



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2012116340/05, 22.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.09.2009 АТ А1505/2009;
24.09.2009 АТ А1506/2009

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2013 Бюл. № 30

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.04.2012(86) Заявка РСТ:
АТ 2010/000346 (22.09.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/035357 (31.03.2011)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(71) Заявитель(и):

СУНПОР КУНСТШТОФ ГЕЗ М.Б.Х. (АТ)

(72) Автор(ы):

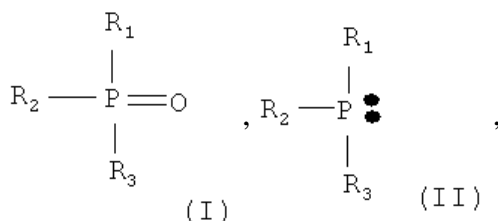
ЭБЕРШТАЛЛЕР Роман (АТ),
ХИНТЕРМАЙЕР Герхард (АТ)(54) **ОГНЕСТОЙКИЕ РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРИЗАТЫ**

(57) Формула изобретения

1. Огнестойкий расширяющийся стирольный полимеризат или гранулят из расширяющегося стирольного полимера, защищенный от возгорания предпочтительно без применения галогенов и содержащий, по меньшей мере, один порообразователь, а также в качестве системы антипиренов комбинацию из, по меньшей мере, одного фосфорного соединения в качестве антипирена и, по меньшей мере, одного сернистого соединения, серосодержащего соединения и/или серы в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста, характеризующийся тем, что

а) фосфорным соединением являются:

- элементарный фосфор, в частности, красный фосфор, и/или
- по меньшей мере, одно неорганическое фосфорное соединение или гидролизаты или их соли и/или
- по меньшей мере, одно органическое фосфорное соединение следующей общей формулы (I) или (II) или гидролизаты или их соли:



где остатки R_1 , R_2 и R_3 означают соответственно, независимо друг от друга, органические или неорганические остатки,

и что

б) сернистым соединением являются

- элементарная сера и/или

- по меньшей мере, одно неорганическое или органическое сернистое или серосодержащее соединение.

2. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что он содержит фосфорное соединение (фосфорные соединения) в количестве от 0,5 до 25 вес.%, в частности, от 3 до 15 вес.%, от общего веса полимера.

3. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что он содержит сернистое соединение (сернистые соединения) в количестве от 0,5 до 25 вес.%, в частности, от 3 до 15 вес.%, от общего веса полимера.

4. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что он содержит желтую циклооктасеру (S_8) в количестве от 0,1 до 10 вес.%, в частности, от ок. 0,5 до 5 вес.%, предпочтительно ок. 2 вес.%, от общего веса полимера.

5. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что сернистое соединение (сернистые соединения) обнаруживает при анализе термогравиметрией при температуре ниже 115°C снижение веса менее, чем на 10 вес.%.
RU 2012116340 A

6. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что фосфорное соединение (фосфорные соединения) обнаруживает при анализе термогравиметрией при температуре ниже 115°C снижение веса менее, чем на 10 вес.%.
RU 2012116340 A

7. Расширяющийся полимеризат по п.1, характеризующийся тем, что сернистое соединение (сернистые соединения) содержит, по меньшей мере, одну связь S-S, причем, по меньшей мере, один из атомов серы присутствует в двухвалентной форме, например, цистин, амилфенолдисульфид и/или поли-трет-бутилфенолдисульфид.
RU 2012116340 A

8. Расширяющийся полимеризат по любому из предыдущих пунктов, который состоит из гомо- и сополимеров стирола, предпочтительно из прозрачного полистирола, ударно-вязкого полистирола, анионно полимеризированного полистирола или ударно-вязкого полистирола, стирол-альфа-метилстирол-сополимеров, акрилнитрил-бутадиен-стирольных полимеризатов, стирол-акрилнитрила, акрилнитрил-стирол-акрилового сложного эфира, метиакрилат-бутадиен-стирола, метилметакрилат-акрилнитрил-бутадиен-стирол-полимеризатов или их смесей или смесей с полифенильным простым эфиром или полифениленсульфидом.
RU 2012116340 A

9. Способ получения огнестойкого расширяющегося полимеризата по любому из пунктов 1-8, отличающийся тем, что в качестве антипирена применяется, по меньшей мере, одно фосфорное соединение по любому из предыдущих пунктов и в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста, по меньшей мере, одно сернистое соединение по любому из предыдущих пунктов.
RU 2012116340 A

10. Способ получения огнестойкого расширяющегося стирольного полимеризата по п.9, причем:

- фосфорное соединение (фосфорные соединения), сернистое соединение (сернистые соединения) и порообразователь смешивают с расплавом стирольного полимера с помощью динамической или статической мешалки и затем гранулируют или

- фосфорное соединение (фосфорные соединения) и сернистое соединение (сернистые соединения) примешивают в динамической или статической мешалке к находящемуся в форме гранул полистирольному полимеризату и расплавляют, затем в расплав добавляют порообразователь и гранулируют, или

- фосфорное соединение (фосфорные соединения) и сернистое соединение (сернистые соединения) примешивают в динамической или статической мешалке к находящемуся

в форме гранул расширяющемуся стирольному полимеризату, затем смесь расплавляют и гранулируют или

- гранулят получают суспензионной полимеризацией стирола в водной суспензии в присутствии фосфорного соединения (фосфорных соединений), сернистого соединения (сернистых соединений) и порообразователя.

11. Способ получения огнестойкого расширяющегося стирольного полимеризата по п.9 или 10, включающий в себя следующие стадии:

- совместная дозированная загрузка в экструдер гранулята стирольного полимеризата или расширяющегося стирольного полимеризата с молекулярным весом M_w более 120000 г/моль, предпочтительно от 150000 до 250000 г/моль, особо предпочтительно от 180000 до 220000 г/моль, а также фосфорного соединения (фосфорных соединений) и сернистого соединения (сернистых соединений) и, при необходимости, одной или нескольких дополнительных добавок, в частности,

а) огнезащитных синергистов, например, термических средств образования остатков, таких, как дикумилпероксид, при концентрации от 0,1 до 20 вес.%,

б) инфракрасного средства для помутнения, например, графит, сажа, алюминий, диоксид титана, при концентрации от 0,1 до 1 вес.%,

в) стабилизаторов, например, вещества, образующие нитроксилрадикал, такие, как НТЕМРО, при концентрации от 0,1 до 1 вес.%,

г) других галогенированных или свободных от галогенов антипиренов, например, НВСД, DOP-О гидроксид магния, при концентрации от 0,1 до 20 вес.%, и/или

д) наполнителей, например, мел, тальк, силикаты, при концентрации от 1 до 20 вес.%;

- совместное расплавление всех компонентов в экструдере,
- дозированное добавление, при необходимости, по меньшей мере, одного порообразователя,

- смешение всех компонентов при температуре свыше 120°C,
- гранулирование посредством подводного гранулирования с давлением, например, 1-20 бар, с получением гранул размером менее 5 мм, предпочтительно от 0,2 до 2,5 мм, при температуре воды от 30 до 100°C, в частности, от 50 до 80°C,

- нанесение, при необходимости, поверхностного покрытия с применением таких средств, как, например, силикаты, соли металлов жирных кислот, сложные эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот.

12. Огнестойкий расширяющийся стирольный полимеризат, получаемый способом по любому из пунктов 9-11.

13. Пенопласт из стирольного полимера, в частности, пенопласт из крошки стирольного полимера, или экструдированный жесткий пенопласт из полистирола, содержащий в качестве антипирена, по меньшей мере, одно фосфорное соединение по любому из пунктов 1-8 и в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста, по меньшей мере, одно сернистое соединение по любому из пунктов 1-8.

14. Пенопласт из стирольного полимера по п.13, получаемый из огнестойких расширяющихся полимеризатов по любому из пунктов 1-8, в частности, вспениванием или спеканием полимеризатов или экструзией.

15. Пенопласт из стирольного полимера по п.13 или 14, с плотностью от 7 до 200 г/л и/или со структурой преимущественно из закрытых ячеек при их количестве более 0,5 на мм³ или со структурой, при которой более 80% ячеек являются закрытыми.

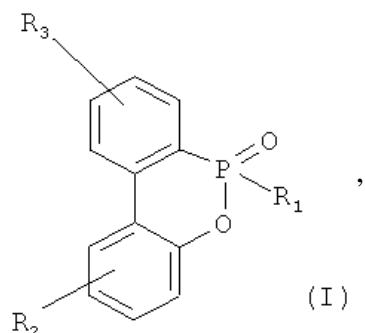
16. Применение, по меньшей мере, одного фосфорного соединения в качестве антипирена по любому из пунктов 1-8 в комбинации с, по меньшей мере, одним сернистым соединением в качестве антипирена или огнезащитного синергиста по любому из пунктов 1-8:

- в расширяющихся стирольных полимеризатах или гранулятах из расширяющегося

стирольного полимера по п.8, или

- в пенопласте из стирольного полимера, в частности, в пенопластах из крошки стирольного полимера, получаемых вспениванием из расширяющихся полимеризатов, или в экструдированных жестких пенопластах из полистирола.

17. Огнестойкий расширяющийся полимеризат, содержащий, по меньшей мере, один порообразователь и в качестве антипирена, по меньшей мере, одно фосфорное соединение следующей общей формулы (I) или гидролизаты или их соли:



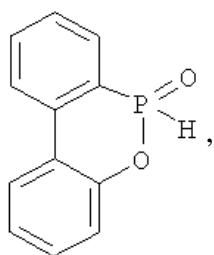
где остатки R означают независимо друг от друга: -H, замещенный или не замещенный алкил с 1-15 атомами углерода, алкенил с 1-15 атомами углерода, циклоалкил с 3-8 атомами углерода, арил с 6-18 атомами углерода, алкиларил с 7-30 атомами углерода, алкоксигруппу с 1-8 атомами углерода или алкилтиогруппу с 1-8 атомами углерода или -ОН или -SH, а также соли щелочных, щелочноземельных металлов, аммония или фосфония,

характеризующийся тем, что он содержит в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста серу и/или, по меньшей мере, одно серосодержащее или сернистое соединение.

18. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что остатки R представляют собой алкилгруппы, алкоксигруппы или алкилтиогруппы с 1-4 атомами углерода, более предпочтительно с 1 или 2 атомами углерода.

19. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что остатки R содержат серо- или фосфорсодержащий заместитель.

20. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что он содержит в качестве фосфорного соединения 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO):



его продукт гидролиза или соль металла.

21. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что он содержит фосфорное соединение (фосфорные соединения) в качестве антипирена в количестве от 0,5 до 25 вес.%, в частности, от 3 до 15 вес.%, от общего веса полимера.

22. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что он содержит желтую циклооктасеру (S₈) в количестве от 0,1 до 10 вес.%, в частности, от ок. 0,5 до 5 вес.%, предпочтительно ок. 2 вес.%, от общего веса полимера.

23. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что серосодержащее или сернистое соединение обнаруживает при анализе с помощью термогравиметрии при температуре ниже 115°C снижение веса менее, чем на 10 вес.%.

24. Расширяющийся полимеризат по п.17, характеризующийся тем, что серосодержащее или сернистое соединение содержит, по меньшей мере, одну связь S-S, причем, по меньшей мере, один из атомов серы присутствует в двухвалентной форме, например, цистин, амилфенолдисульфид и/или поли-трет-бутилфенолдисульфид.

25. Расширяющийся полимеризат по любому из пунктов 17-24, который представляет собой расширяющийся стирольный полимеризат или гранулят из расширяющихся стирольных полимеров, состоящие, в частности, из гомо- и сополимеров стирола, предпочтительно из прозрачного полистирола, ударно-вязкого полистирола, анионно полимеризованного полистирола или ударно-вязкого полистирола, стирол-альфа-метистирол-сополимеров, акрилнитрил-бутадиен-стирольных полимеризатов, стирол-акрилнитрила, акрилнитрил-стирол- акрилового сложного эфира, метакрилат-бутадиен-стирола, метилметакрилат-бутадиен-стирол-полимеризатов или их смесей или смесей с простым полифениленовым эфиром.

26. Способ получения огнестойкого расширяющегося полимеризата по любому из пунктов 17-25, отличающийся тем, что в качестве антипирена применяют, по меньшей мере, одно фосфорное соединение общей формулы (I) по любому из пунктов 1-21 или гидролизаты с раскрытым кольцом или их соли и в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста - серу и/или, по меньшей мере, одно серосодержащее или сернистое соединение по любому из пунктов 1, 22, 23 и/или 24.

27. Способ получения огнестойкого расширяющегося стирольного полимеризата по п.26, причем

- фосфорное соединение, серу или сернистое соединение и порообразователь смешивают с расплавом стирольного полимера в динамической или статической мешалке и затем гранулируют или

- фосфорное соединение и серу или сернистое соединение примешивают в динамической или статической мешалке к находящемуся в виде гранул полистирольному полимеризату, расплавляют, затем добавляют в расплав порообразователь и гранулируют или

- фосфорное соединение и серу или сернистое соединение примешивают в динамической или статической мешалке к находящемуся в виде гранул расширяющемуся стирольному полимеризату, затем смесь расплавляют и гранулируют или

- гранулят получают суспензионной полимеризацией стирола в водной суспензии в присутствии фосфорного соединения, серы или сернистого соединения и порообразователя.

28. Способ получения огнестойкого расширяющегося стирольного полимеризата по п.26 или 27, включающий в себя следующие стадии:

- совместная дозированная загрузка в экструдер гранулята стирольного полимеризата или расширяющегося стирольного полимеризата с молекулярной массой M_w более 120000 г/моль, предпочтительно от 150000 до 250000 г/моль, особо предпочтительно от 180000 до 220000 г/моль, а также фосфорного соединения, серы или сернистого соединения и, при необходимости, одной или нескольких дополнительных добавок, в частности,

- е) огнезащитных синергистов, например, термических средств образования остатков, таких, как дикумилпероксид, при концентрации от 0,1 до 20 вес.%,

- ж) инфракрасного средства для помутнения, например, графит, сажа, алюминий, диоксид титана, при концентрации от 0,1 до 1 вес.%,

- з) стабилизаторов, например, образующие нитроксилрадикал вещества, такие, как НТЕМРО, при концентрации от 0,1 до 1 вес.%,

- и) других галогенированных или свободных от галогенов антипиренов, например, НВСД, DOP-O, гидроксид магния, при концентрации от 0,1 до 20 вес.% и/или

- к) наполнителей, например, мел, тальк, силикаты, при концентрации от 1 до 20 вес.%;
- совместное расплавление всех компонентов в экструдере,
- дозированное добавление, при необходимости, по меньшей мере, одного порообразователя,
- смешение всех компонентов при температуре свыше 120°C,
- гранулирование посредством подводного гранулирования с давлением, например, 1-20 бар, с получением гранул размером менее 5 мм, предпочтительно от 0,2 до 2,5 мм, при температуре воды от 30 до 100°C, в частности, от 50 до 80°C,
- нанесение, при необходимости, поверхностного покрытия с применением таких средств, как, например, силикаты, соли металлов жирных кислот, сложные эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот.

29. Огнестойкий расширяющийся стирольный полимеризат, получаемый способом по любому из пунктов 26-28.

30. Полимерный пенопласт, в частности, пенопласт из крошки стирольного полимера, или экструдированный жесткий пенопласт из полистирола, содержащий в качестве антипирена, по меньшей мере, одно фосфорное соединение общей формулы (I) по любому из пунктов 17-21 или гидролизаты или их соли, и в качестве дополнительного антипирена или огнезащитного синергиста серу и/или, по меньшей мере, одно серосодержащее или сернистое соединение по любому из пунктов 17, 22, 23 или 24.

31. Полимерный пенопласт по п.30, получаемый из огнестойких расширяющихся полимеризатов по любому из пунктов 17-25, в частности, из расширяющихся стирольных полимеризатов, в частности, вспениванием или спеканием полимеризатов или экструзией.

32. Полимерный пенопласт по п.30 или 31, имеющий плотность от 7 до 200 г/л и/или структуру с преимущественно закрытыми ячейками с количеством ячеек более 0,5 на мм³ или структуру с более, чем 80% закрытых ячеек.

33. Применение, по меньшей мере, одного фосфорного соединения общей формулы (I) по любому из пунктов 17-21 или гидролизатов или их солей в комбинации с серой и/или серосодержащим или сернистым соединением по любому из пунктов 17, 22, 23 и/или 24 в качестве антипирена или огнезащитного синергиста в:

- расширяющихся полимеризатах, в частности, в расширяющихся стирольных полимеризатах или в гранулятах из расширяющегося стирольного полимера по п.25, или

- полимерных пенопластах, в частности, в пенопластах из крошки стирольного полимера, получаемых вспениванием расширяющихся полимеризатов, или в экструдированных жестких пенопластах из полистирола.