

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201990066 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.05.31

(51) Int. Cl. C08J 9/12 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2017.07.11

(54) БАРЬЕРНЫЕ СЛОИ

(31) 00936/16

(32) 2016.07.20

(33) CH

(86) PCT/EP2017/067413

(87) WO 2018/015215 2018.01.25

(71) Заявитель:
БРУГГ РОР АГ ХОЛДИНГ (CH)

(72) Изобретатель:
Кресс Юрген, Дамбови Кристиан (CH)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение касается применения специальных полимерных слоев в качестве барьеров, в частности в качестве барьерных слоев в слоистых материалах. Подходящими полимерами полимерного слоя являются сополимеры этилена и винилового спирта или этилена и монооксида углерода либо этилена, монооксида углерода и пропилена. Эти барьерные слои демонстрируют селективный барьерный эффект по отношению к различным газам, причём барьерный эффект в отношении гидрофторолефинов (HFO) является особенно выраженным. Благодаря этим свойствам такие барьерные слои могут положительно влиять на теплоизоляционные свойства, например, в термически изолированных трубах.

A1

201990066

201990066

A1

БАРЬЕРНЫЕ СЛОИ

Изобретение относится к применению специальных полимеров в качестве барьерных слоёв, в частности, в качестве барьерных слоёв в слоистых материалах. Эти барьерные слои демонстрируют селективный барьерный эффект в отношении различных газов, причём барьерный эффект в отношении гидрофторолефинов (HFO) особенно благоприятен. Благодаря этому эффекту такие барьерные слои могут положительно влиять на теплоизоляционные свойства, например, в теплоизолированных трубах.

Известными материалами для теплоизоляции являются пенопласты. Пенопласты находят многочисленные применения, в частности, в тепловой изоляции и, следовательно, являются важными компонентами в многочисленных применениях. Изоляционные свойства пенопластов зависят от многих параметров, в том числе от состава заполняющего ячейки газа.

Известным классом пенопластов являются пенополиуретаны (PU); последние образуются из полиола и изоцианата. Для их получения в большинстве случаев добавляют ещё физический вспенивающий агент, который обычно вводится при перемешивании в полиольный компонент, и последний смешивается затем с изоцианатом в смесительной головке высокого давления непосредственно перед дозированием двухкомпонентной смеси (2K). Этот физический вспенивающий агент является первым компонентом заполняющих ячейки газов пенополиуретанов (PU). В полиольном компоненте обычно присутствует некоторое количество воды, типичный диапазон содержания которой составляет от 0,5 до 1,5 мас.%. Эта вода приводит к следующим реакциям: а) реакция с изоцианатом с образованием карбаминовой кислоты, которая является нестойкой и сразу же разлагается при отщеплении диоксида углерода до соответствующего амина; б) реакция образовавшегося таким путём амина с другой молекулой изоцианата с образованием соответствующего карбамида (мочевины).

Эта реакция ведёт к образованию других заполняющих ячейки газов пенополиуретана (PU) и поддерживает, тем самым, процесс вспенивания. Образующаяся мочевина крайне выгодна для термической стабильности образующейся пены. Подробности этого описаны Oertel et al. в (Polyurethane, Hrsg. Günter Oertel, 3. Auflage 1993, Hanser Verlag, S.13; S.94).

Гидрофторолефины (HFO) являются известным классом соединений, которые, в противоположность фторхлоруглеводородам (HFC), известны своим незначительным потенциалом глобального потепления (GWP). Поскольку HFO являются к тому же негорючими, они используются в качестве вспенивающего агента, как упоминается,

например, в WO2016/094762. НФО положительно влияют на изоляционные свойства пенопластов.

Полимерные материалы в целом демонстрирующих определённую проницаемость для проникающих веществ всех видов (газообразных или жидких). Однако полимеры заметно различаются по количеству, в котором определённое проникающее вещество мигрирует через данный материал в единицу времени. Применение полимерных материалов в качестве барьерных слоёв для содержащихся в воздухе газов, в частности, азота (N_2), кислорода (O_2), диоксида углерода (CO_2), и для воды (H_2O) само по себе известно. Так, в EP1355103 описан барьер на основе EVOH (сополимер этилена и винилового спирта) или PVDC (поливинилиденхлорид), который снижает диффузию газов CO_2 , N_2 , O_2 , но одновременно демонстрирует водопроницаемость. EP2340929 раскрывает EVOH-слой в качестве барьера против O_2 и CO_2 . WO92/13716 описывает EVOH-слои в качестве барьеров против фторхлоруглеводородов (HFC). Как упоминалось выше, HFC обладаю, в принципе, различными свойствами по сравнению с НФО.

На этом фоне представляется желательным обеспечить пенопласты с улучшенными изоляционными свойствами.

Кроме того, представляется желательным предложить материалы с барьерными свойствами, в частности, с селективными барьерными свойствами.

Вышеуказанные задачи решаются в соответствии с независимыми пунктами формулы изобретения. Зависимые пункты представляют предпочтительные варианты осуществления изобретения. Другие предпочтительные варианты осуществления изобретения станут очевидными из описания и фигур. В контексте настоящего изобретения приведенные общие, предпочтительные и особенно предпочтительные варианты осуществления изобретения, диапазоны и т.п. могут произвольно комбинироваться друг с другом. Равным образом, отдельные термины, варианты осуществления и т.п. могут быть исключены или могут быть неактуальны.

Настоящее изобретение подробно описано ниже. Понятно, что различные показанные и описанные ниже варианты осуществления изобретения, преимущества и диапазоны могут произвольно комбинироваться друг с другом. Кроме того, в зависимости от варианта осуществления отдельные термины, преимущества и диапазоны не могут быть применены. Помимо этого, термин “содержащий” имеет значения “включающий” и “состоящий из”.

Используемые в настоящем изобретении термины употребляются в общепринятом смысле, известном специалисту в данной области техники. Если из контекста не следует иное значение, то следующие термины имеют в этом случае приведенные здесь значение/

определения.

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется фигурами; наряду с нижеследующим описанием, другие варианты осуществления изобретения станут очевидными из этих фигур.

Фиг. 1 схематично показывает строение слоистого материала (10) по изобретению на пенопластовой изоляции (20) в поперечном сечении. При этом (22) обозначает полимер изоляции (20), а (21) – НФО-содержащий заполняющий ячейки газ изоляции (20). Показаны различные варианты воплощения барьера (1):

- (a) в виде самонесущего структурного элемента (1);
- (b) в виде слоистого материала (10) с расположенным снаружи барьером (1), усилителем адгезии (2) и термопластом (3);
- (c) в виде слоистого материала (10) с расположенным внутри барьером (1), усилителем адгезии (2, 2') и термопластом (3, 3').

Таким образом, изобретение относится к применению полимерного слоя в качестве барьера (1) для газов, при этом полимер полимерного слоя содержит сополимер этилена и винилового спирта либо сополимер этилена и монооксида углерода, либо сополимер этилена, монооксида углерода и пропилена, и при этом указанный газ выбран из группы гидрофторолефинов.

Обнаружено, что гидрофторолефины (НФО), в частности, в качестве заполняющего ячейки газа (21) пенопласта (22) очень хорошо удерживаются указанным полимерным слоем (1). Благодаря этому, например, потери этих заполняющих ячейки газов пенопласте могут минимизироваться с течением времени, тогда как теплоизоляционный эффект этого пенопласта сохраняется в течение длительного периода времени.

Обнаружено также, что описанный здесь полимерный слой (1) демонстрирует относительно высокую проницаемость в отношении диоксида углерода. Так, количество диоксида углерода, который, например, образуется при образовании пенополиуретана (PU), может со временем диффундировать из полимерного слоя (1).

Кроме того, установлено, что способ получения и описанное здесь применение просты и экономичны в реализации и могут легко интегрироваться в непрерывный процесс.

Указанное применение и его отдельные особенности будут раскрыты ниже.

Барьер (1): диффузионные барьеры известны во многих областях техники, например, в области труб трубопроводов/трубных систем.

Согласно изобретению барьер (1) сформирован в виде слоя. Согласно изобретению барьер может быть в виде одного слоя или нескольких разделённых друг с другом слоёв.

Значения проницаемости полимерных материалов варьируются в очень широких пределах – разброс значений превышает 10^5 . Критерии наличия барьерного эффекта разные для различных пермеентов (проникающих веществ).

Измеренные значения для O_2 , N_2 и CO_2 (определение проводится по ISO 15105-1) обычно выражаются в единицах $[cm^3/m^2 \cdot сутки \cdot бар]$. При значениях ниже 20 говорят о хорошем барьерном эффекте: полимер считается непроницаемым. При значениях выше 100 – барьерный эффект больше не проявляется: полимер считается проницаемым. При значениях в указанных пределах полимер рассматривается как частично проницаемый.

Измеренные значения для HFO (определение проводится по ISO 15105-1:2007-10), циклопентана (Cp) (определение проводится по ISO 15105-2:2003-02) и воды (определение проводится по ISO 15105-3:2003-01) обычно выражаются в единицах измерения $[мл/м^2 \cdot сутки]$. При значениях ниже 3 говорят о хорошем барьерном эффекте: полимер считается непроницаемым. При значениях выше 20 – барьерный эффект больше не проявляется: полимер считается проницаемым. При значениях в указанных пределах полимер рассматривается как частично проницаемый.

Изобретение относится также к применению полимерного слоя в качестве селективного барьера (1) для газов, при этом полимер полимерного слоя содержит сополимер этилена и винилового спирта либо сополимер этилена и монооксида углерода, либо сополимер этилена, монооксида углерода и пропилена, как описано здесь, и при этом указанный барьер предпочтительно является

- непроницаемым для газов из группы HFO;
 - проницаемым для воды и водяного пара;
 - частично проницаемым для диоксида углерода;
 - непроницаемым для газов из окружающей среды, в частности, азота, кислорода и воздуха; или
- при этом указанный барьер предпочтительно является
- непроницаемым для газов из группы HFO;
 - частично проницаемым для воды и водяного пара;
 - непроницаемым для диоксида углерода;
 - непроницаемым для газов из окружающей среды, в частности, азота, кислорода и воздуха.

Установлено, что описанные здесь барьеры (1) очень хорошо удовлетворяют этим требованиям.

Предпочтительно полимерный слой (1) демонстрирует следующие коэффициенты диффузии:

- HFO - менее 3 мл/м²·сутки
- H₂O (газ) - более 3 мл/м²·сутки
- CO₂ - более 20 см³/м²·сутки·бар
- O₂ - менее 20 см³/м²·сутки·бар
- N₂ - менее 20 см³/м²·сутки·бар.

Эти показатели могут быть достигнуты, в частности, за счёт подбора полимеров и/или толщины слоя. Такие показатели признаны предпочтительными для многочисленных областей применения, в частности, в тепловой изоляции, например, труб трубопроводов.

Барьерный эффект против HFO: гидрофторолефины (HFO) из-за их незначительной теплопроводности являются предпочтительными заполняющими ячейки газами теплоизоляции. Соответственно выгодно и их удерживание в изоляционном материале. Описанный здесь слой позволяет уменьшить диффузию HFO через слой (1). Это свойство крайне важно, например, для того чтобы гарантировать изоляционную способность труб трубопровода/трубной системы в течение длительного времени.

Барьерный эффект против водяного пара: барьер не должен слишком сильно препятствовать диффузии водяного пара, поскольку в противном случае существует опасность его накопления в изоляции и, следовательно, ухудшения теплопроводности. Кроме того, накопление влаги в изоляции влечёт за собой опасность ее повреждения. Кроме того, в предпочтительном варианте осуществления изобретения описанный здесь слой содействует диффузии воды из теплоизоляции. Это свойство крайне важно, в частности, для труб трубопроводов/трубных систем, в которых внутренняя труба изготовлена из пластика. Если по трубам трубопроводам/трубным системам такого рода транспортируется водная среда, то вода из среды может попасть через трубопровод в изоляцию и ухудшить, тем самым, изоляционную способность и повредить пенопластовую изоляцию.

Барьерный эффект против диоксида углерода: описанный здесь слой в одном предпочтительном варианте осуществления обеспечивает придание определённой проницаемости для CO₂. Особенно подходящее значение CO₂-проницаемости составляет в диапазоне от 0,5 до 100 см³/м²·сутки·бар.

Барьерный эффект против кислорода: O₂ может приводить к окислительному повреждению изоляционного материала, в частности, при таких высоких температурах, какие поддерживаются в трубах с пластиковой оболочкой (KMR). Поэтому заполняющие ячейки газы не должны содержать O₂ и его диффузию в изоляцию следует предотвращать.

Барьерный эффект против азота: от N₂ прежде всего не следует ожидать никакого

вредного воздействия на пенополиуретан, но теплопроводность N_2 (26 мВт/м·К) в сравнении с другими заполняющими ячейки газами в ячейках заметно выше. Вследствие этого при наличии N_2 в пенополиуретане теплопроводность последнего также увеличится, что нежелательно.

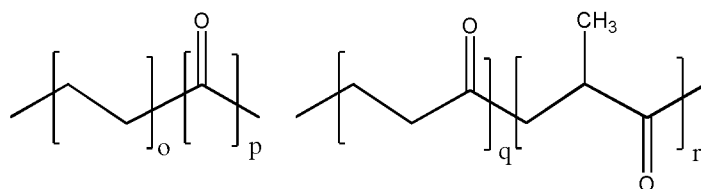
Барьерный слой можно соответствующим образом подогнать под желаемый профиль требований. Если преследуется цель реализовать получение пеноматериала с максимально низкой теплопроводностью и поддержание этой незначительной теплопроводности в течение длительного периода времени, то для её достижения требуется предотвратить диффузию газов (кислорода и азота) в пенополиуретан, обеспечить диффузию CO_2 из пенополиуретана, предотвратить диффузию HFO из пенополиуретана. Чем лучше это удастся, тем лучше будут свойства пенополиуретана.

Комбинирование заполняющих ячейки газов (21) из группы HFO с барьерными слоями (1) согласно описанным здесь формулам (II), (III), (IV) приводит к особенно хорошим, сверхаддитивным изоляционным свойствам теплоизолированных труб трубопроводов. Подобное позитивное взаимодействие указанных компонентов является поразительным. Не желая быть связанными с теорией, этот сверхаддитивный эффект можно объяснить барьерными свойствами материалов формул (II), (III), (IV).

Полимер: как уже указывалось выше, барьер содержит сополимер этилена и монооксида углерода (так называемые поликетоны) или этилена и винилового спирта (так называемые этилвиниловые спирты).

Поликетоны (РК): в предпочтительном варианте осуществления барьер содержит полимер, который содержит поликетоны или состоит из поликетонов. Соответственно полимерный слой содержит поликетоны и смеси поликетонов. Поликетоны сами по себе являются известными материалами и характеризуются кетогруппой ($C=O$) в полимерной цепи.

В этом варианте осуществления полимер предпочтительно содержит от 50 до 100 мас.%, предпочтительно – от 80 до 100 мас.%, структурных звеньев формулы (II) или (III)



(II) (III),

где:

o обозначает 1 или 2, предпочтительно 1;

p обозначает 1 или 2, предпочтительно 1;

q обозначает от 1 до 20 и

г обозначает от 1 до 20.

В одном варианте осуществления изобретения полимер содержит от 90 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (II), в которой o и p обозначают 1.

В одном варианте осуществления полимер содержит от 90 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (III), в которой q и г независимо друг от друга обозначают от 1 до 20.

В одном варианте осуществления полимер формулы (II) имеет молекулярную массу (M_w) более 20000, в частности, от 50000 до 500000. В одном варианте осуществления полимер формулы (III) имеет молекулярную массу (M_w) более 20000, в частности, от 50000 до 500000.

В одном варианте осуществления полимер формулы (II) или формулы (III) имеет температуру плавления выше 200°C (измеренную DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия), 10 K/мин согласно ISO 11357-1/3).

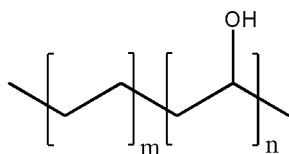
В одном варианте осуществления полимер формулы (II) или формулы (III) имеет низкое водопоглощение – предпочтительно менее 3 %, измеренное согласно DIN EN ISO 62:2008-05 (насыщение водой при 23°C).

Поликетоны получают каталитической обменной реакцией монооксида углерода с соответствующими алкенами, такими как пропен и/или этен. Такие поликетоны называют также алифатическими поликетонами. Эти полимеры коммерчески доступны, например, в виде поликетонowego сополимера (формула II) или поликетонowego терполимера (формула III) от фирмы Hyosung. Кроме того, такие поликетоны коммерчески доступны под торговой маркой Akrotek® PK.

Поликетоны (PK) (II, III) демонстрируют худшие барьерные свойства против O_2 и N_2 , а также худший барьерный эффект против H_2O и CO_2 по сравнению с EVOH (IV). Соответственно, тот или иной барьерный материал может быть выгодным в зависимости от его планируемого применения. Например, в случае использования пластиковых внутренних труб, целесообразно обеспечить миграцию влаги во избежание её накопления в пенополиуретане. Если же использовать внутренние трубы из металла, то эффект миграции транспортируемой нагретой воды в пеноматериал не будет наблюдаться. В этом случае важнее поддерживать низкую, насколько это возможно, теплопроводность пеноматериала в течение длительного периода времени, потому что традиционно использовавшиеся в прошлом KMR-трубы используются в классической схеме централизованного теплоснабжения, где приходится транспортировать огромные количества энергии и при этом поддерживать по возможности незначительные потери.

Этилвиниловые спирты (EVOH): в другом предпочтительном варианте осуществления барьер содержит полимер, который содержит этилвиниловый спирт или состоит из этилвинилового спирта.

В этом варианте показано, что полимер содержит от 50 до 100 мас.%, предпочтительно – от 80 до 100 мас.%, структурных звеньев формулы (IV)



(IV),

где: m обозначает от 1 до 10,

n обозначает от 2 до 20.

Подходящие EVOH представляют собой, в частности, статистические сополимеры, в которых отношение m/n составляет от 30/100 до 50/100.

Подходящие EVOH имеют, в частности, молекулярную массу (M_w) более 20000, в частности, от 50000 до 500000.

EVOH являются коммерчески доступными, например, как EVAL серии FP или серии EP от фирмы Kureha. Они отличаются хорошей перерабатываемостью, в частности, их можно довольно легко переработать соэкструзией вместе с традиционно используемым в качестве оболочки полиэтиленом (PE), поскольку их температуры плавления и вязкость расплавов находятся в сходных диапазонах.

EVOH (IV) демонстрируют лучшие барьерные свойства против O_2 и N_2 , но также и лучший барьерный эффект против H_2O и CO_2 , в сравнении с РК (II, III). Соответственно эти материалы особенно пригодны для применения в тех случаях, в которых мало выделяется H_2O и/или CO_2 . Рассуждения, относящиеся к РК, соответственно верны и для данного случая.

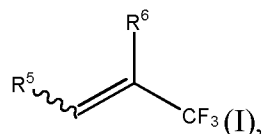
Газ: как упоминалось выше, газ выбран из группы гидрофторолефинов (HFO). Этот газ может быть, например, заполняющим ячейки газом (21) пенопласта, в частности, пенопластовой изоляции (20). Этот газ может состоять из HFO или содержать HFO. Типичными прочими компонентами газа являются, в частности, (цикло)алканы, CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O .

Гидрофторолефины: HFO известны и коммерчески доступны или могут быть получены известными методами. Термин охватывает как соединения, которые включают только углерод, водород и фтор, так и такие соединения, которые дополнительно содержат хлор (и обозначаются как HFCO (гидрофторхлоролефины)) и по меньшей мере одну ненасыщенную связь в молекуле. HFO могут представлять собой смесь различных

компонентов или один чистый компонент. Кроме того, НФО могут представлять собой смеси изомеров, в частности, Е-/Z-изомеров или изомерно чистые соединения.

В рамках настоящего изобретения особенно подходящие НФО имеют температуру кипения выше 0°C.

В рамках настоящего изобретения особенно подходящие НФО выбраны из группы, содержащей соединения формулы (I)



где: R⁵ обозначает H, F, Cl, CF₃, предпочтительно – Cl, CF₃, и

R⁶ обозначает H, F, Cl, CF₃, предпочтительно – H.

Особенно подходящими НФО являются 1233zd (например, Solstice LBA, фирма Honeywell) и 1336mzz (например, Formacel 1100, фирма DuPont).

Неожиданно было обнаружено, что теплоизолированные трубы трубопроводов демонстрируют улучшенный изолирующий эффект, если заполняющие ячейки газы (21) изоляции (20) содержат по меньшей мере 10 об.%, предпочтительно – по меньшей мере 30 об.%, особенно предпочтительно – по меньшей мере 50 об.% НФО, и эта изоляция покрыта барьером (1), как описано здесь.

(Цикло)алканы: циклоалканы известны как заполняющие ячейки газы изоляции в теплоизолированных трубах. Указанные алканы или циклоалканы предпочтительно выбраны из группы, включающей пропан, бутан, пентан, циклопентан, гексан, циклогексан. За счёт комбинирования (цикло)алкана с НФО можно осуществлять тонкое регулирование свойств продукта и/или усовершенствовать его получение, и/или сократить расходы при допустимых потерях качества. Указанные (цикло)алканы могут представлять собой изомерно чистые соединения или смеси изомеров; алифатические алканы могут представлять собой изомерно чистые соединения или смеси изомеров. Особенно подходящим (цикло)алканом является циклопентан (Cp).

Диоксид углерода (CO₂): диоксид углерода известен как заполняющий ячейки газ изоляции в теплоизолированных трубах; он может образоваться как побочный продукт производства либо может добавляться в определённом количестве. Содержание CO₂ в заполняющем ячейки газе в типичных случаях составляет менее 50 об.%.

Азот (N₂), кислород (O₂): обусловленные производством компоненты могут попадать в заполняющий ячейки газ из атмосферы/окружающего воздуха. В основном это N₂ и/или O₂ либо воздух. Их содержание в заполняющем ячейки газе в процессе производства обычно составляет менее 5 об.%.

Вода (H_2O): вода может присутствовать в виде газа, но также в виде жидкости. В типичных случаях H_2O попадает в заполняющий ячейки газ изоляции в результате конденсации из окружающей среды или путём проникания из ключевого элемента среды.

Поэтому в одном варианте осуществления изобретение относится к применению, как описано здесь, при этом заполняющий ячейки газ (21) представляет собой смесь, содержащую от 10 до 100 об.% HFO, от 0 до 50 об.% (цикло)алкана и от 0 до 50 об.% CO_2 .

Пенопласт: как упоминалось выше, газ может представлять собой заполняющий ячейки газ (21) пенопласта, в частности, пенопластовой изоляции (20).

Такие пенопласты известны сами по себе; особенно подходящими являются пенопласты, которые соответствуют стандартам DIN EN 253:2015-12 (в частности, для KMR), EN15632-1:2009/A1:2014, EN15632-2:2010/A1:2014 и EN15632-3:2010/A1:2014 (в частности, для PMR). Термин охватывает твёрдые и мягкие пеноматериалы. Пенопласты могут быть закрытоячеистыми или открытоячеистыми, предпочтительно – закрытоячеистыми, в частности, как указано, например, в стандарте DIN EN 253:2015-12. Такие пенопласты предпочтительно выбраны из группы полиуретана (PU), полиизоцианурата (PIR), термопластичного полиэфира (в частности, PET (полиэтилентерефталат)), термопластичных полиолефинов (в частности, PE (полиэтилен) и PP (полипропилен)).

Поэтому изобретение относится к применению полимерного слоя в качестве барьера (1) для газов, как описано здесь, при этом газ представляет собой заполняющий ячейки газ пенопласта,

отличающемся тем, что указанный пенопласт (полимер (22) и заполняющий ячейки газ (21) отвечают следующим критериям:

- PU, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Cp;
- PU, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;
- PIR, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Cp;
- PIR, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;
- PET, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Cp;
- PET, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;
- PE, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.%; и/или
- PE, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp.

В одном варианте осуществления изобретения указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга до 100 об.%. В другом варианте эти газы составляют вместе с CO_2 и воздухом 100 %.

Кроме того, изобретение относится к применению, как описано здесь, при этом

указанный полимерный слой (1) представляет собой самонесущий структурный элемент. Поэтому полимерный слой (1) может присутствовать в виде плёнки или формованного изделия.

Помимо этого, изобретение относится к применению, как описано здесь, при этом указанный полимерный слой (1) является частью слоистого материала (10). Такие слоистые материалы известны сами по себе. Для обсуждаемого здесь применения указанный слоистый материал (10) имеет следующую структуру слоев: термопластичный полимер (3), необязательный усилитель адгезии (2), полимерный слой в качестве барьера (1), как описано здесь, необязательный усилитель адгезии (2'), необязательный термопластичный полимер (3'). Компоненты (2) и (3) являются коммерчески доступными продуктами, известными специалисту.

Термопластичный полимер (3): можно воспользоваться широким выбором термопластов; в типичных случаях они демонстрируют более незначительный барьерный эффект, чем слой (1). Предпочтительно используются термопластичные полимеры (3, 3'), выбранные из группы, содержащей коммерческие типы PE, такие как PE высокой плотности (HDPE), PE низкой плотности (LDPE), линейные PE низкой плотности (LLDPE).

Усилитель адгезии (2,2'): можно воспользоваться широким выбором усилителей адгезии; в типичных случаях они обладают более незначительным барьерным эффектом, чем слой (1). Усилители адгезии (2, 2') предпочтительно выбираются из группы привитых сополимеризатов полиэтилена (PE) и по меньшей мере одного другого компонента, например, ангидрида малеиновой кислоты. Такие вещества коммерчески доступны, например, под марками Amplify™ от фирмы Dow или Admer™ от фирмы Mitsui.

Толщина отдельных вышеназванных слоёв может варьироваться в широких пределах и зависит, среди прочего, от желаемого барьерного эффекта в отношении отдельных проникающих веществ (пермеентов), затем от материала и, наконец, от производственных факторов и затрат. Следующие значения признаны наиболее подходящими: толщина полимерного слоя (1) предпочтительно составляет от 0,01 до 1 мм, предпочтительно – от 0,03 до 0,5 мм, особенно предпочтительно – от 0,05 до 0,3 мм. Толщина слоя усилителя адгезии (2, 2') предпочтительно составляет от 0,01 до 1 мм, предпочтительно – от 0,05 до 0,5 мм, особенно предпочтительно – от 0,1 до 0,3 мм. Толщина слоя термопластичного полимера (3, 3') предпочтительно составляет от 0,01 до 1 мм, предпочтительно – от 0,05 до 0,5 мм, особенно предпочтительно – от 0,1 до 0,3 мм.

Изобретение относится, помимо этого, к применению полимерного слоя в качестве барьера (1) или слоистого материала (10) для газов, как описано здесь, в многочисленных

технологических областях. Применение согласно изобретению не ограничивается только отдельной областью применения, оно может осуществляться во многих областях, где полезен или нужен барьерный эффект в отношении HFO.

Соответственно изобретение относится к применению полимерного слоя (1), как описано здесь, или слоистого материала (10), как описано здесь:

- в качестве барьерного материала для теплоизоляции, в частности, холодильных аппаратов, систем труб в сетях локального (местного) и централизованного теплоснабжения, систем труб для охлаждения зданий, систем труб для транспортирования охлаждённых сред, систем труб для промышленного применения, систем труб для транспортировки газов, жидкостей или твёрдых веществ; и/или
- в качестве барьерного материала для упаковок, в частности, для фармацевтических препаратов, пищевых продуктов, электронных компонентов; и/или
- в качестве барьерного материала для контейнеров, танков.

Тепловая изоляция: термин охватывает, в частности, системы теплоизолированных труб из группы систем труб с пластиковой внутренней трубой (PMR) и систем труб в пластиковой оболочке (KMR). Последние находят применение для транспортировки нагретых или охлаждённых сред, в частности, воды или водных растворов. Но благодаря этому возможно также транспортирование других веществ и химикалий.

Изобретение подробнее разъясняется нижеследующими, не ограничивающими его объёма, примерами.

В пенопласте из класса пенополиуретана к концу процесса изготовления присутствуют многочисленные заполняющие ячейки газы. Обобщённые данные по возможным заполняющим ячейки газам и наиболее важные свойства этих газов показаны в таблице. Данные по показанным в качестве примеров типам пенопластов базируются на показателях свежеприготовленных пен в неизменённом состоянии.

заполняющий ячейки газ	Теплопроводность	Содержание в пенопласте 1 типа	Содержание в пенопласте 2 типа
	[мВт/м·К]	[об. %]	[об. %]
N ₂	26,0	1-2	1-2
O ₂	26,3	1-2	1-2
CO ₂	16,8	58	32
Ср	11,5	38	0
HFO 1233zd	10,0	0	65

Пример 1. Диффузия через полимерные плёнки

Диффузию O₂, N₂, CO₂, HFO 1233zd, Ср и H₂O через различные полимерные плёнки определяли экспериментальным путём. При этом действовали, как описано в указанных стандартах. Результаты обобщены в таблице.

Проникающее вещество	O ₂	N ₂	CO ₂	HFO 1233zd	Ср	H ₂ O
Единица измерения	[см ³ /м ² ·сутки·бар]			[мл/м ² ·сутки]		
Метод	ISO15105-1			ISO15105-1	ISO15105-2	ISO15106-3
Температура	23°C			23°C	23°C	23°C
Относительная влажность воздуха (о.в.)	0% (о.в.)			-	-	85% (о.в.)
	Экспериментальные данные					
LDPE	7600	2343	31106	69950	12150	4,00
PK	9,90	3,30	60,3	2,45	< 0,002	12,4
PAN	4,05	0,48	12,9	< 0,07	< 0,002	11,7
EVON	0,25	0,07	0,9	< 0,02	< 0,002	0,5

Ср = циклопентан; PK = алифатический поликетон; EVON = сополимер этилена и винилового спирта; PAN = полиакрилонитрил; LDPE = полиэтилен низкой плотности.

EVON согласно вышеприведенному определению является хорошим барьером для всех рассматриваемых здесь проникающих веществ (пермеентов). LDPE практически не демонстрирует барьерного эффекта, лишь в случае воды можно говорить о его частичном барьерном действии. Алифатический PK и PAN обладают хорошим барьерным эффектом против O₂, N₂, HFO и Ср и частичным барьерным действием против CO₂ и H₂O.

PAN не пригоден для практического применения из-за трудностей с его переработкой, хрупкости и плохой коммерческой доступности. EVON и PK легко перерабатываются и коммерчески доступны.

Пример 2. Измерение заполняющих ячейки газов пенопластов после выдерживания в различных условиях окружающей среды

Полотна плёнки шириной 20–30 см сваривали в форме пакетов объёмом около 8 литров. Эти пакеты заполняли полиуретановой пеной, которая содержала циклопентан в качестве вспенивающего агента. По окончании процесса вспенивания пакеты заваривали по верхнему концу.

Затем вскрывали каждый из пакетов и определяли состав заполняющих ячейки газов (сутки 0). Другие образцы помещали в две климатические камеры, в одной из которых поддерживались температура 70°C и относительная влажность (о.в.) 10%; в другой камере поддерживались температура 70°C и относительная влажность (о.в.) воздуха 90%.

Показатели для отдельных газов в объёмных % сведены в таблицу.

Чётко видна сильно выраженная зависимость барьерного эффекта материалов EVON и PAN от влажности окружающей среды.

В случае НФО и Ср по результатам примера 1 ожидался сопоставимый результат. Таким образом, в качестве барьерных слоёв для этих газов целесообразно использовать EVOH и РК.

Относительная влажность воздуха	O2		N2		CO2		Cp		Суток
	10%	90%	10%	90%	10%	90%	10%	90%	
LDPE (полиэтилен низкой плотности)	1,1	1,1	3,2	3,2	45,0	45,0	50,7	50,7	0
	21,4	14,6	16,0	15,5	2,7	1,3	59,9	68,6	128
	20,9	15,8	40,3	28,2	0,6	7,5	38,3	48,5	190
РК (поликетон)	0,5	0,5	1,8	1,8	54,7	54,7	43,0	43,0	0
	4,9	0,9	5,2	9,0	28,2	4,6	61,7	77,4	128
	14,3	16,5	22,0	21,5	9,5	1,6	54,3	60,4	190
PAN (полиакрилонитрил)	0,7	0,7	2,5	2,5	55,2	55,2	41,7	41,7	0
	1,5	10,1	2,3	12,0	60,6	6,5	45,6	71,4	128
	4,3	16,1	10,3	21,4	51,8	2,4	33,7	6,0	190
EVOH (сополимер этилена и винилового спирта)	1,0	1,0	3,3	3,3	44,7	44,7	51,0	51,0	0
	1,1	10,9	2,9	11,4	64,6	2,8	31,4	74,9	128
	3,2	16,7	9,1	26,6	56,9	0,9	30,8	55,8	190

Хотя в настоящей заявке описаны предпочтительные варианты осуществления изобретения, следует заметить, что изобретение не ограничивается этими вариантами и может быть выполнено по-другому в пределах объёма следующих притязаний.

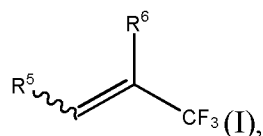
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение полимерного слоя в качестве барьерного материала (1) для газов, при этом

толщина полимерного слоя составляет от 0,03 до 0,5 мм;

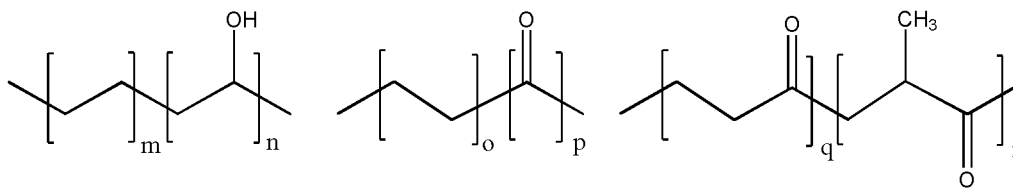
полимер полимерного слоя содержит сополимер этилена и винилового спирта или сополимер этилена и монооксида углерода, или сополимер этилена, монооксида углерода и пропилена;

отличающееся тем, что указанный газ выбран из группы гидрофторолефинов с температурой кипения выше 0°C, включающей соединения формулы (I)



где R⁵ и R⁶ независимо друг от друга обозначают H, F, Cl, CF₃.

2. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный полимер содержит от 50 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (II) или (III), или (IV)



(IV) (II) (III),

где: m обозначает от 1 до 10,

n обозначает от 2 до 20, при этом m/n от 30/100 до 50/100,

o обозначает 1 или 2,

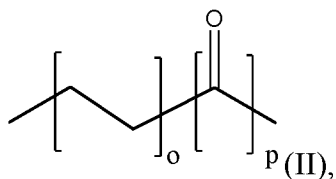
p обозначает 1 или 2,

q обозначает от 1 до 20 и

r обозначает от 1 до 20.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный полимер содержит либо

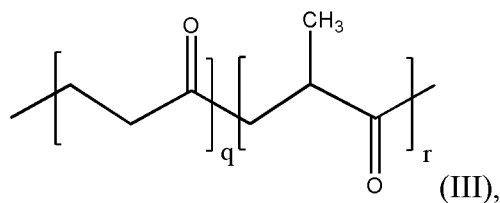
от 90 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (II)



где o и p обозначают 1 и где полимер предпочтительно имеет молекулярную массу (Mw) более 20 000;

либо

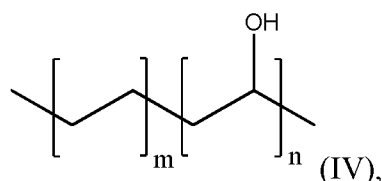
от 90 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (III)



где q и r независимо друг от друга обозначают от 1 до 20 и где полимер предпочтительно имеет молекулярную массу (Mw) более 20000;

либо

от 90 до 100 мас.% структурных звеньев формулы (IV)



где m обозначает от 1 до 10, n обозначает от 2 до 20, где отношение m/n составляет от 3/10 до 5/10 и где полимер предпочтительно имеет молекулярную массу более 20000.

4. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный гидрофторолефин (HFO) выбран из группы 1233zd и 1336mzz.

5. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный HFO выбран из группы, включающей гидрофторолефины, указанные в п. 4, с температурой кипения выше 0°C.

6. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный газ представляет собой заполняющий ячейки газ (21) пенопласта.

7. Применение по п.6, отличающееся тем, что указанный заполняющий ячейки газ (21) представляет собой смесь, содержащую от 10 до 100 об.% HFO, от 0 до 50 об.% (цикло)алкана и от 0 до 50 об.% CO₂.

8. Применение по п.6, отличающееся тем, что указанный пенопласт представляет собой полимер (22), выбранный из группы полиуретана (PU), полиизоцианурата (PIR), термопластичного полиэфира (PET) и термопластичных полиолефинов.

9. Применение по п.6, отличающееся тем, что указанный пенопласт (полимер (22) и заполняющий ячейки газ (21)) удовлетворяет следующим критериям:

- PU, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% цикlopентана (Cp);
- PU, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;
- PIR, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Cp;
- PIR, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;
- PET, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Cp;
- PET, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Cp;

- РЕ, содержащий от 50 до 100 об.% 1233zd и от 0 до 50 об.% Ср; и/или
- РЕ, содержащий от 50 до 100 об.% 1336mzz и от 0 до 50 об.% Ср.

10. Применение по п.1, отличающееся тем, что полимерный слой демонстрирует следующие коэффициенты диффузии:

- НFO ниже $5 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сутки} \cdot \text{бар}$;
- O_2 ниже $20 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сутки} \cdot \text{бар}$;
- N_2 ниже $5 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сутки} \cdot \text{бар}$;
- CO_2 выше $0,5 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сутки} \cdot \text{бар}$ и
- H_2O (газ) выше $0,4 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{сутки}$.

11. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанный полимерный слой (1) является частью слоистого материала (10), либо представляет собой самонесущий структурный элемент.

12. Применение по п.11, отличающееся тем, что указанный слоистый материал (10) имеет следующую структуру слоев: термопластичный полимер (3), необязательный усилитель адгезии (2), полимерный слой в качестве барьерного материала (1) по пункту 1, необязательный усилитель адгезии (2'), необязательный термопластичный полимер (3').

13. Применение по п.12, отличающееся тем, что термопластичный полимер (3, 3') выбран из группы, включающей полиэтилен (РЕ) высокой плотности (HDPE), РЕ низкой плотности (LDPE), линейный РЕ низкой плотности (LLDPE), и имеет толщину слоя от 0,01 до 1 мм; и/или

усилитель адгезии (2, 2') выбран из группы, включающей привитые сополимеризаты РЕ и по меньшей мере одного другого компонента, и имеет толщину слоя от 0,01 до 1 мм.

14. Применение полимерного слоя по п.1 или слоистого материала по п.11 в качестве барьерного материала для теплоизоляции, в частности, холодильных аппаратов, систем труб в сетях локального (местного) и централизованного теплоснабжения, систем труб для охлаждения зданий, систем труб для транспортирования охлаждённых сред, систем труб для промышленного применения, систем труб для транспортировки газов, жидкостей или твёрдых веществ; и/или

в качестве барьерного материала для упаковок, в частности, для фармацевтических препаратов, пищевых продуктов, электронных компонентов; и/или

в качестве барьерного материала для контейнеров, танков.

15. Применение по п.14 для систем теплоизолированных труб из группы систем труб с пластиковой внутренней трубой (PMR) и систем труб с пластиковой оболочкой (KMR).

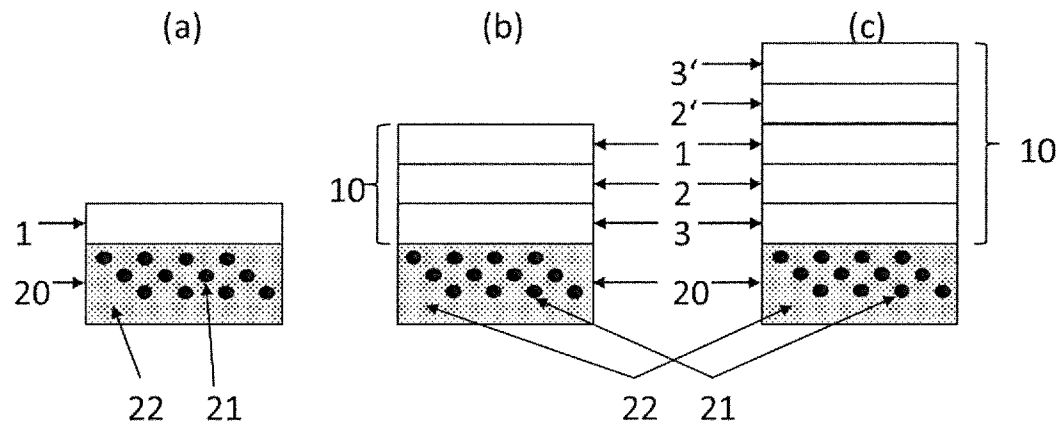


Fig. 1