



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **91554** (13) **C2**
(51) МПК (2009)
C08J 9/224 (2006.01)
C08J 9/232 (2006.01)
C09K 21/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ, КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, ОДЕРЖАНИЙ ЦИМ СПОСОБОМ, ТА ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

1

(21) а200801035
(22) 24.07.2006
(24) 10.08.2010
(86) РСТ/ЕР2006/007264, 24.07.2006
(31) РСТ/NL2005/000546
(32) 26.07.2005
(33) NL
(31) 05254632.2
(32) 26.07.2005
(33) EP
(46) 10.08.2010, Бюл.№ 15, 2010 р.
(72) НОРДЕГРАФ ЯН, NL, РЕНСЕН ПЕТРУС ФРЕДЕРІКУС МАРІА, NL, БЕЙК ХРІСТІАНУС МАРКУС ГІЙСБЕРТУС МАРІА, NL, КЕМПЕРМАН ВІЛЬХЕЛЬМУС ПЕТРУС ТЕОДОРУС, NL, ДЕ СВАРТ ХЕНРІКУС ЙОХАННА, NL, АРАЙА ЕЙБРЕХЕМ, GB, СМЕТС ЕРІК ПЕТРУС ВІЛЬХЕЛЬМУС ЕЛІСАБЕТ, NL
(73) ЕРТЕСЕ Б.В., NL
(56) US, 5369134, А, 29.11.1994
US, 6197415, В1, 06.03.2001
US, 5462699, А, 31.10.1995
JP, 62032130, А, 12.02.1987
(57) 1. Спосіб виготовлення вогнезахисного композиційного матеріалу, у якому:
і) забезпечують кульки зі спіненого полімеру,
іі) наносять покриття на кульки етапу і) і
ііі) формують з покритих таким чином кульок згаданий композиційний матеріал, який **відрізняється** тим, що вказане покриття є водною гелеутворюючою композицією, яка містить:
(а) від 5 до 40 мас. %, краще від 10 до 25 мас. %, алюмосилікату,
(б) від 0,01 до 10 мас. %, краще від 0,3 до 5 мас. %, органічної рідини, що поліпшує міцність плівки, причому решту складає вода.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказане покриття додатково містить один або більше необов'язкових інших інгредієнтів.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що етап ііі) виконують у пресі.
4. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що етап ііі) виконують методом лиття.
5. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що етап іі) виконують в псевдозрідженому шарі, у

2

якому на кульки розприскують покриття, а через шар цих кульок пропускають повітряний потік.
6. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що етап іі) виконують у шарі з безперервним перемішуванням, де на кульки розприскують покриття.
7. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що етап іі) виконують в мішалці, наприклад стрічково-гвинтовій мішалці, у якій на кульки розприскують покриття.
8. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що етап ііі) додатково містить етапи іv), v) і vi), де на етапі іv) покриті кульки переносять до преса, на етапі v) покриті кульки, що перебувають у згаданому пресі, обробляють парою і на етапі vi) вивантажують отриманий композиційний матеріал із цього преса.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що спінений полімер вибирають з поліуретану, поліетилентерефталату, пінополіпропілену, пінополіетилену, пінополівінілариленів або їх комбінацій.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що органічна рідина має точку кипіння принаймні 110 °С, краще - принаймні 130 °С.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що органічна рідина є суттєво не змішуваною з водою.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що органічна рідина є стійкою до лужного середовища.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що органічна рідина при температурі 25 °С має в'язкість менше 5000 мПа·с, краще - менше 2000 мПа·с.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що органічну рідину вибирають з багатомисливих спиртів, нафтопродуктів, рідких парафінових масел, гліколевих ефірів, силіконових масел та їх сумішей.
15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що композиція додатково включає принаймні один метал або оксид металу для сприяння збереженню міцності плівки, коли композицію наносять на поверхню як покриття.
16. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що

(13) **C2**
(11) **91554**
(19) **UA**

оксид металу є амфотерним оксидом.

17. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що металевий оксид є кислотним оксидом.

18. Спосіб за п. 15, який **відрізняється** тим, що оксид металу вибирають з оксиду цинку, оксиду кремнію, оксиду алюмінію, оксиду бору, оксиду олова, оксиду галію, оксиду германію та суміші із двох або більше цих оксидів.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 15-18, який **відрізняється** тим, що вміст металу або оксиду металу у композиції складає до 10 мас. %, краще до 5 мас. %.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 15-19, який **відрізняється** тим, що метал або оксид металу знаходиться в подрібненому вигляді.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 1-20, який **відрізняється** тим, що алюмосилікат має молярне співвідношення Si:Al від 3 до 30, звичайно - до 15, краще - до 10.

22. Спосіб за будь-яким з пп. 1-21, який **відрізняється** тим, що покриття є розчином алюмінату металу та силікату металу та однієї органічної рідини, вибраної із групи, яка містить багатоатомні спирти, нафтопродукти, рідкі парафінові масла, гліколеві ефіри, силіконові масла і їх суміші.

23. Спосіб за будь-яким з пп. 1-22, який **відрізняється** тим, що покриття є вихідною системою, яка містить:

(i) воду та алюмінат металу,

(ii) воду та силікат металу і

(iii) згадану органічну рідину.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 1-23, який **відрізняється** тим, що спінений полімер, виключаючи покриття, має щільність 5-500 кг/м³.

25. Спосіб за будь-яким з пп. 1-23, який **відрізняється** тим, що спінений полімер, виключаючи покриття, має щільність 10-1000 кг/м³, за умови висушеного покриття.

26. Композиційний матеріал зі спіненого полімеру з покриттям, що має вогнезахисні властивості, який **відрізняється** тим, що покриття виготовлене з водної гелеутворюючої композиції, яка містить:

(a) від 5 до 40 мас. %, краще від 10 до 25 мас. %, алюмосилікату;

(b) від 0,01 до 10 мас. %, краще від 0,3 до 5 мас.

%, органічної рідини, що поліпшує міцність плівки; причому решту складає вода.

27. Композиційний матеріал за п. 26, який **відрізняється** тим, що вказана гелеутворююча композиція додатково містить один або більше інших необов'язкових компонентів.

28. Композиційний матеріал за пп. 26 та 27, який **відрізняється** тим, що вологість висушеного покриття становить не більше 40 мас. %, краще - не більше 35 мас. % і найкраще - не більше 20 мас. %.

29. Композиційний матеріал за п. 28, який **відрізняється** тим, що вологість висушеного покриття становить 16 мас. % або менше.

30. Композиційний матеріал за будь-яким з пп. 26-29, який **відрізняється** тим, що покриття додатково включає принаймні один метал або оксид металу у кількості до 16 мас. %, краще до 8 мас. %, у висушеному покритті.

31. Композиційний матеріал за будь-яким з пп. 26-30, який **відрізняється** тим, що вміст органічної рідини складає до 16 мас. % у висушеному покритті.

32. Композиційний матеріал за будь-яким з пп. 26-31, який **відрізняється** тим, що алюмосилікат має молярне відношення Si:Al від 3 до 30, звичайно - до 15, краще - до 10.

33. Застосування композиційного матеріалу за будь-яким з пунктів 26-32 як ізоляційного матеріалу.

34. Застосування композиційного матеріалу за п. 33 у будівлях.

35. Застосування композиційного матеріалу за будь-яким з пп. 26-32 як конструкційного матеріалу для упаковки.

36. Застосування композиційного матеріалу за будь-яким з пунктів 26-32 як конструкційного матеріалу.

37. Застосування композиційного матеріалу за п. 36 у будівлях.

38. Застосування композиційного матеріалу за будь-яким з пп. 36 або 37, де конструкційний матеріал вибраний з групи: панель, двері, обшивка, покриття стелі та черепиця.

Цей винахід стосується способу виготовлення вогнезахисного композиційного матеріалу у вигляді спіненого полімеру з вогнезахисним покриттям, а також застосування таких композиційних матеріалів.

Патент США 5 462 699 стосується вогнезахисної композиції для застосування, серед іншого, у будівельних матеріалах, причому ця композиція містить силікат, воду та поверхнево-активну речовину.

Іншими шляхами виробництва вогнезахисного покриття для нанесення на спінений полімер є, наприклад, такі:

силікат натрію + складні ефіри (наприклад ди-ацетин або триацетин),

силікат натрію + триполіфосфат алюмінію,

силікат натрію + фосфорнокислий кальцій,

силікат натрію + сульфат алюмінію.

Проблема, пов'язана з використанням вогнезахисної композиції на основі силікату для теплоізоляційних будівельних матеріалів, типу пінополістиролу (наприклад, покрівельна ізоляція), полягає в тому, що до тих пір, поки це необхідно, такі матеріали після доставки на будівельний майданчик найчастіше піддаються впливу несприятливих погодних умов. Якщо не вжити заходів для їхнього захисту від вологи, то такий вплив може привести до значної втрати механічних і вогнезахисних властивостей композиції на основі силікату.

Розчинні силікати широко використовуються як клейкі речовини, покриття та зв'язки. Незважаючи на те, що притаманна їм розчинність в багатьох

винаходах їхнього застосування є цінною властивістю, для застосувань, коли, наприклад, вважається, що суттєвими властивостями є водостійкість, цілісність і міцність конструкції, розчинність є недоліком.

Були здійснені значні зусилля для мінімізації розчинності силікатів у згаданих вище видах композицій шляхом, наприклад, додавання солей металів (наприклад, кальцію і магнію). Однак, додавання таких солей має тенденцію скоріш приводити до осажденої форми, ніж до виробу з безперервною сіткоподібною конструкцією. Розчинна сіль, що утворюється при реакції осадження є шкідливою для фізичної цілісності нанесеної плівки і, отже, в остаточному підсумку, для міцності одержуваного продукту.

Подібні фактори стримують використання силікатів, наприклад, у виробництві вогнезахисного покривного матеріалу. Вогнезахисні покривні матеріали знаходять широке застосування в будівництві та галузях промисловості, пов'язаних з матеріально-технічним забезпеченням будівництва, наприклад, для нанесення цих матеріалів на легкозаймисті будівельні матеріали перед їхнім установленням в конструкцію будівлі або після цього. Прикладами легкозаймистих матеріалів є полімерні облицювання та обшивка, наприклад, з пінополістиролу або пластмас на основі уретану та композиційних матеріалів, що містять такі пластмаси. Властивості матеріалів на основі деревини, деревної стружки та паперу також можуть бути покращені через застосування таких покриттів. У клас вогнезахисних покриттів включені так звані покриття, що здуються, які проявляють свою захисну дію шляхом спучування під впливом вогню або нагріванню.

У деяких випадках легкозаймисті матеріали продаються з попередньо нанесеним вогнезахисним покриттям. Наприклад, вогнезахисне покриття, що здувається, відоме як SafeCoat E84™, попередньо наносять на вироби з пінополістиролу / пінополіуретану перед продажем.

Нещодавно ми знайшли, що поліпшені композиційні матеріали, що мають водне покриття, можуть бути отримані із силікатів таким чином, що згадана вище проблема розчинності у значному ступені нейтралізована, що дозволяє одержувати композиції згідно з цим винаходом, які є придатними для використання як вогнезахисні композиційні матеріали.

Наступна перевага цих композицій згідно з цим винаходом полягає в тому, що вони можуть використовуватися для виготовлення вогнезахисних систем, які, при необхідності, суттєво не містять галоген-місткі речовини. Галоген-місткі речовини можуть стати небажаними через їх потенційний екологічний статус.

Таким чином, у першому аспекті цей винахід надає спосіб виробництва вогнезахисного композиційного матеріалу, причому спосіб містить такі етапи:

- i) одержання кульок спіненого полімеру,
- ii) нанесення покриття на кульки етапу i) і
- iii) формування покритих таким чином кульок у

вказаний композиційний матеріал.

Згідно з кращим варіантом представленого методу етап iii) виконується у пресі. Звичайно етап iii) виконується методом лиття. В іншому варіанті етап ii) виконується в псевдозрідженому шарі, у якому покриття розприскують на кульки, а через масу кульок продувають потік повітря. Далі, краще виконувати етап ii) з безперервним перемішуванням та розприскуванням покриття на кульки або виконувати етап ii) у мішалці, наприклад, стрічково-гвинтовій мішалці, в якій на кульки розприсковують покриття. Крім того можливо замінити етап iii) етапами iv), v) і vi), у яких на етапі iv) кульки з покриттям подають до преса, на етапі v) у прес, де перебувають кульки з покриттям, подають пару та на етапі vi) вивантажують матеріал із преса.

Спінений полімер вибирається з поліуретану, поліетилентерефталату, пінополіпропілену, пінополіетилену, пінополівінілариленів або їхньої комбінації. Його щільність переважно лежить у межах від 5 до 500 кг/м³, тоді як щільність спіненого полімеру з покриттям лежить у межах від 10 до 1000 кг/м³ при сухому покритті.

У іншому аспекті цей винахід надає спосіб виготовлення вогнезахисного композиційного матеріалу, у якому використовують покриття, тобто водну гелеутворюючу композицію, яка містить алюмосилікат і, при необхідності, органічну рідину, що підсилює міцність плівок, які формують нанесенням композиції як покриття на поверхню спіненого полімеру з наступним сушінням.

В іншому аспекті цього винаходу водна гелеутворююча композиція, що використовується в цьому способі, містить:

(a) від 5% до 40%, краще від 5% до 30%, алюмосилікату;

(b) від 0,1% до 10% органічної рідини, причому точка кипіння органічної рідини становить більше ніж 110°C.

Точки кипіння, згадані в цьому описі, повинні вимірюватися при звичайному атмосферному тиску.

Під поняттям «водний» мається на увазі, що решта вмісту композиційного матеріалу є вода та, при необхідності, один або більше інших компонентів. Як правило, композиції згідно з цим винаходом містять принаймні 20 мас. % води, краще принаймні 30 мас. %, найкраще - принаймні 40 мас. %.

У цьому описі термін «гель» означає речовину, яка містить безперервну тверду основу (в цьому випадку, на основі алюмосилікату), що оточує безперервну рідку фазу (у цьому випадку, переважно вода); для прикладу див., наприклад, монографію «Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing» (C.J. Brinker and G.W. Scheer), видавництво «Academic Press Inc».

Ці речовини також можуть згадуватися як когелі або коагелі. У початковій стадії тверда речовина може являти собою дисперговані, дискретні тверді частки (золь), але ці окремі частки з'єднуються та утворюють безперервну тверду структуру. Композиції згідно з цим винаходом перебувають спочатку у формі золю, який згодом перетворюється на гель.

У відсутності згаданої органічної рідини, ми

виявили, що чим більш обширне сушіння, тим більше отримане плівкове покриття з використанням алюмосилікату схильне до втрати міцності і перетворення у порошкоподібний матеріал протягом відносно короткого часу. Однак при наявності органічної рідини цілісність покриття, у термінах його міцності та відмінної від порошкоподібної структури, значно поліпшується.

Органічною рідиною є переважно рідина, що суттєво не змішується з водою. Звичайно ступінь незмішуваності така, що при 25°C органічна рідина розчиняється у воді приблизно менш, ніж до 10 мас. % (краще менше, ніж приблизно до 5 мас. %), або вода розчиняється в органічній рідині приблизно менш, ніж до 10 мас. % (переважно менше, ніж приблизно до 5 мас. %).

Алюмосилікат, використовуваний у цьому винаході, як правило, формується «золь-гель» методом, що може бути виконане на місці формування алюмосилікату перед використанням шляхом змішування вихідних рідин. Цей винахід обмежений способами виготовлення вогнезахисних композиційних матеріалів, що містять кульки спіненого полімеру з покриттям, композиційними матеріалами, які містять кульки спіненого полімеру, і їхнім застосуванням у якості будівельного та ізоляційного матеріалу. Цей винахід не поширюється на композиційні матеріали, які містять алюмосилікат, способи одержання таких композицій і вихідних систем для них, а також прикладних систем для цих вихідних систем. Однак, вихідна система для утворення покривного матеріалу для нанесення на спінені полімери за допомогою способу згідно з першим варіантом цього винаходу може включати:

- (i) воду та алюмінат металу;
- (ii) воду та силікат металу; і, якщо необхідно,
- (iii) згадану органічну рідину.

Золь-гель - це, в основному, продукт реакції, який спочатку формується у вигляді рідини, але згодом утворює гель і в остаточному рахунку твердіє.

Принаймні частина органічної рідини може бути включена в компонент (i) та/або компонент (ii). Як альтернатива, вона спочатку може бути абсолютно окремою від обох компонентів (i) і (ii).

Прикладна система для одержання покривного матеріалу з вихідної системи, як описане вище, та нанесення покривного матеріалу, отриманого таким чином, на спінену полімерну основу може включати засоби для введення компонентів (i), (ii) і (iii) і засоби нанесення для створення на основі покриття з отриманої суміші.

У ще одному аспекті цей винахід надає композиційний матеріал зі спіненого полімеру, який має вогнезахисне покриття, причому покриття виготовлене з використанням водної гелеутворюючої композиції, яка містить композицію алюмосилікату і, при необхідності, один або більше інших компонентів.

Водна гелеутворююча композиція переважно містить органічну рідину, яка підсилює цілісність плівки. Звичайно композиція алюмосилікату складає від 45 мас. % до 90 мас. % у висушеному покритті, краще - від 50 мас. % до 85 мас. % у висушеному покритті. Вологість висушеного покриття

складає не більше ніж 40 мас. %, краще - не більше 30 мас. % і ще краще - не більше 20 мас. %, особливо - 16 мас. %. Покриття додатково містить принаймні один метал або оксид металу у кількості до 16 мас. %, краще - до 8 мас. % у висушеному покритті, у якому вміст органічної рідини становить до 16 мас. %. Звичайно алюмосилікат має молярне співвідношення Si:Al від 3 до 30, як правило, до 15, краще - до 10.

Покривна композиція для нанесення на спінений полімер може містити домішки наступних компонентів:

- (i) води та алюмінату металу;
- (ii) води та силікату металу і, при необхідності,
- (iii) згаданої органічної рідини.

У наступному аспекті цей винахід забезпечує застосування композиційного матеріалу згідно з цим винаходом як конструкційного матеріалу, особливо, у будівництві, а також ізоляційного матеріалу, головним чином, у будівлях. Конструкційний елемент вибирається із групи, яка включає панель, двері, стеля та черепиця. Іншим застосуванням цієї композиції є конструкційний матеріал для пакування.

Покриття, отримане з композицій описаного вище типу показують високу фізичну міцність і довготривалу стабільність в порівнянні зі звичайними силікатними системами, завдяки тому, що алюмосилікат присутній у формі сітки зчеплених молекул, яка простирається через увесь розчин, та завдяки присутності згаданої органічної рідини.

Звичайно композиція перед нанесенням на спінений полімер містить принаймні 5 мас. % алюмосилікату та від 0 до 10 мас. % згаданої органічної рідини.

Кращий тип композицій для використання як покриття на спінених полімерах у способі згідно з цим винаходом включає такі, які містять:

(a) алюмосилікату від 5 мас. % до 40 мас. %, краще - від 5 мас. % до 30 мас. % і найкраще - від 10 мас. % до 25 мас. %;

(b) органічної рідини від 0 мас. % до 10 мас. %, краще - від 0,001 мас. % до 10 мас. %, ще краще - від 0,1 мас. % до 10 мас. % і найкраще - від 0,3 мас. % до 5 мас. %;

(c) решта - вода та один або більше додаткових інших інгредієнтів.

Один або більше інших інгредієнтів можуть бути вигідно введені у композицію за будь-яким з аспектів цього винаходу, наприклад, у кількості від 0,001 мас. % до 5 мас. %, так, від 0,01 мас. % до 2 мас. % композиції для будь-якого або кожного типу та можуть, наприклад, бути обрані з будь-якого класу:

(i) одна або більше поверхнево-активних речовин, які переважно вибираються з аніонних, неіонних, катіонних, амфотерних і амфійонних поверхнево-активних речовин і їхніх сумішей, наприклад такі, які є відомими речовинами, сумісними з розчинами силікату та/або алюмінату, типу каприла-мфопропіонатів лужних металів;

(ii) один або більше фосфонатів та/або фосфонових кислот, таких як три-фенілфосфати та нітрлотрик (метилен) триортофосфорна кислота;

(iii) один або більше неорганічних солей, що

вивільнюють повільні протони, такі як дигідрофосфати алюмінію;

(iv) один або більше секвестрантів, наприклад, етилендіамінтетраацетат або типу фосфонату, які продаються, наприклад, під назвою Dequest; і

(v) один або більше ізоціанатів кислоти типу метилендіізоціанат.

Вміст води в таких композиціях складає переважно від 60 мас. % до 95 мас. %, найкраще від 70 мас. % до 90 мас. %.

Найчастіше алюмосилікат є аморфним, що може бути визначено відсутністю різких піків у спектрі рентгенівської порошкової дифракції матеріалу. Молярне відношення Si:Al у композиції звичайно складає від 3 до 30, краще - від 4 до 15 і найкраще - від 5 до 10. У цьому контексті молярне відношення Si:Al засновано на кількості кремнію (у молях) у силікаті та алюмінію (у молях) в алюмініаті, використовуваних для одержання композицій. Найчастіше алюмосилікат утворюється золь-гелевим шляхом, переважно на місці із домішки вихідних компонентів безпосередньо на місці використання.

Композиції переважно також містять метал або оксид металу з метою збереження плівкоутворювальних властивостей композиції, головним чином, міцності плівки, при зберіганні. Звичайно метал або оксид будуть перебувати у вигляді часток і важко розчиняться у воді. Придатне середнє за об'ємом значення діаметра частки металу або оксиду металу буде складати 50мкм або менше. Краще, коли розмір менше, ніж 1% за об'ємом часток металу або оксиду металу, перевищує 200мкм. Для цього звичайно використовують амфотерні або кислотні оксиди.

Оксид металу може бути обраний, наприклад, з оксиду цинку, оксиду кремнію, окису алюмінію, оксиду бору, окису олова, оксиду галію, оксиду германію та сумішей двох або більше з цих оксидів. Замість введення металу у формі оксиду, оксид, як альтернативу, можна одержати на місці в результаті додавання металу як такого безпосередньо до композиції. Без бажання зв'язувати себе теорією, вважаємо, що цинк або інший оксид реагують із будь-яким залишковим силікатом для зниження розчинності плівок, які утворені покриттям або іншим чином нанесенням композиції на спінений полімер.

Також краще, коли вміст оксиду металу або металу у композиції складає до 10 мас. %, ще краще - від 0,3 мас. % до 5 мас. % (наприклад, від 0,3 мас. % до 3 мас. %).

Композиції переважно містять від 0 мас. % до 10 мас. %, краще - від 0,3 мас. % до 5 мас. % (наприклад від 0,3 мас. % до 4 мас. %) органічної рідини.

Краще, коли точка кипіння цієї рідини (при атмосферному тиску) складає принаймні 110°C, типова, принаймні 130°C і звичайно до 500°C.

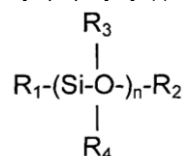
Бажано, щоб органічна рідина була стійка до лужних середовищ, а також до окислювання, тепла та світла.

Як правило, органічна рідина при температурі 25°C має в'язкість менше 5000мПа·с, краще - менше 2000мПа·с (наприклад менше ніж 1000мПа·с),

яку вимірюють при швидкості зсуву 23с⁻¹.

Ця органічна рідина може містити один або більше органічних розчинників, що суттєво не змішуються з водою та обрані з багатоатомних спиртів, нафтопродуктів, рідких парафінових масел, гліколевих ефірів, силіконових масел і їхніх сумішей. Найкращими з них є силіконові масла.

Придатними силіконовими маслами для використання в цих композиціях і їхніх вихідних системах є органосілоксани, які, як правило, мають загальну формулу (I):



де n - кількість повторюваних ділянок у полімері, яка може бути у діапазоні від 2, наприклад, від 10 до 1000000, краще - більше 30, наприклад, від 50 до 500 000,

R₁ може бути обраний з водню або метилової груп і

R₂ може бути обраний з водню або SiR₅, де R₅ може бути воднем, гідроксилом або метилом і

R₃ і R₄ можуть бути незалежно обрані з C₁ до C₁₂ у вигляді прямого або розгалуженого ланцюга, насичених або ненасичених частин алкілу, алкенілу або фенілу або з членів вищевказаної формули (I) або із заміщених частин алкілу або фенілу, у яких замісниками можуть бути галогени, аміногрупи, сірчаноокислі групи, групи сульфонату, карбоксильні групи, гідроксильні групи або нітрогрупи.

Композиції (які при необхідності можуть бути приготовлені з вихідної системи на місці використання) можуть, наприклад, бути нанесені на спінений полімер за допомогою пістолета-пультверизатора (за бажанням, з використанням стисненого повітря або газу), системами валиків або кистей. Як альтернатива, спінений полімер, який повинен бути оброблений, можна покрити або просочити шляхом занурення його в покривну композицію, розміщену у відповідній посудині, наприклад з псевдозрідженим шаром, з безперервним перемішуванням, або в мішалці, наприклад, стрічково-гвинтового типу.

Композиції, які повинні використовуватися як антипірени, головним чином придатні для тих елементів, які містять спінений або піністі полімери. Найкраще, щоб полімер при кімнатній температурі суттєво не розчинявся в органічній рідині, якщо вона присутня, тобто при виборі рідкого компонента враховують цю вимогу.

Краще, щоб вологість отверділої або висушеної композиційної плівки, тобто покриття, становила не більше 40 мас. %, краще - не більше 35 мас. % і ще краще - не більше 20 мас. %, найкраще - 17 мас. % або менше.

Властивості плівки, одержуваної з композицій згідно з цим винаходом, можуть бути поліпшені шляхом її втримування протягом принаймні 30 хвилин при температурі 50°C або більше, коли композиція має вологість більше 20 мас. %.

Крім того, властивості плівки, наприклад, гідрофобність або маслянистість можуть бути поліп-

шені шляхом нанесення на плівку низькоплавкого воску, наприклад, тонкоздрібненого поліетиленового воску (окисленого або неокисленого низькомолекулярного полімеру поліетилену, який через свою низьку молекулярну масу має фізичні властивості, подібні воску), або стеарату, такого як глікольстеарат (наприклад, глікольтристеарат) або стеарат металу (наприклад, стеарат Zn, Ca, Na, Mg), або комбінації одного або більше восків або стеаратів. Віск, стеарат або їхня суміш повинні, краще, мати точку плавлення від 60°C до 150°C, ще краще - від 80°C до 135°C і найкраще - від 90°C до 130°C. Наприклад, стеарат цинку із точкою плавлення 120-130°C може бути нанесений на плівку як мастильна речовина для полегшення подальшої обробки плівки, нанесеної на полімерний матеріал.

Кращі покриття мають довгострокову розчинність не більше ніж 25 мас. %, як правило, не більше ніж 20 мас. %, краще - не більше ніж 15 мас. %, і найкраще - не більше 10 мас. %, як визначено методикою визначення водостійкості/водорозчинності, описаною нижче, після сушіння плівки в шафі при 80°C до значення вмісту води приблизно 17 мас. % з наступним замочуванням у воді протягом 7 днів при температурі приблизно 22°C.

Більш докладно цей винахід буде описаний нижче за допомогою таких не обмежувальних прикладів.

Приклад 1. Приготування золь-гелю алюмосилікату з молярним відношенням Si/Al - 8,5 (Порівняльний)

50 грамів розчину силікату натрію (8,6 мас. % Na_2O , 29 мас. % Si_2 , решта - вода) були зважені безпосередньо в пластмасовий лабораторний стакан. Розчин силікату був енергійно розмішаний. До енергійно розмішаного розчину силікату протягом 3-4 хвилин по краплях було додано 40 грамів розчину алюмінату натрію (2,6 мас. % Na_2O , 3,6 мас. % Al_2O_3). Після ще 10-20 секунд змішування, перемішування припинилося.

Приблизно 25 грамів отриманого чистого золю алюмосилікату були точно зважені та поміщені на попередньо зважений плоский круглий диск - пластмасову тарілку (~10 сантиметрів у діаметрі). Золь алюмосилікату залишили приблизно на 5 хвилин для формування гелевої сітки. Всі попередні етапи були виконані при кімнатній температурі (приблизно 22°C). Тарілка з нанесеним покриттям була поміщена в сушильну шафу на 24 години при температурі 80°C, після чого пластмаса та висушений вміст були зважені.

Отриманий висушений алюмосилікат був суцільним і міцним листом круглої форми, товщина якого становила приблизно 1мм, а вміст сухих речовин був 74 мас. % (тобто вміст води становив 26 мас. %).

Приклад 2 (Порівняльний)

Експеримент Прикладу 1 був повторений, але цього разу розчин алюмінату не додавався, а замість нього було додано 37,5 грамів чистої води. Отримана плівка (тільки силікат) була висушена до кінцевої вологості 26 мас. %.

Методика визначення водостійкості / розчинності

Для перевірки на водостійкість / розчинність була прийнята така процедура:

Висушену плівку спочатку розбивають на великі (приблизно 2см завширшки) куски. 2,0г кусків поміщаються в стерильну посудину, куди додають 28г води. Куски були повністю занурені у воду і залишені у такому стані протягом 24 годин при температурі навколишнього середовища (приблизно 22°C). Вміст розчину був проаналізований (використовуючи титрування та гравіметричний метод), і розчинність кусків після 24 годин замочування визначали за формулою:

Вміст, розчинений в розчині $\times 100 / 2,0$

Після застосування цієї процедури щодо плівок, отриманих у Прикладі 1, а також і в Прикладі 2, були одержані такі дані розчинності.

	Розчинність, %
Приклад 1	5
Приклад 2	100

Ці результати чітко показують, що одержання алюмосилікатних плівок за допомогою золь-гелевого процесу не тільки приводить до суттєво міцних і твердих плівок, але й значно підвищує водостійкі властивості отриманих плівок.

Вищезгадані результати стосуються плівки, що була висушена до вмісту води 26 мас. % . Далі в цьому описі використовувалася така ж методика за винятком того, що ступінь сушіння та замочування можуть бути відмінними від зазначених.

Приклад 3: Вплив органічної рідини

Плівка, яка отримана в Прикладі 1, була міцною та прозорою. Однак, коли така плівка сушилася в сушильній шафі більше 24 годин, то поступово починали утворюватися білі ділянки, а протягом 72 годин плівка перетворилася на слабкий та білий лускатий/порошкоподібний матеріал.

Для поліпшення цілісності алюмосилікатної плівки, що сушиться більше 24 годин, у розчин силікату із Прикладу 1 була додана невелика кількість органічної рідини. Наприклад, додавання 0,5г силіконового масла з в'язкістю 50мПа·с зберегло цілісність алюмосилікатної плівки навіть після 168 годин сушіння в шафі при 80°C. Були проведені випробування ряду органічних рідин, які мають різні точки кипіння (ТК) (кожна додавалася на рівні 0,5г, що відповідає 0,55 мас. % композиції), і нижче представлений вплив кожної на цілісність алюмосилікатної плівки після сушіння (168 годин сушіння в шафі при 80°C):

Органічна рідина	ТК (°C)	Цілісність плівки
Гексаметилсилазан	110	Порошкоподібна, біла
Гексаметилдисилоксан (0.65мПа-с))	100	Порошкоподібна, біла
Силіконове масло (10мПа-с)	> 150	Прозора, непорошкоподібна
Силіконове масло (20мПа-с)	> 150	Прозора, непорошкоподібна
Силіконове масло (50мПа-с)	> 150	Прозора, непорошкоподібна
Силіконове масло (200мПа-с)	> 150	Прозора, непорошкоподібна
Силіконове масло (1000мПа-с)	> 150	Прозора, непорошкоподібна
Рідке парафінове масло	~ 300	Прозора, непорошкоподібна

Приклад 4 (Вплив вологості плівки на водостійкість)

Висушена плівка, отримана згідно з Прикладом 1, мала вологість 26 мас. %. Після того, як цю плівку замочували протягом 24 години, вона залишилася явно неушкодженою. Однак, коли термін замочування у воді був збільшений до 3, а потім до 7 днів, розчинність плівки пропорційно збільшувалася. Зменшення вологості плівки, наприклад, шляхом збільшення часу сушіння, мінімізував би її розчинність у воді. Однак, це - не варіант для плівки, отриманої згідно з Прикладом 1,

оскільки подовжене сушіння для мінімізації вмісту води приведе до слабкої та порошкоподібної плівки. Проте ця проблема відсутня для плівки, отриманої згідно з Прикладом 3 (тобто із вмістом силіконового масла), і тому плівка з силіконовим маслом згідно з Прикладом 3, у якому використовувалося силіконове масло з в'язкістю 50мПа-с, сушилася довше для одержання плівки з різними величинами вологості. Був перевірений вплив вологості плівки на її розчинність, і результати вказані нижче:

Результати щодо розчинності

Вологість плівки, мас. %	Кількість	днів замочування	
	1	3	7
26	5%	20%	47%
22	4%	15%	30%
17	3%	4%	5%

Ця таблиця чітко показує, що алюмосилікатна плівка, яка містить рідину, що не змішується з водою, наприклад, силіконове масло, та має вологість приблизно 17 мас. %, має значно більшу водостійкість.

Приклад 5 (Довгострокова водостійкість)

Алюмосилікатна плівка (з вологістю 17 мас. %), яка виготовлена згідно з Прикладом 4 і яку замочували водою протягом 7 днів має гарну водостійкість. Однак, коли цю плівку замочували більше 7 днів, наприклад, 10 і 25 днів, її водостій-

кість зменшується зі збільшенням строку замочування.

Для подальшого підвищення довгострокової водостійкості алюмосилікатної плівки був повторений Приклад 4, але з додаванням 1 граму оксиду цинку та суспендуванням його у суміші силіконового масла та силікату. Розчинність плівок, отриманих за Прикладами 4 і 5 (з вологістю 17 мас. %) була оцінена з використанням методики, зазначеної вище, при замочуванні плівки водою протягом 7, 10 і 25 днів. Були отримані такі результати:

Розчинність після замочування водою протягом 7, 10 і 25 днів

Зразок	7 днів	10 днів	25 днів
Приклад 4 (без оксиду цинку)	3%	10%	30%
Приклад 5 (з окисом цинку)	1%	1,3%	4%

Як видно із наведених результатів додавання невеликої кількості оксиду цинку на тривалий строк підсилює довготривалу водостійкість плівок, виготовлених з використанням водних композицій алюмосилікату, отриманих за методом золь-гель.

Приклад 6 (Виготовлення алюмосилікатної плівки методом золь-гель (відношення Si/Al - 8.5, з використанням потокового змішувача)

До розмішаних 1335 грамів розчину силікату натрію (17,1 мас. % Na_2O , 23,9 мас. % Si_2 , решта - вода) додали 11 грамів силіконового масла (в'язкість 20мПа-с при 25°C). Суміш силікату та силіконового масла і розчин алюмінату натрію (4,6 мас.

% Na_2O , 5,6 мас. % Al_2O_3) були одночасно закачані до потокового змішувача з великими зсувними зусиллями (із впускними отворами, адаптованими під в'язкість отриманого золю) зі швидкістю 253мл/хв. і 107мл/хв., відповідно. Був отриманий чистий алюмосилікатний золь, і зразок цього золю був оброблений та охарактеризований таким же чином, як у Прикладі 1.

Приклад 7

Виконувалися такі саме операції, як у Прикладі 6, але з додаванням до суміші силікату/силікону 22 грамів оксиду цинку.

Результати досліджень на розчинність для

зразків Прикладів 6 і 7, висушених до вологості 17

мас. % і замочених у воді на 7, 10 і 14 днів такі:

Розчинність після замочування водою протягом 7, 10 і 14 днів

Зразок	7 днів	10 днів	14 днів
Приклад 6 (без окису цинку)	2,7%	9,5%	13%
Приклад 7 (з окисом цинку)	1%	1,2%	2,2%

Приклад 8. Покриття кульок у псевдозрідженому шарі з подальшим формуванням

Первинні кульки пінополістиролу правильної форми з розміром 1,0-1,6мм були попередньо спінені з використанням пакетного передекспандера до щільності 20кг/м³, з тиском попереднього спінування 0,25 бар. Після попереднього спінування розмір кульки пінополістиролу склав 3-4мм, і її використали для нанесення суміші згідно з Прикладом 7. Ці кульки розміщують у псевдозрідженому шарі, де повітряний потік може їх піднімати. На початку повітряний потік слабкий і збільшується пропорційно кількості нанесеного покриття для того, щоб продовжити піднімати кульки, щільність яких збільшується зі збільшенням нанесеної на них суміші.

Кульки, що покриті сумішшю, збирають в проміжному бункері і потім переносять в закриту прес-форму розміром 1х1х0,1м. Ця прес-форма має центральні отвори, які виконані через однакові інтервали та через які до суміші вільних кульок, покритих сумішшю, може подаватися пара.

При нагріванні парою суміш стає слабов'язкою, за умови, що вміст твердих речовин складає між 75 та 85 мас. % і що спінування кульок пінополістиролу забезпечило заповнення відкритих просторів між окремими кульками в результаті їхнього подальшого спінування.

У поперечному розрізі була отримана стільникова структура, де суміш деформувалася і сформувала безперервну сітку. Кульки пінополістиролу є просто несучим елементом для суміші.

Щільність одержуваних листів була 80 і 150кг/м³. Після проведення випробувань у воді при 20°C протягом 2 тижнів ці листи зберегли свою структурну цілісність. Втрати ваги, виміряні після сушіння листів, склали <5 мас. %. На диво винахідників, ці зразки пройшли тест згідно з німецьким промисловим стандартом (DIN 4102 B2), що звичайно можливо тільки з вогнезахисним пінополістиролом.

Приклад 9. Покриття 50% переробленого пінополістиролу, 50% передспіненого пінополістиролу в псевдозрідженому шарі з подальшим відливанням форми

В іншому варіанті винаходу суміш згідно з Прикладом 7 була розприскана на передспінений пінополістирол і рецикловий пінополістирол, отриманий з відходів упаковки, розмеленої до розміру 4-5мм, у відношенні 50/50 пінополісти-

рол/рецикловий пінополістирол. Ця суміш була розміщена в псевдозрідженому шарі, де повітряний потік може бути відрегульований так, щоб піднімати ці кульки. Спочатку цей повітряний потік слабкий, але потім він збільшується пропорційно нанесенню покриття для того, щоб продовжувати піднімати кульки, щільність яких збільшується зі збільшенням кількості суміші, розпиленої на суміш 50/50.

Кульки, покриті сумішшю, збирають в проміжному бункері і після цього переносять до закритої прес-форми розміром 1х1х0,1м. Ця прес-форма має центральні отвори на однакових інтервалах, через які може подаватися пара на суміш 50/50 пінополістиролу/рециклового пінополістиролу, яка покрита сумішшю.

Властивості отриманого таким чином продукту ідентичні результатам Прикладу 8.

Приклад 10. Покриття пінополістиролу марки Arcel в псевдозрідженому шарі з подальшим відливанням форми

В іншому варіанті винаходу суміш згідно з Прикладом 7 була розприскана на кульки Arcel (торговельна марка фірми Nova Chemical, полімерна суміш полістиролу та поліетилену).

Кульки Arcel, що покриті у псевдозрідженому шарі сумішшю, збирають в проміжному бункері та після цього переносять в закриту прес-форму з розмірами 1х1х0,1м.

Властивості продукту, отриманого таким чином, ідентичні результатам Прикладу 8.

Приклад 11. Покриття пінних кульок з поліпропілену у псевдозрідженому шарі з подальшим відливанням форми

В іншому варіанті винаходу суміш за Прикладом 7 була розприскана на кульки поліпропілену. Кульки поліпропілену, є полімерним спіненням поліпропіленом, наприклад, який продають під назвою Neorolene виробництва компанії BASF. Кульки поліпропілену використовувалися із щільністю 40г/м³ і розміром 5-7мм. Ця суміш була поміщена в псевдозріджений шар, де повітряний потік може піднімати кульки.

Кульки поліпропілену, які покриті сумішшю за Прикладом 7, збирають в проміжному бункері та після цього переносять в закриту прес-форму 1х1х0,1м.

Властивості продукту, отриманого таким чином, ідентичні результатам Прикладу 8.

