为可特别因加入无机粉末例如氢氧化铝、氢氧化镁或硼砂而被进一步改进。

[0050] 这类含填充剂的泡沫颗粒可例如通过将含填充剂的可膨胀热塑性颗粒发泡而得。在高填充剂含量时,该目的所需的可膨胀颗粒可通过例如 W02005/056653 中所述的将含发泡剂的热塑性熔融物挤出并随后在水下加压粒化来获得。

[0051] 所述聚合物泡沫颗粒还可含有其它阻燃剂。用于此目的的聚合物泡沫颗粒在泡沫颗粒或涂层内部可包含例如 1-6 重量%的有机溴化合物例如六溴环十二烷 (HBCD) 和——如果合适——0.1-0.5 重量%的二枯基过氧化物。然而优选使用不含卤素的阻燃剂。

[0052] 本发明的涂料组合物优选以聚合物水分散体的形式施用,所述分散体同时含粘土矿物和碱金属硅酸盐以及——如果合适——红外吸收颜料和其他泡沫颗粒添加剂。合适的聚合物分散体可通过例如如 W000/50480 中所述将烯属不饱和单体例如苯乙烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯进行自由基乳液聚合而获得。

[0053] 聚合物分散体通过本身已知的方法制备,例如通过乳液、悬浮液或分散系聚合,优选在水相中进行。所述聚合物还可通过溶液聚合或本体聚合来制备,如果合适将其分散,聚合物颗粒然后可通过常规方式分散于水中。聚合过程使用引发剂、乳化剂或悬浮助剂、调节剂或各聚合方法常用的其他助剂进行,并且可在常规反应器中并在各方法常用的温度和压力下连续或者分批进行。

[0054] 所述涂料组合物中所含的水玻璃粉末可促进或加快由聚合物分散体形成膜,并由

此而加快泡沫模塑品的固化。如果合适,可另外加入具有不会明显使泡沫脆变的量的基于水泥、石灰-水泥或石膏的水硬粘合剂。

[0055] 可使用常规方法涂覆泡沫颗粒,例如在常规混合器、喷雾器、浸渍装置或转鼓装置中,用聚合物水分散体喷洒、浸渍或润湿泡沫颗粒。

[0056] 此外,根据本发明涂覆的泡沫颗粒还可用两性有机化合物或疏水有机化合物涂覆。根据本发明,疏水剂的涂覆有利地在施用聚合物水分散体之前进行。可提及的疏水有机化合物特别地有 C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> 石蜡、N-羟甲基胺和脂肪酸衍生物的反应产物、C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> 羰基合成醇与环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的反应产物或者聚氟烷基(甲基)丙烯酸酯,或它们的混合物,优选以水乳液形式使用。

[0057] 优选的疏水剂为碳链中的碳原子数为 10-30 且优选具有 10-70°C、特别是 25-60°C 的熔点的石蜡。这类石蜡包括例如市售的 BASF 产品 RAMASIT KGT、PERSISTOL E 和 PERSISTOL HP 以及 Henkel 的 AVERSIN HY-N 和 Sandoz 的 CEROL ZN。

[0058] 另一类合适的疏水剂包括 N-羟甲基胺和脂肪酸衍生物(例如脂肪酸酰胺、脂肪胺或脂肪醇)的树脂状反应产物,例如如 US-A 2 927 090 或 GB-A 475 170 中所述。它们的熔点一般在 50-90°C。这类树脂包括市售的 BASF 产品 PERSISTOL HP 和 Hoechst 的 ARCOPHOB EFM。

[0059] 最后,聚氟烷基(甲基)丙烯酸酯例如聚全氟辛基丙烯酸酯也是合适的。这类物质包括 BASF 产品 PERSISTOL O 和 Pfersee 的 OLEOPHOBOL C。

[0060] 其他可能的涂覆剂有抗静电剂,例如 Emulgator K30(烷基磺酸酯的钠盐的混合物)或硬脂酸甘油酯如单硬脂酸甘油酯 GMS 或三硬脂酸甘油酯。但在本发明的方法中涂覆可膨胀的聚苯乙烯时,常规涂覆剂,特别是硬脂酸酯,可减量使用或者完全不使用,而对产品质量无不良影响。

[0061] 为生产泡沫模塑品,可在铸模中烧结根据本发明具有涂层的泡沫颗粒。此处,经涂覆的泡沫颗粒可仍然保持湿润或已被干燥。

[0062] 施用于泡沫颗粒的聚合物分散体的干燥可例如在流化床、浆式干燥器中或使空气或氮气通过松散床层来进行。在 0-80°C、优选 30-60°C 时,干燥 5 分钟至 24 小时、优选 30-180 分钟的时间,一般足以形成水不溶性聚合物膜。

[0063] 干燥后,经涂覆的泡沫颗粒的水含量优选为 1-40 重量%,特别优选 2-30 重量%,极特别优选 5-15 重量%。水含量可通过例如对经涂覆的泡沫颗粒进行 Karl-Fisher 滴定来测定。干燥后,泡沫颗粒与涂料混合物的重量比优选为 2 : 1 至 1 : 10,特别优选 1 : 1 至 1 : 5。

[0064] 根据本发明涂覆的泡沫颗粒可在常规铸模中利用热空气或蒸汽烧结以生产泡沫模塑品。

[0065] 在泡沫颗粒的烧结或胶固过程中,可例如通过用移动式冲头减小铸模容积来产生压力。一般此处设定的压力为 0.5-30kg/cm<sup>2</sup>。为此目的,将经涂覆的泡沫颗粒的混合物导入打开的铸模中。关闭铸模后,通过冲头来压制泡沫颗粒,此时泡沫颗粒间的空气被排出,间隙体积减小。泡沫颗粒经聚合物涂层接合形成泡沫模塑品。

[0066] 颗粒床优选被压至初始体积的约 50%。对于横截面为约 1m<sup>2</sup> 的铸模而言,一般 1 至 5 巴的压力就足够。

[0067] 铸模根据所需的泡沫体的几何形状构造。填充的程度取决于将来的模塑品所需的厚度。就泡沫板而言,可使用简单的盒状铸模。特别是对于复杂的几何形状,可能有必要将导入至铸模中的颗粒床压实,由此消除不想要的空隙。压实例如可通过振动铸模、翻转动作或其他合适方法实现。

[0068] 为了加快硬化,可将热空气或蒸汽注入铸模中或者可对铸模进行加热。可以使用任何传热介质例如油或蒸汽来加热铸模。用于此目的的热空气或铸模有利地被加热到 20-120°C 的温度,优选 30-90°C 的温度。

[0069] 或者,或除此之外,可通过注入微波能量进行连续烧结或分批烧结。此处一般使用频率为 0.85-100GHz、优选 0.9-10GHz 的微波,辐射时间为 0.1-15 分钟。通过该方法也可制得厚度超过 5cm 的泡沫板。

[0070] 当注入温度为 80-150°C 的热空气或蒸汽,或者注入微波能量时,通常可实现 0.1 至 1.5 巴的表压,这样,不需要外部压力或者无需减小铸模容积也可实施该方法。微波或升高的温度所产生的内部压力使得泡沫颗粒发生轻微的进一步膨胀,从而使得泡沫颗粒除借助聚合物涂层胶固之外,还由于泡沫颗粒自身的软化而熔合在一起。这就使得泡沫颗粒间的间隙消失。为加快硬化,也可如上所述通过传热介质对铸模额外加热。

[0071] 连续生产泡沫模塑品时,用于生产聚氨酯泡沫的双带单元同样也是合适的。例如,可将预发泡的经涂覆的泡沫颗粒连续加至两条金属带(如果合适,所述金属带可具有穿孔)的最下方,进行压制加工或者由于金属带会集而进行无需压制的加工,从而生成连续的泡沫板。在该方法的一个实施方案中,两条带之间的容积不断减小,从而使带间的产品被压实,泡沫颗粒间的间隙消失。在固化区之后获得连续板。在另一个实施方案中,带间体积保持不变,带可穿过一个通有热空气或微波的区域,在该区域中泡沫颗粒进一步发泡。此处,间隙也消失并获得连续板。也可将该方法的这两个连续实施方案组合。

[0072] 泡沫板的厚度、长度和宽度可在很宽的范围内变化,并受工具的大小和闭合力(closure force)的限制。泡沫板的厚度通常为 1-500mm,优选 10-300mm。

[0073] 根据 DIN 53420 的泡沫模塑品密度一般为 10-150kg/m<sup>3</sup>,优选 20-90kg/m<sup>3</sup>。该方法使得可获得整个横截面密度均匀的泡沫模塑品。外层的密度约等于泡沫模塑品内部区域的密度。

[0074] 由回收的泡沫模塑品获得的粉碎的泡沫颗粒也可用于该方法中。可使用 100% 的粉碎的回收泡沫,或者比例例如 2-90 重量%、特别是 5-25 重量%的粉碎的回收泡沫和新制产品一起来生产本发明的泡沫模塑品,而不会明显损害强度和机械性能。

[0075] 还可向涂料中加入其他添加剂例如来自旧轮胎的橡胶或蛭石,以调整机械性能或水硬性。

[0076] 优选的方法包含以下步骤:

[0077] i) 将可膨胀的苯乙烯聚合物预发泡形成泡沫颗粒,

[0078] ii) 将本发明的涂料组合物通过聚合物水分散体施用于所述泡沫颗粒,

[0079] iii) 将所述泡沫颗粒上的聚合物分散体干燥形成水不溶性聚合物膜,

[0080] iv) 将已涂覆有所述聚合物膜的泡沫颗粒导入铸模中并烧结。

[0081] 该方法适用于生产简单或复杂的泡沫模塑品,例如板、块、管、杆、轮廓等。优选生产可随后被锯或切割以生成板材的板或块。它们可在例如建筑和结构中用于外壁绝缘。它

们特别优选用作生产夹层元件的核心层,所述夹心元件例如用于建造冷库或仓库的结构绝缘板(SIP)。

[0082] 根据本发明使用的粘土矿物可容易地被分散于聚合物水分散体中并施用于预发泡的泡沫颗粒。由碱金属硅酸盐引起的陶瓷化只有在约 500°C 以上温度时遇火才会发生。在涂料组合物中使用如高岭土的粘土矿物不会导致泡沫模塑品在烧结过程中脆变。遇火时形成的多孔陶瓷骨架结构可随后耐受高于 1000°C 的温度。

[0083] 具有本发明的涂层的泡沫颗粒可烧结形成具有高耐燃值 E30、特别是 E60, 或者 F30、特别是 F60 的泡沫模塑品,所述模塑品甚至在超过 30 或 60 分钟的长时间施加火焰的情况下防止火焰穿过,并通过形成的多孔陶瓷骨架结构保持结构完整性。

[0084] 在建造冷库和仓库时,一般在各夹层元件(面板)之间的接合部使用密封带。理想地,密封应设计为使得背对热源的接合部甚至在面板遇火,即处于热的作用下,发生尺寸改变而使接合区域可能导致应力并进而在空间中不同方向上移动时,仍保持不漏气。

[0085] 聚氨酯密封带在约 120°C 时通常会变脆。如果密封带暴露在热蒸汽下,它就会变脆,并因此失去其密封性。由此,热气体可穿透接合部,结果外侧的温度传感器被加热。

[0086] 优选使用甚至在相对较高的温度下,即在接合部和密封带受热和“变形”时仍起到密封作用(保持不漏气)的具有一些弹性的密封带。于是,气体在前方不能逸出。这可通过例如在 30 分钟后接合部和观测区之间几乎无温度差异而证实。此处,该结构需是不对称的,这是因为在非常短的时间内在室内部出现非常高的温度,这时夹层元件的外金属片层逐渐从核心剥离。这样会产生大量自由空间,这些空间随即会使气体进入室内部。

[0087] 密封带不仅应在热作用下保持弹性,它还应能在一定限度内“进一步膨胀”,即具有发泡性,从而使得在接合部区域的尺寸改变时,特别是在有裂缝形成时,保持不漏气。因此优选在夹层元件的邻接核心层之间使用发泡密封带,该密封带随后在接合部变宽时可逐步发泡,由此阻止热扩散和气体扩散。该措施可降低作用于背对热源的接合部的温度应力,并明显延长“外接合部”的持续时间。

[0088] 还可考虑如下的泡沫状结构或弹性纤维结构:在面板构造过程中,将它们置于接合部内,并在将面板最终安装到基底结构上时对其进行压制。当遇火时,特别是当面板由于热作用而发生尺寸改变时,这种弹性“嵌入物”可适应接合部区域中改变的尺寸,从而能更有效的将其密封。适于该目的的材料例如有三聚氰胺树脂泡沫(BASF SE 的 **Basotect®**)、矿物羊毛带或阻燃聚乙烯泡沫带。

[0089] 所述核心可具有一种轮廓,例如槽口或凸榫和凹槽,同时具有接合的凸榫或者待插入的凸榫,从而可使核心间相互啮合并由此同样实现较好的密封。

[0090] 所述接合部的几何形状也很重要。优选为具有很高程度的重叠和机械刚度的“标准接合部”。密封接合部的合适方法例如根据锁匙原理由核心材料磨制的凸榫和凹槽,其中凹槽被磨制到核心材料中数厘米深度,但分开的凸榫是后插在构建的位点上。它们可由多种耐热材料制成,并且主要用于遇火时,甚至在核心材料由于热作用而有些收缩或者面板的接合部区域变形时,防止/减少气体通过接合部,没有插入凸榫时会产生空隙,由此使接合部区域的热燃烧气体逸出。

[0091] 用于凸榫的合适材料例如有 regips 带、由硅酮或发泡材料如可膨胀的石墨或硅酸盐(例如 **Palusol®**) 或本发明的涂料组合物制成的带、矿物纤维楔、由三聚氰胺树脂泡

沫(**Basotech®**)制成的楔、可在每一侧引入至细槽内的细金属带。

[0092] 如果合适,凸榫可通过螺纹连接、铆接等机械固定。置于接合部金属凹陷内的、在热作用下膨胀并密封接合部的弹性嵌入物和密封带也是合适的。该区域的弹性嵌入物在构建面板壁过程中被压在核心材料的邻接端面之间,当遇火时,如果接合部因热作用而开裂、收缩或变形,该弹性嵌入物可在一定限度内起到密封作用,或者至少明显减少燃烧气体外流。

[0093] 可能的应用有作为木制垫板替代品的泡沫制成的垫板,用于天花板、冷却箱、篷车的盖板。由于具有很好的阻燃性,它们也适用于空中货运。

## 实施例

[0094] 涂料混合物的制备

[0095] 搅拌下,将表 1 所示重量比例的丙烯酸酯分散体 (Acronal S790, 固体含量:约 50%) 和去离子水 (DI 水) 加至高岭土 (Fluka)、水玻璃粉末 (37% 浓度, **Wöllner**) 和——如果合适——二氧化钛 (Kronos2220) 和氢氧化镁 (95% 浓度, Fluke) 的混合物中。

[0096] 聚苯乙烯泡沫颗粒 (密度:10g/l)

[0097] 在连续预发泡器中将含石墨的可膨胀聚苯乙烯 (**Neopor®** 2300, 来自 BASF Aktiengesellschaft) 预发泡至密度为约 10g/l。

[0098] 实施例 1-6

[0099] 在混合器中以 4 : 1 的重量比用含有表 1 所示重量比例的组分的涂料混合物均匀涂覆聚苯乙烯泡沫颗粒。将经涂覆的聚苯乙烯泡沫颗粒导入铝铸模 (20cm×20cm) 中,并在压力下压至 50% 的初始体积。从铸模中取出模塑品,使用基于 DIN 52612 的方法在 20°C 用 ANACON 双板测量仪测定热导率。在坩埚炉中于 1050°C 储存 5 分钟后测定体积减小,将其作为陶瓷化结构稳定性的量度。

[0100] 实施例 1-6 的泡沫模塑品在燃烧试验中无滴落,在热作用下未变软。它们能自动熄灭。在基于水玻璃粉末 / 高岭土的涂料中使用二氧化钛 (实施例 2-6) 导致热导率相对于实施例 1 显著减小。

[0101] 比较实验 1

[0102] 使用水玻璃水溶液 (Woellner 硅酸钠 38/40, 固体含量:36%, 密度:1.37,  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  摩尔比 = 3.4) 替代涂料中的高岭土,重复实施例 1 的过程。

[0103] 表 1

[0104]

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	比较 实验 1
<b>涂料组合物</b>							
水玻璃粉末	100	100	100	140	100	60	80
水玻璃溶液							120
高岭土	100	100	70	60	100	120	
二氧化钛		20	30	20	20	20	
氢氧化镁			10				
氢氧化铝							
Acronal® S 790	22	22	22	22	22	22	10
DI 水	80	80	80	80	80	80	
EPS/涂覆剂	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4
<b>烧结条件</b>							
温度[°C]	70	70	70	70	70	70	70
时间[分钟]	90	90	90	90	90	120	60
<b>性能</b>							
热导率 $\lambda$ [mW/m*K]	45	41	41		41		
1050°C 储存 5 分钟 后的体积减少 [%]	25	15	17	85	15		85

[0105] 比较实验 2

[0106] 向比较实验 1 的涂料组合物中加入表 2 中所示的不同量的水泥砂浆 (Sakret ZM)、**Acronal®** 和水, 同时保持相同重量的水玻璃粉末 (80g) 和水玻璃溶液 (120g)。

[0107] 将经涂覆的聚苯乙烯泡沫颗粒导入铝铸模 (20cm×20cm) 中, 并在 70°C 在压力下压 60 分钟至 50% 的初始体积。比较实验 C21 和 C2m 不在加压下烧结而是利用蒸汽 (1 巴) 进行 20 秒后发泡。从铸模中取出模塑品, 在 20°C 用 ANACON 双板测量仪测定热导率。在坩埚炉中于 1050°C 储存 5 分钟后的体积减小为约 75%。比较实验 C21 的样品起火。

[0108] 表 2

[0109]

比较实验	EPS/ 水泥	水泥 [g]	分散体 [g]	水 [g]
C2a	1 : 4	5		5
C2b	1 : 4	20		20
C2c	1 : 4	20		20

比较实验	EPS/ 水泥	水泥 [g]	分散体 [g]	水 [g]
C2d	1 : 4	180		80
C2e	1 : 4	180	10	80
C2f	1 : 6	270		120
C2g	1 : 6	270	10	120
C2h	1 : 10	450		225
C2i	1 : 10	450	10	225
C2j	1 : 15	675		337
C2k	1 : 15	675	50	337
C2l	1 : 4	120	60	
C2m	1 : 4	120	30	

[0110] 比较实验 3

[0111] 向比较实验 1 的涂料组合物中加入表 3 中所示的不同量的氢氧化铝,同时保持相同重量的水玻璃粉末 (80g)、水玻璃溶液 (120g) 和 **Acronal®** (10g)。

[0112] 将经涂覆的聚苯乙烯泡沫颗粒导入铝铸模 (20cm×20cm) 中,并在 70℃ 在压力下压 60 分钟至 50% 的初始体积。从铸模中取出模塑品,在 20℃ 用 ANACON 双板测量仪测定热导率。在坩埚炉中于 1050℃ 储存 5 分钟后测定体积减小。

[0113] 比较实验 3a 至 3j 的样品当与火焰直接接触时显示出很差的基质稳定性。所有实验中,在坩埚炉中于 1050℃ 储存 5 分钟后的体积减小均高于 75%。

[0114] 表 3

[0115]

比较实验	EPS/ 水泥	Al(OH) <sub>3</sub> [g]	密度 [g/l]	λ [mW/m * K]
C3a	1 : 4	10	59	38
C3b	1 : 4	20	59	39
C3c	1 : 4	30	54	37
C3d	1 : 4	40	56	39
C3e	1 : 2	5	34	32

比较实验	EPS/ 水泥	Al(OH) <sub>3</sub> [g]	密度 [g/l]	$\lambda$ [mW/m * K]
C3f	1 : 2	10	34	33
C3g	1 : 2	15	34	33
C3h	1 : 2	20	35	33
C3i	1 : 2	30	35	33
C3j	1 : 2	40	35	33