

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040554**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.22

(51) Int. Cl. **C04B 28/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201990344

(22) Дата подачи заявки
2017.07.20

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРА ИЛИ ГЕОПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

(31) **16461542.9**

(32) **2016.07.20**

(33) **EP**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/EP2017/068346**

(87) **WO 2018/015490 2018.01.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИНТОС С.А. (PL)

(72) Изобретатель:
**Кондратович Филип Лукаш, Утрата
Камиль, Микосек-Оперхальская
Мажена (PL)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A2-2013044016**

HAJIMOHAMMADI A. ET AL.: "One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 47, no. 23, 3 December 2008 (2008-12-03), pages 9396-9405, XP002617569, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE8006825 [retrieved on 2008-10-28], cited in the application, paragraph 2. Experimental Procedure

FR-A1-3019176

WO-A1-2016113321

(57) Изобретение относится к простому способу получения геополимера или содержащего добавку геополимерного композита. Способ включает: а) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе, с образованием золя-геля, б) в случае получения геополимерного композита добавление одной или нескольких добавок к золю-гелю, с образованием наполненного золя-геля, с) добавление воды к золю-гелю или наполненному золю-гелю, с образованием, соответственно, разбавленного золя-геля или разбавленного наполненного золя-геля, d) перемешивание разбавленного золя-геля или разбавленного наполненного золя-геля с образованием, соответственно, геополимера или геополимерного композита, e) получение суспензии геополимера или геополимерного композита, f) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимера или геополимерного композита и g) получение геополимера или геополимерного композита, причем стадия e) включает: e1) декантацию или e2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы. Кроме того, изобретение относится к геополимеру или геополимерному композиту, получаемым согласно такому способу.

040554 B1

040554 B1

Настоящее изобретение относится к новому способу получения геополимера или содержащего добавку геополимерного композита. Способ предпочтительно включает модифицирование геополимера или геополимерного композита. Кроме того, изобретение относится к геополимеру или геополимерному композиту, получаемым согласно такому способу.

Геополимеры представляют собой неорганические аморфные полимеры с трехмерной, сшитой алюмосиликатной структурой, образованной Si-O-Al-O-связями. Структура может быть создана в рамках золь-гель-метода активацией щелочным металлом алюмосиликатных прекурсоров. Образованный гелеобразный продукт содержит катионы щелочных металлов, которые компенсируют дефицит зарядов, связанный с замещением кремния алюминием. Во время растворения алюмосиликатного прекурсора и образования геля сначала формируется промежуточная, обогащенная алюминием фаза, которая затем сменяется на более стабильный, обогащенный кремнием продукт. В этих условиях образуются свободные тетраэдрические структурные единицы SiO_4 и AlO_4^- , и соединяются с образованием полимерных прекурсоров обобществлением всех атомов кислорода между двумя тетраэдрическими структурными единицами, и в то же время высвобождаются молекулы воды. Тетраэдрические структурные единицы нейтрализуются катионами I или II групп (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ , которые присутствуют в полостях каркаса и нейтрализуют отрицательные заряды Al^{3+} в тетраэдрической координации, то есть AlO_4^-). Этот материал ранее был исследован и разработан Давидовицем после различных катастрофических пожаров во Франции в 1970-х гг. Термин "геополимер" утвердился ввиду преобразования минеральных полимеров из аморфного состояния в кристаллическое реакцией, протекающей в геохимическом процессе при низкой температуре и в течение короткого времени отверждения. Геополимеры описываются общей химической формулой $\text{M}_n[-(\text{Si-O})_2-\text{Al-O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, в которой M обозначает щелочной металл, z составляет 1, 2 или 3, и n обозначает степень полимеризации. На основе молярного отношения Si/Al могут быть определены три мономерных структурных единицы: полисиалат (Si/Al=1; Si-O-Al-O-), полисиалатсилоксон (Si/Al=2; Si-O-Al-O-Si-O-) и полисиалатдисилоксон (Si/Al=3; Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-).

Структура геополимера может быть аморфной или полукристаллической, в зависимости от температуры конденсации. Аморфные полимеры получают при температуре 20-90°C, тогда как полукристаллические образуются при температурах в диапазоне 150-1200°C. Этот класс материалов демонстрирует подобные керамике свойства, в том числе исключительную огнестойкость. Геополимеры могут быть аморфными или кристаллическими материалами. Они имеют микроструктуру нанометрового масштаба (по наблюдениям с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЕМ) и измерению ртутной порометрией), которая включает мелкие алюмосиликатные кластеры с порами, диспергированными внутри высокопористой сетчатой структуры. Размер кластеров в типичном случае составляет от 5 до 10 нм. Синтез геополимеров из алюмосиликатных материалов проводится в условиях так называемого процесса геополимеризации, в котором имеет место явление поликонденсации алюминатных и силикатных групп, с образованием связей типа Si-O-Al.

Патентный документ WO 2013/044016 A2 описывает продукт, образованный из первого материала, включающего материал геополимерной смолы, геополимерную смолу или их комбинацию, взаимодействием первого материала с текучей средой и удалением, по меньшей мере, некоторой части текучей среды с образованием продукта. Первый материал может быть сформирован нагреванием и/или выдерживанием исходного материала геополимерной смолы с образованием первого материала, перед взаимодействием первого материала с текучей средой.

Авторы A. Najimohammadi и др., Ind. Eng. Chem. Res. 2008, том 47, стр. 9396-9405, раскрывают однокомпонентные геополимерные смеси из геотермального кремнезема и алюмината натрия. Патентный документ FR 3 019 176 A описывает способ получения микропористого и мезопористого геополимера. Патентный документ WO 2015/191817 A1 описывает геополимерные агрегаты и их использование в разнообразных вариантах применения.

Кроме того, патентный документ WO 2016/113321 A1 описывает, что добавление геополимера или его композита, полученных с использованием нетеплопрозрачных (непроницаемых для ИК-излучения) добавок различных типов, делает возможным сохранение свойств самозатухания и механических свойств полимерного пеноматериала в том же диапазоне, что и во вспученном полимере без добавления наполнителя или любой другой нетеплопрозрачной добавки, тогда как в то же время теплопроводность может значительно снижаться. Это возможно потому, что сам геополимер обеспечивает огнестойкость, и, кроме того, инкапсулирует частицы нетеплопрозрачных добавок, в особенности тех добавок, которые основываются на углероде или минерале, и изолирует их от любых неблагоприятных взаимодействий с огнем, полимером или бромированным огнезащитным средством. Присутствие геополимера снижает теплопроводность благодаря его собственной способности рассеивать тепловое излучение.

С другой стороны, полимеры, такие как винилароматические полимеры, известны и применяются для получения вспученных (вспененных) изделий, которые используются в разнообразных вариантах применения, среди которых наиболее важным является применение для теплоизоляции. Это является причиной того, почему существует непрерывно растущая потребность в полимерных композициях (в особенности, когда композиция представляет собой вспененную композицию винилароматического по-

лимера) с низкой теплопроводностью, а также с хорошими механическими характеристиками и свойствами самозатухания.

Способ получения геополимерного композита согласно изобретению в патентном документе WO 2016/113321 A1 включает следующие стадии:

- a) перемешивание алюмосиликатного компонента с раствором силиката щелочного металла, с образованием геля,
- b) добавление к гелю компонента нетеплопрозрачной добавки, с образованием наполненного геля,
- c) перемешивание наполненного геля с образованием наполненного геополимера,
- d) отверждение, высушивание и размалывание с образованием частиц наполненного геополимера,
- e) необязательно, удаление катионов из частиц наполненного геополимера и последующее высушивание и
- f) получение геополимерного композита.

В стадии c) способа согласно патентному документу WO 2016/113321 A1 геополимерный гель разливают в формы, высушивают и размалывают (в струйной мельнице). Высушивание и размалывание являются особенно энергозатратными процессами, в особенности, если используется струйная мельница, и также требуют значительных капиталовложений для необходимого оборудования. Кроме того, в то время как стадия e), то есть, удаление катионов из частиц наполненного геополимера, является необязательной, она становится обязательной, если желателен геополимер, имеющий низкое содержание катионов, например, когда геополимер или геополимерный композит должен использоваться в присутствии бромированных огнезащитных средств. Тогда стадия e) должна включать дополнительную стадию сушки.

Целью настоящего изобретения было создание способа получения геополимера или геополимерного композита, который не требует энергозатратного отверждения, высушивания и размалывания первоначально сформированного геополимера. Кроме того, способ должен быть универсальным, в той мере, чтобы геополимер или геополимерный композит были при реализации способа в такой форме, которая позволяет выполнять самые многообразные модификации технологических процессов.

В настоящее время было найдено, что цель достигается посредством способа получения геополимера, включающего:

- a) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе, с образованием золя-геля,
- c) добавление воды к золю-гелю, с образованием разбавленного золя-геля,
- d) перемешивание разбавленного золя-геля с образованием геополимера,
- e) получение суспензии,
- f) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимера и
- g) получение геополимера.

При этом, согласно настоящему изобретению стадия e) включает нижеследующие: стадию e1) или стадию e2):

- e1) декантацию,
- e2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы.

В свою очередь, процесс на указанной стадии e1) далее включает:

e1a) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработкой с высокой энергией для возбуждения кавитации и

e1c) декантацию;

a процесс на указанной стадии e2), далее, включает:

e2a) добавление органической фазы,

e2b) эмульгирование золя-геля,

e2c) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией, для возбуждения кавитации,

e2d) отпаривание паром для удаления органической фазы и

e2e) диспергирование геополимера в воде.

Цель настоящего изобретения достигается также посредством способа получения геополимерного композита, где указанный способ включает:

- a) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе, с образованием золя-геля,
- b) добавление одной или нескольких добавок к золю-гелю, с образованием наполненного золя-геля,
- c) добавление воды к наполненному золю-гелю, с образованием разбавленного наполненного золя-геля,
- d) перемешивание разбавленного наполненного золя-геля с образованием геополимерного композита,
- e) получение суспензии геополимерного композита,
- f) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимерного композита и
- g) получение геополимерного композита,

причем, согласно настоящему изобретению, стадия е) включает:

е1) декантацию или

е2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы.

Согласно настоящему изобретению, геополимер или геополимерный композит получается гораздо более простым и недорогим способом, в котором, если необходимо, такие соединения, как наночастицы и/или добавки на углеродной основе, такие как кокс, антрацит, или оксид графена, или оксид или сульфид металла, или металл, становятся инкапсулированными химическим или физическим связыванием в геополимерной матрице во время процесса изготовления. Это может быть выполнено применением непосредственного формирования частиц геополимера или геополимерного композита путем диспергирования в воде или эмульгирования в органической фазе золя-геля геополимера или геополимерного композита. Такой способ может быть исполнен в одной реакции или каскаде реакций, в которых могут происходить снижение щелочности, кислотное модифицирование и ионный обмен. В этом случае нет необходимости в длительном и проблематичном процессе отверждения, длительном и энергозатратном процессе высушивания, и, наконец, также в расходующем много энергии процессе размалывания, с использованием струйной мельницы, как необходимых стадий для получения чрезмерного D50 распределения среднего размера частиц. В рамках способа согласно изобретению могут быть выполнены модифицирования разнообразных типов, в том числе, например, силановое сшивание и/или латексная гибридизация.

Тем самым изобретение основывается на том обнаруженном факте, что в способе получения геополимера или геополимерного композита можно обойтись без отверждения, высушивания и размалывания первоначально сформированных геополимера или геополимерного композита. Способ благоприятным образом позволяет проводить разнообразные модифицирования геополимера или геополимерного композита, например, во время стадии диспергирования в варианте исполнения 1 (включающем стадию е1) - декантацию), или во время стадии эмульгирования в варианте исполнения 2 (включающем стадию е2) - добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы), или в обоих вариантах исполнения I и II, во время начальных стадий а)-d), и во время последующих стадий f) и g).

Настоящее изобретение имеет следующие аспекты:

I) способ получения геополимера или геополимерного композита и

II) геополимер или геополимерный композит, получаемые согласно такому способу.

Фиг. 1-9 показывают данные распределения частиц по размеру, как определенные статическим рассеянием лазерного излучения (мокрый метод). Каждая из фигур показывает данные для трех измерений, подтверждающие хорошую воспроизводимость.

Подробное описание изобретения

I) Способ получения геополимера (композита)

Согласно первому аспекту, настоящее изобретение относится к способу получения геополимера или геополимерного композита.

Способ включает:

а) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе, с образованием золя-геля,

б) в случае получения геополимерного композита, добавление одной или нескольких добавок к золю-гелю, с образованием наполненного золя-геля,

с) добавление воды к золю-гелю или наполненному золю-гелю, с образованием, соответственно, разбавленного золя-геля или разбавленного наполненного золя-геля,

д) перемешивание разбавленного золя-геля или разбавленного наполненного золя-геля с образованием, соответственно, геополимера или геополимерного композита,

е) получение суспензии геополимера или геополимерного композита,

ф) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимера или геополимерного композита и

г) получение геополимера или геополимерного композита,

причем стадия е) включает

е1) декантацию или

е2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы.

В предпочтительном варианте исполнения перемешивание на стадии а) включает перемешивание алюмосиликата, фосфоалюмината, силиката щелочного металла и/или алюмината щелочного металла. Таким образом, в первой стадии получается золь-гель, например, из смеси алюмосиликатного прекурсора и активатора, такого как алюминат натрия или дисиликат натрия, с добавлением воды. Также в способе согласно настоящему изобретению предпочтительно применение дисиликата натрия или алюмината натрия, или их калиевых аналогов. Более конкретно, предпочтительно, чтобы щелочный раствор представлял собой разбавленный водой алюминат натрия или дисиликат натрия, в особенности алюминат натрия.

Согласно изобретению стадия а) предпочтительно выполняется перемешиванием прекурсора для алюмината и силиката, с образованием золя-геля, причем перемешивание проводится в щелочных условиях.

Кроме того, было обнаружено, что применение геополимера или геополимерного композита, полученного из смеси алюмосиликатного прекурсора и фосфоалюмината, еще больше усиливает эффект самозатухания во вспененных винилароматических полимерах.

Кроме того, это улучшение достигается, когда нетеплопрозрачный и огнезащитный компонент этого типа используется в других пригодных для вспенивания винильных полимерах, таких как полиэтилен и полипропилен, или даже в полимерах других типов, таких как полиамиды, полиуретаны, сложные полиэфиры, полиимиды, или смолы разнообразных типов.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения в перемешивании на стадии а) участвуют один или многие материалы, выбранные из группы, состоящей из дегидроксилированного каолинита, метакаолина, метакаолинита, зольной пыли, топочного шлака, красного шлама, термического кремнезема, пирогенного кремнезема, галлуазита, шахтных отходов, вулканического туфа, каолина, и строительных отходов, предпочтительно в перемешивании на стадии а) участвуют один или многие материалы, выбранные из группы, состоящей из метакаолина, метакаолинита, топочного шлака, зольной пыли и пирогенного кремнезема.

В частности, в перемешивании на стадии а) участвуют метакаолин, метакаолинит, топочный шлак, зольную пыль или их смесь.

Перемешивание может представлять собой высокоскоростное перемешивание алюмосиликатного компонента с раствором силиката щелочного металла, полученного из натриевого или калиевого растворимого стекла, или алюмината натрия, или дисиликата натрия, или фосфоалюмината, или их смеси, с образованием золя-геля. Активатор предпочтительно представляет собой, в частности, водный раствор силиката натрия (так называемое растворимое стекло), сухой силикат натрия, дисиликат натрия, силикат кальция, силикат калия, алюминат натрия, алюминат кальция, или алюминат калия.

Первая стадия а) может представлять собой высокоскоростное перемешивание и растворение аморфной фазы алюмосиликатного прекурсора и/или фосфоалюминатного компонента в щелочном растворе, полученном из водного раствора гидроксида натрия, и диоксида кремния (растворимого стекла), или водного раствора дисиликата натрия, или водного раствора алюмината натрия, с добавлением фосфоалюмината или без него.

Активатор вместо натриевого растворимого стекла может представлять собой алюминат натрия или дисиликат натрия, или их смесь. Кроме того, золь-гель может быть получен из смеси алюмосиликатного прекурсора и активатора, такого как алюминат натрия или дисиликат натрия, с добавлением воды.

Кроме того, в способе согласно изобретению предпочтительно, чтобы водный силикат щелочного металла включал один или оба из силиката натрия и силиката калия, в особенности силикат щелочного металла представляет собой силикат натрия.

Также в способе согласно настоящему изобретению предпочтительным является применение дисиликата натрия, или алюмината натрия, или их калиевых аналогов.

Кроме того, в способе согласно изобретению предпочтительно, чтобы щелочной раствор представлял собой добавленный водой алюминат натрия или дисиликат натрия, в особенности алюминат натрия.

Особенно предпочтительными прекурсорами являются дегидроксилированный каолинит, метакаолин или метакаолинит, но также зольная пыль, топочный шлак, красный шлам, термический кремнезем, пирогенный кремнезем, галлуазит и их смесь.

После активации и растворения ортосиалатный мономер $[(\text{HO})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3]$ подвергается поликонденсации и образует золь-гель, так называемый "гель". Перемешивание продолжается в третьей стадии с). В стадии б) предпочтительно проводится введение добавки, в форме микро- или нанопорошка. Во время стадии а), б) или с) вода может быть введена как добавка для модифицирования вязкости, и/или силан, и/или латекс как модификаторы адгезии.

Весовое отношение раствора силиката щелочного металла или алюмосиликата к метакаолину, или зольной пыли, или кремнезему, предпочтительно составляет не более 1/1, более предпочтительно не более 9/10, наиболее предпочтительно около 8/10. Весовое отношение весьма зависит от молярного отношения Si/Al в конечном модифицированном геополимере. Молярное отношение кремния к алюминию определяет химические структуры, свойства и тем самым область применения полученного модифицированного геополимера. Модифицированные геополимеры могут быть классифицированы в плане их химической структуры, принимая во внимание молярное отношение Si/Al. Если молярное отношение составляет 1, то геополимер состоит из повторяющихся мономерных структурных единиц (-Si-O-Al-O-) - поли(сиалата), в случае Si/Al=2 геополимерные структуры обогащены дополнительными тетраэдрическими структурными единицами кремнезема - $(\text{-Si-O-Al-O-Si-O-})$ - поли(сиалат-силоксан). Участие тетраэдрических структурных единиц кремнезема в цепи возрастает с увеличением уровня введения Si. Так, равное 3 молярное отношение создает $(\text{-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-})$ -структуры поли(сиалат-дисилоксан), тогда как молярное отношение свыше 3 приводит к более жестким трехмерным силико-алюминатным структурам. Что касается вариантов применения, геополимеры могут быть классифицированы следующим образом: Si/Al=1 (типично кирпичи, керамические материалы, огнезащита); Si/Al=2 (обычно геополимерный цемент, бетон, захоронение радиоактивных материалов); Si/Al=3 (обычно термостойкие композиты, литейное оборудование, стекловолоконные композиты); Si/Al>3 (обычно герметизирующие материалы).

для промышленности); $20 < \text{Si}/\text{Al} < 35$ (обычно огне- и термостойкие волокнистые композиционные материалы).

Изменения соотношения Si/Al могут оказывать весьма сильное влияние на гибкость полученного модифицированного геополимера. Согласно настоящему изобретению, чем меньше значение отношения Si/Al , тем более гибким является модифицированный геополимер. Это в особенности наблюдалось в случае отношения Si/Al около 1, где алюмосиликаты образовывали "более гибкие" поли(сиалатные) структуры, по сравнению с трехмерной (3D) сетчатой поли(сиалат-силоксан)- и поли(сиалат-дисилоксан)-структурой, проявляющими усадку и растрескивание. Известно, что такая гибкость наблюдалась, когда молярное отношение Si/Al превышает 30, при гораздо более высоком содержании Si в матричных компонентах.

В соответствии с настоящим изобретением, перемешивание предпочтительно выполняется с использованием роторно-статорного гомогенизатора с высокой сдвиговой нагрузкой, со скоростью в диапазоне от 100 до 30000 об/мин.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения одна или более из стадий а) и с) включают перемешивание в коническом шнековом смесителе. Как в стадии а), так и в стадии с) предпочтительно предусматривается перемешивание в коническом шнековом смесителе.

Перемешивание обычно проводится при температуре окружающей среды в течение минимум 1 минуты и максимум 60 минут. В этой стадии, после добавления раствора силиката щелочного металла (так называемого растворимого стекла), к гелю предпочтительно может быть добавлен силан, чтобы улучшить адгезию геополимера, в частности, к нетеплопроводным добавкам на углеродной основе, и позже к наполненному полимеру. Концентрация силана предпочтительно составляет величину в диапазоне от 0,01 до 10 вес.%, более предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 5 вес.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 3 вес.%.

Геополимер или геополимерный композит тем самым могут быть модифицированы реакцией со сшивающими реагентами для получения лучшей адгезии к вспениваемым винилароматическим полимерам. Могут быть использованы различные сшивающие реагенты, в зависимости от того, когда производится добавление во время получения геополимера или геополимерного композита. Однако это зависит от типа используемого геополимера и типа добавки внутри геополимерного композита.

Во-первых, адгезия геополимера или геополимерного композита к полимеру может быть повышена его модифицированием (реакцией) *in-situ* силанами или металлоорганическими титанатами, цирконатами (такими как Ken-React производства фирмы Kenrich Petrochemicals Inc.). Силан или титанат, и т.д., может быть добавлен как весовой процент относительно процентов геополимерной твердой массы. Он может быть добавлен в количестве в диапазоне 0,01-10,0 вес.% на 100 вес.% геополимерной твердой массы; в частности 0,1-5,0 вес.%, в особенности 0,5-3,0 вес.%.

Во-вторых, адгезия геополимера или геополимерного композита к винилароматическому полимеру может быть дополнительно улучшена поверхностным модифицированием силаном или винилсиланом конечной порошковой формы полученного геополимера или геополимерного композита. Силан или винилсилан может быть добавлен как весовой процент относительно 100 вес.% порошка. Он может быть добавлен в количестве в диапазоне 0,01-10,0 вес.% на 100 вес.% геополимерной твердой массы; в частности 0,1-5,0 вес.%, в особенности 0,5-3,0 вес.%.

Еще одной благоприятной возможностью повышения гидрофобности является добавление бутадиенового латекса к геополимерному гелю. Полученный модифицированный геополимер или модифицированный геополимерный композит имеет улучшенную адгезию к винилароматическому полимеру, лучшую диспергируемость модифицированного геополимера или модифицированного геополимерного композита в полимерной матрице, и улучшенные механические свойства. Концентрация бутадиенового латекса предпочтительно составляет величину в диапазоне от 1 до 50 вес.%, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 25 вес.%.

Применяемый латекс может представлять собой латекс из бутадиенового сополимера, например бутадиен-стирольный латекс (например, LBS 3060 S от фирмы Synthos) и, например, модифицированный карбоксильными группами бутадиеновый латекс (LBSK 5545 от фирмы Synthos).

В то время как могут быть использованы разнообразные силаны, наилучшая адгезионная способность достигается, когда применяется аминопропилтриэтоксисилан (например, Dynasylan AMEO от фирмы Evonik), аминопропилтриметоксисилан (например, Dynasylan AMMO от фирмы Evonik), фенилтриэтоксисилан (например, Dynasylan 9265 от фирмы Evonik), 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан (например, Dynasylan MEMO от фирмы Evonik), и винилтриметоксисилан (например, Dynasylan VTMO от фирмы Evonik).

Таким образом, в весьма предпочтительном варианте осуществления всех аспектов настоящего изобретения силан предпочтительно добавляется в стадии а). Когда силан представляет собой, например, 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан, способ, кроме того, предпочтительно включает добавление бутадиенового латекса в одной или более из стадий а), b) и с) (добавление бутадиенового латекса предпочтительно проводится в одной или более из стадии а) и стадии b)).

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения силан добавляется к геополимерному

композиту в любой из стадии е) стадии f) и стадии g). В этом варианте исполнения силан предпочтительно выбирается из аминопропилтриэтоксисилана, аминопропилтриметоксисилана, фенилтриэтоксисилана, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана и их смесей.

Наиболее предпочтительно, чтобы силан добавлялся в количестве от 0,01 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 5 вес.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 3 вес.%, в расчете на вес модифицированного геополимера или модифицированного геополимерного композита.

Стадия с) включает добавление воды, предпочтительно с весовым отношением твердой фазы к воде в диапазоне от 1 части твердого вещества к количеству от 0,1 до 30 частей воды.

Кроме того, предпочтительно, чтобы добавка представляла собой нетеплопрозрачную добавку, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из:

- a) нетеплопрозрачных добавок на углеродной основе,
- b) металлических нетеплопрозрачных добавок,
- c) металлоксидных нетеплопрозрачных добавок и
- d) металлсульфидных нетеплопрозрачных добавок.

Добавка, как используемая в комбинации с (предпочтительно модифицированным) геополимером, или как введенная в (предпочтительно модифицированный) геополимерный композит, предпочтительно представляет собой одну или многие, выбранные из группы, состоящей из:

a) сажи, коксов (например, нефтяного кокса и/или металлургического кокса), графитизированной сажи, оксидов графита, графита разнообразных типов (в особенности бедных и аморфных форм с содержанием углерода в диапазоне от 50 до 90%) и графена или оксида графена, и антрацита различных типов,

b) оксидов титана, ильменита, рутилов, шамота, зольной пыли, пирогенного кремнезема, гидромагнезита, хантита, сульфата бария, и минерала, имеющего структуру перовскита,

c) оксидов металлов, предпочтительно оксидов титана, оксидов железа, оксидов кремния, оксидов хрома, оксидов никеля, или более, на основе металлов из групп IIIB, IV-VIIA, I-VB таблицы элементов,

d) сульфидов металлов, предпочтительно сульфида никеля, сульфида вольфрама, сульфида меди, сульфида серебра, и возможно большее число сульфидов,

e) наночастиц оксидов графита и оксидов титана, оксидов железа, оксидов кремния, оксидов хрома, сульфидов металлов, металлов, таких как никель, сульфата бария, и компонента, имеющего структуру перовскита, трикальцийфосфата, (предпочтительно модифицированный) геополимер предпочтительно содержит одну или многие добавки на углеродной основе, выбранные из группы представленных выше теплопоглотителей и теплоотражателей,

в особенности добавка на углеродной основе представляет собой сажу, графит, оксид графита, оксид графена, кокс, антрацит, и их смесь.

Вторая и необязательная стадия b) тем самым представляет собой введение добавок, предпочтительно одной или многих нетеплопрозрачных добавок. Такая добавка предпочтительно могла бы быть сажей, графитом, коксом, антрацитом, оксидом графита.

В частности, могли бы быть использованы следующие коксы: нефтяной кокс, металлургический кокс, шот-кокс, губчатый кокс, кокс, образованный коксованием в псевдоожигенном слое, гранулированный кокс, игольчатый кокс, пековый кокс или анодный кокс.

В частности, могли бы быть использованы следующие антрациты: свежий антрацит, полуантрацит, антрацит, метаантрацит, или кальцинированный газом антрацит и электрически кальцинированный антрацит, или антрацит обесщелоченных и десульфированных типов.

В дополнение, возможны добавки на углеродной основе других типов, такие как битуминозный уголь из моря, оксид графена, нанотрубки или углеродные волокна.

В одном предпочтительном варианте исполнения добавка a. выбирается из кокса, графитизированной сажи, оксидов графита, графита, антрацита, оксида графена, и нанографита и углеродных нанотрубок (одно- и многослойных).

Так, в предпочтительном варианте осуществления всех аспектов изобретения добавка a. выбирается из кокса, графитизированной сажи, оксидов графита, графита, антрацита, оксида графена, и нанографита и углеродных нанотрубок (одно- и многослойных). Во всех аспектах изобретения наиболее предпочтительно, чтобы нетеплопрозрачная добавка представляла собой углеродную нетеплопрозрачную добавку, выбранную из оксида графена, нанографита, и их смесей.

В альтернативном варианте, могли бы быть добавлены оксиды металлов, предпочтительно диоксид титана, оксид железа, оксид хрома, оксид кремния или оксид никеля, или их наноформы.

В дополнительном альтернативном варианте, в качестве добавок возможны сульфиды металлов, такие как сульфид вольфрама или сульфид никеля.

Особенно предпочтительно введение в формируемый геополимерный гель ильменита, рутила, перовскитного минерала, сульфата бария, шамота, пирогенного кремнезема, зольной пыли, минерала гидромагнезита/хантита, или смеси всех или минимально двух добавок.

После (необязательного) введения добавки продолжается перемешивание с высокой сдвиговой нагрузкой, и происходит дополнительная геополимеризация, и добавка физически инкапсулируется или химически взаимодействует с ростом цепей геополимера, тем самым поверхность становится модифици-

рованной.

Добавка, или минимально две добавки, предпочтительно добавляются в количестве от 0,01 до 80 вес.%, более предпочтительно от 0,05 до 60 вес.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 50 вес.%, в зависимости от типа добавки или смеси добавок, в расчете на вес геополимерного композита. Возможны различные смеси и различные соотношения между добавками. После введения добавки или смеси по меньшей мере двух добавок из предложенных выше тиксотропный гель дополнительно перемешивается с высокой скоростью, до достижения однородной консистенции. Затем добавляется вода для регулирования конечной вязкости. Вода добавляется в предпочтительном соотношении от 1/10 до 10/10 или в зависимости от типа добавки и ее объемной плотности, а также от характеристик гидрофильности и удельной площади поверхности.

Для синтеза геополимерного композита предпочтительно применяются следующие нетеплопрозрачные добавки:

а) углеродсодержащие вещества, такие как сажа разнообразных сортов, включающих печную сажу, ламповую сажу, канальную сажу, термическую сажу и ацетиленовую сажу; нефтяной кокс разнообразных сортов - в том числе игольчатый, обычный кокс и губчатый кокс, кальцинированный нефтяной кокс; природный и синтетический графит различных сортов.

б) минеральные вещества, синтетические и природные материалы, такие как диоксид титана, рутил, ильменит, минералы со структурой перовскита, каолин, слюда, тальк, сульфат бария, трикальцийсульфат, трикальцийфосфат, кремнезем, и еще другие возможные вещества, согласно патентным документам WO 2006/058 733 A1, EP 0863175, EP 0981574, EP 1758951, EP 1771502 A2, WO 2004/087798 A1, WO 2008/061678 A2, WO 2006/061571 A1, и прочим существующим заявкам.

Является в высшей степени предпочтительным, что способ согласно первому аспекту включает стадию f) обесщелачивания. Стадия f) предпочтительно включает добавление раствора кислоты, и последующее высушивание. В частности, стадия f) включает добавление раствора кислоты, промывание водой и последующее высушивание.

В предпочтительном варианте исполнения способ согласно изобретению дополнительно включает модифицирование одним или многими водорастворимыми соединениями, предпочтительно модифицирование в одной или более из стадии f) и стадии g), приводя к модифицированному геополимеру или модифицированному геополимерному композиту, соответственно. Водорастворимое соединение предпочтительно выбирается из соединений фосфора, соединений азота, соединений меди, соединений серебра, соединений цинка, соединений олова, и соединений магния. Модифицирование предпочтительно проводится соединением фосфора, в особенности производным фосфора, выбранным из фосфорной кислоты и полифосфата аммония.

Кроме того, модифицирование геополимера или геополимерного композита приводит к материалам, имеющим лучшую стабильность, такую как улучшенная адгезия к полимерам, в которые они введены. Более того, модифицирование позволяет применять добавки определенных типов, которые в противном случае были бы непригодны для использования во вспениваемых винилароматических полимерах и вспученных винилароматических полимерных вспененных материалах.

Согласно настоящему изобретению геополимер или геополимерный композит получается в нескольких технологических стадиях, в которых, если необходимо, добавка (такая как кокс, или антрацит, или оксид графена, или оксид металла, или сульфид металла) становится инкапсулированной химическим или физическим связыванием в геополимерной матрице. Геополимер этого типа пригоден для исполнения действия самозатухания, и дополнительно снижает характеристики теплопроводности винилароматических полимеров и изготовленных из них вспученных пеноматериалов. В дополнение, было найдено, что эффект самозатухания мог бы быть усилен, когда используется относительно небольшое количество модификатора, например, фосфорного соединения, такого как фосфорная кислота или полифосфат аммония, чтобы изменить поверхность геополимера или геополимерного композита. Было обнаружено, что это поверхностное модифицирование может содействовать сокращению количества бромированного огнезащитного средства, или же полностью устранить необходимость в применении любого бромированного огнезащитного средства.

Кроме того, было найдено, что лучшие характеристики самозатухания получаются, когда содержание катионов, таких как ионы натрия или калия, в геополимере или геополимерном композите ограничивается до уровня ниже 200 млн^{-1} , а именно, когда геополимер или геополимерный композит добавляется к изделию совместно с присутствием бромированного огнезащитного средства. Это обусловливается тем, что в особенности натрий ускоряет термическое разложение бромированных молекул с созданием бромноватой кислоты и соли, соответственно.

Кроме того, геополимер или геополимерный композит, суспендированные в воде, могут быть подвергнуты ионному обмену. Было обнаружено, что после обесщелачивания, при котором выполняется обмен катионов натрия или калия на катионы водорода, или альтернативно такому обесщелачиванию, может быть выполнен ионный обмен. Такие образованные ионным обменом частицы геополимера или геополимерного композита (включающего ионы Ag, Zn, Cu, Cu, Ni, Sn, Mg) дополнительно улучшают снижение теплопроводности полимерных вспененных материалов, действуя дополнительно как проти-

вомикробное средство.

Шестая стадия f) представляет собой обесщелачивание для удаления катионов из геополимерной матрицы, предпочтительно добавление концентрированной соляной кислоты к частицам геополимера или геополимерного композита, как суспендированным в воде. Реакция предпочтительно выполняется в пределах 1 ч и в диапазоне температур от 50 до 90°C, в нагреваемом/охлаждаемом диссольвере (устройстве для растворения), со скоростью перемешивания в диапазоне от 500 до 1500 об/мин. Реакция обычно имеет результатом выделение сероводорода и диоксида серы, а также изменение величины pH в диапазоне 3-13. В дополнение, вязкость суспензии значительно возрастает вследствие изменения поверхности частиц и взаимодействия геополимера с водой. Для стадии обесщелачивания может быть использована техническая вода, имеющая удельную электропроводность ниже 1000 мкСм/см.

Затем может быть выполнена первая стадия мембранной фильтрации, и завершена с созданием давления внутри пресса в диапазоне 3-8 бар (0,3-0,8 МПа); удельная электропроводность выведенного фильтра обычно составляет величину в диапазоне от 60000 до 150000 мкСм/см. После этого соли вымываются с использованием так называемой "технической воды", имеющей удельную электропроводность ниже 1000 мкСм/см, и, наконец, после минимум 20 мин выделяется фильтрат с удельной электропроводностью ниже 500 мкСм/см. В завершение может быть проведен отжим на мембране с приложением давления (10-25 бар (1-2,5 МПа)) для повышения содержания твердого вещества в осадке на фильтре от 50 до 60 вес.%. В этой стадии предотвращается сильный эффект тиксотропии, который в противном случае затруднял бы гранулирование осадка на фильтре (для переноса его в стадию репульпирования), таким образом, должно быть снижено содержание воды. Альтернативой является снижение значения pH осадка нагнетанием слабого раствора кислоты через осадки на фильтре.

Затем "осадок с фильтра" может быть гранулирован и суспендирован в слабом растворе кислоты. Кислотная суспензия геополимера или геополимерного композита подвергается обработке в диссольвере, оснащенном мешалками двух типов, во избежание агломерирования суспендированного осадка на стенках диссольвера, высокоскоростной (100-1500 об/мин) мешалкой и низкоскоростной (10-200 об/мин) мешалкой. Как правило, для выполнения этой стадии репульпирования достаточно 1 часа. Могли бы быть использованы различные кислоты, такие как соляная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота или серная кислота. Также могут быть применены органические кислоты. Вымывание могло бы быть выполнено как дополнительные стадии репульпирования-фильтрации, чтобы еще больше снизить содержание катионов натрия и других металлов, в общем, если желательно содержание натрия в готовом материала ниже 100 млн⁻¹. В некоторых других вариантах применения, когда геополимер или геополимерный композит не применяется вместе с бромированными огнезащитными средствами при температурах обработки, такое многократное вымывание может не потребоваться. Это зависит от конечного варианта применения геополимера или геополимерного композита.

Перед кислотным модифицированием для устранения тиксотропного эффекта, и после процесса промывания водой возможно промывание деминерализованной водой, или деминерализованная вода могла бы быть использована вместо технической воды.

Может быть необходимой стадия второй фильтрации. Суспензия, которая после репульпирования имеет значение pH в диапазоне 2-5, может нагнетаться в мембранный пресс и профильтрована, при заключительном давлении внутри пресса в диапазоне 3-8 бар (0,3-0,8 МПа). Затем любые остаточные кислоты и соли могут быть вымыты, с образованием фильтрата с удельной электропроводностью ниже 500 мкСм/см. Предпочтительно используется холодная деминерализованная вода, чтобы снизить производственные затраты, связанные с энергией для нагревания воды. Однако с горячей водой, имеющей температуру в диапазоне от 20 до 80°C, можно ускорить вымывание и сократить расход воды. Дополнительное вымывание соли предпочтительно выполняется после второй стадии фильтрации, с использованием деминерализованной воды.

В стадии g) может быть выполнено модифицирование поверхности, например, обработкой осажденного осадка на фильтре раствором кислоты в деминерализованной воде, предпочтительно фосфорной кислоты или фосфатов, или их солей, или полифосфатов или их солей. Модифицирование поверхности соединениями на основе фосфора и/или азота тем самым может быть выполнено с использованием водного раствора. Водный раствор соединения на основе фосфора и/или азота пропускается в одном или многих циклах через фильтр-пресс. Если эта стадия требуется вследствие варианта применения полученного модифицированного геополимера или модифицированного геополимерного композита, то часто выполняется перед отжимом на мембране и вакуумной сушкой в мембранном фильтр-прессе.

В альтернативном варианте модифицирование может представлять собой ионный обмен, с использованием водного раствора соли, такой как хлорид меди, нитрат серебра или сульфат магния, или некоторой другой соли, которая растворима в холодной или горячей воде.

Кроме того, стадия f) предпочтительно включает репульпирование (повторное формирование пульпы), более предпочтительно репульпирование проводится с использованием деминерализованной воды или раствора кислоты, в особенности репульпирование раствором кислоты. Более того, стадия f) предпочтительно включает отжим на мембране.

Тем самым стадия f) предпочтительно включает добавление кислоты к геополимеру или геополимерному композиту, как диспергированному в воде, и выполнение обесщелачивания при нормальной или повышенной температуре, и продолжение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой для лучшего модифицирования поверхности геополимера или геополимерного композита.

Тем самым возможно кислотное или солевое модифицирование в стадии репульпирования, чтобы сократить агломерирование в стадии второй фильтрации и модифицировать поверхность частиц.

Геополимер или геополимерный композит в форме образованного в стадии d) осадка с фильтра подвергается, например, отжиму на мембране для увеличения содержания твердого вещества до 60 вес.%, и нагреванию при относительно низком давлении пара около 0,35 МПа до температуры в диапазоне от 60 до 150°C. Тем самым в мембранном фильтр-прессе может быть выполнена вакуумная сушка с использованием пара для нагревания. В циклах создается вакуум, и давление в прессе снижается до уровня ниже 0,2 мбар (0,02 кПа). Циклы зависят от толщины осадка с фильтра и предпочтительной температуры. Предпочтительно выполняется такое циклирование, как нагревание до температуры выше 90°C, и затем давление снижается до уровня ниже 0,7 мбар (0,07 кПа). Вакуумный цикл завершается, когда температура падает до величины ниже 70°C, и опять проводится нагревание. Стадия сушки завершается, когда содержание воды в осадке находится в диапазоне от 1 до 20 вес.%. После этого осадок с фильтра автоматически удаляется из пресса и гранулируется, например, с использованием интегрального измельчителя, или шнекового измельчителя, или молотковой мельницы, или дробилки любого другого типа, с последующим разрушением агломератов в ударной мельнице со скоростью ротора в диапазоне, например, от 1000 до 10000 об/мин. После измельчения в ударной мельнице тонкий порошок извлекается и готов к применению.

Вместо вакуумной сушки и размалывания "осадка с фильтра" водная суспензия геополимера или геополимерного композита может быть подвергнута распылительной сушке, приводя к твердой фазе в форме порошка. Могут быть применены вращающийся диск и одножидкостные вихревые форсунки высокого давления. В альтернативном варианте, могла бы быть применена система с ультразвуковыми форсунками. Каждый из упомянутых способов применяется для достижения свободно текучего порошка с (D50) средним размером частиц от нескольких микрометров до 200 мкм.

Кроме того, предпочтительно, чтобы стадия g) включала репульпирование, более предпочтительно репульпирование деминерализованной водой.

Конечная стадия g) способа согласно изобретению тем самым может включать несколько стадий фильтрации, предпочтительно две или более стадий, с последующим вымыванием солей и проводимым позже репульпированием в деминерализованной воде или в растворе кислоты в деминерализованной воде, тогда как после такого репульпирования следует фильтрация и вымывание солей,

модифицирование геополимера или геополимерного композита при фильтрации и/или репульпировании с помощью подходящей кислоты или путем ионного обмена с использованием пригодной водорастворимой соли, и заключительное репульпирование промытого и/или модифицированного геополимера или геополимерного композита, и последующую распылительную сушку для получения порошка.

Для любых обесщелачивания и репульпирования благоприятным образом используются диссольтеры с высокой скоростью и интенсивностью перемешивания вплоть до 2000 об/мин, чтобы улучшить удаление катионов металлов из геополимерной матрицы.

Конечная стадия d) может включать получение порошка геополимера или геополимерного композита путем распылительной сушки водной дисперсии.

В зависимости от используемых ионов конечный модифицированный геополимер или модифицированный геополимерный композит мог бы представлять собой нетеплопрозрачную добавку, противомикробное средство, поглотитель тяжелых металлов из воды, поглотитель влаги, абсорбент нефти, абсорбент органических растворителей, катализатор, например, для гидрирования или дегидрирования, модификатор реологии, усилитель цветности или усилитель характеристик гидрофильности, в частности, для волокон, наполнитель, огнезащитный состав, или проводящую добавку. Возможны многие другие свойства, и могут быть достигнуты выбором конкретного модификатора.

В стадии e) способа согласно изобретению существуют два альтернативных варианта, а именно

e1) декантация, или

e2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы.

Как правило, скорость геополимеризации может быть повышена, если водная золь-гель-дисперсия (вариант исполнения I) или эмульсия (вариант исполнения II) перемешивается при повышенном давлении и при повышенной температуре в диапазоне от 20 до 200°C, предпочтительно в диапазоне от 30 до 150°C.

В первом альтернативном варианте способ согласно изобретению включает стадию e1), декантацию. В этом предпочтительном альтернативном варианте исполнения e1) способ предпочтительно включает:

ela) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией, для возбуждения кавитации,

elb) необязательно, добавление кислоты, предпочтительно добавление кислоты,

elc) декантацию,

eld) необязательно, фильтрацию через мембрану и промывание осадка на фильтре.

В стадии ela) диспергирование золя-геля геополимера или геополимерного композита в воде может быть выполнено с использованием гомогенизации с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработкой, при частоте в диапазоне от 10 Гц до 100 кГц.

Кроме того, в этом первом альтернативном варианте исполнения предпочтительно, чтобы стадия ela) включала добавление одного или нескольких поверхностно-активных веществ, причем поверхностно-активное вещество предпочтительно представляет собой ионное поверхностно-активное вещество.

Необязательно, стадия ela), будь то с добавлением поверхностно-активного вещества или без добавления поверхностно-активного вещества, может включать снижение величины pH кислотой, такой как соляная кислота, плавиковая кислота, бромноватая кислота, серная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота, угольная кислота или уксусная кислота, предпочтительно соляная кислота.

Во втором альтернативном варианте исполнения способа согласно изобретению способ включает стадию e2), а именно добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы, и способ предпочтительно включает:

e2a) добавление органической фазы,

e2b) эмульгирование золя-геля,

e2c) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработкой с высокой энергией, для возбуждения кавитации,

e2d) отпаривание паром для удаления органической фазы и

e2e) диспергирование геополимера или геополимерного композита в воде, предпочтительно деминерализованной воде.

Кроме того, в этом втором альтернативном варианте исполнения предпочтительно, чтобы стадия e2b) включала добавление одного или нескольких поверхностно-активных веществ, причем поверхностно-активное вещество предпочтительно представляет собой неионное поверхностно-активное вещество, или ионное поверхностно-активное вещество, содержащее дианион.

В этом втором альтернативном варианте стадия e2d) может включать i) фильтрацию эмульсии для получения растворителя (и поверхностно-активного вещества, если присутствует) для повторного использования, ii) последующее суспендирование осажденной твердой фазы в воде и iii) отпаривание для дополнительной очистки геополимера или геополимерного композита.

В альтернативном варианте, стадия e2d) может включать i) центрифугирование, ii) декантацию и iii) отпаривание.

Способ предпочтительно выполняется следующим образом:

Перемешивание алюмосиликатного компонента, например, смешанного дегидроксилированного каолинита (метакаолина или метакаолинита), с топочным шлаком, или с зольной пылью, или с термическим кремнеземом, с весовым соотношением в диапазоне от 10/1 до 10/9, предпочтительно от 10/1 до 10/7, в водном щелочном растворе силиката, обычно силиката натрия или калия, или в щелочном растворе, полученном из воды и алюмината натрия или дисиликата натрия, в качестве исходных материалов. В процессе высокоскоростного перемешивания согласно настоящему изобретению в щелочном растворе происходит растворение и гидролиз алюмосиликатного компонента, и приводит к образованию геля $[M_z(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot nMOH \cdot mH_2O]$. Продолжительность растворения зависит от содержания аморфного кремнезема в алюмосиликатном компоненте, зольной пыли и других добавок, температуры, а также режима перемешивания. Полимеризация может быть описана следующими уравнениями:

Al-Si-материал(тверд.)+MOH(водн.)+Na₂SiO₃ (тв. или водн.)

(1) Al-Si-материал (тверд.) +гель $[M_z(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot nMOH \cdot mH_2O]$

(2) Al-Si-материал(тверд.) геополимер

(3) $[M_a((AlO_2)_a(SiO_2)_b)nMOH \cdot mH_2O]$

Образование геля представляет собой главную стадию в реакции геополимеризации, и весьма зависит от условий перемешивания, которое происходит после растворения.

Перемешивание продолжается в течение надлежащего периода времени до достижения наилучшего растворения алюмосиликата, и предпочтительно выполняется в высокоскоростном смесителе с высокой сдвиговой нагрузкой. Продолжительность перемешивания должна регулироваться в зависимости от количества загруженных компонентов, и предпочтительно составляет величину в диапазоне от 1 до 60 мин.

Было найдено, что гомогенизаторы с высокой сдвиговой нагрузкой при скорости выше 20000 об/мин пригодны для получения очень однородных геополимерных гелей.

В особенности пригодны конические шнековые смесители с центральной шнековой мешалкой, используемые в различных вариантах применения. Эти смесители имеют коническую форму, и роторно-статорная мешалка размещается в центре, тогда как боковая мешалка движется близко к стенкам смесителя и очищает поверхность стенок от геля. В ходе получения выполняется быстрая стадия загрузки замера, тем самым она требуется для обеспечения высокоскоростного перемешивания и для получения геля в пределах 1 мин или даже меньше. Для достижения таких условий скорость перемешивания со-

ставляет величину в диапазоне от 100 до 1000 об/мин, предпочтительно от 150 до 700 об/мин, более предпочтительно от 200 до 500 об/мин. Другим благоприятным признаком таких смесителей является возможность полного открывания днища и опорожнения смесителя с выведением очень вязкого расплава.

Наполненный геополимер в форме тиксотропного геля выводится под высоким давлением из конического гомогенизатора с помощью водяного пара (вариант исполнения I) или органического растворителя (вариант исполнения II), в зависимости от способа с поверхностно-активным веществом или без него. Разбавленный гель (вариант исполнения I) или образующий эмульсию (вариант исполнения II) немедленно переносится под высоким давлением по трубопроводу, содержащему встроенный статический смеситель (для сохранения эффекта турбулентности) во второй гомогенизатор, в котором создается дисперсная фаза, как описано выше.

Предпочтительный размер частиц представляет собой средний размер частиц (D50) в диапазоне от 0,01 до 10 мкм, D90 в диапазоне от 0,5 до 15 мкм, D99 в диапазоне от 1 до 20 мкм, D100 в диапазоне от 1,5 до 30 мкм и D10 в диапазоне от 0,001 до 0,5 мкм; или частицы могут быть размолоты только предварительно для получения частиц с размерами в диапазоне от 0,01 до 200 мкм.

Дополнительной стадией является стадия f) обесщелачивания, которая состоит из реакции катионов металлов, которые присутствуют в геополимерной структуре, с соляной кислотой, присутствующей в водной суспензии. Могут быть применены другие кислоты, такие как серная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота, угольная кислота или уксусная кислота. Процесс обесщелачивания проводится в реакторе с рубашкой и мешалкой, оснащенном рамной мешалкой, чтобы предотвращать налипание материала на стенки реактора, диссольвером с высокой сдвиговой нагрузкой во избежание агломерирования, термпарой, pH-метром и измерителем ионной проводимости. Используется скорость перемешивания в диапазоне от 100 до 1000 об/мин.

В качестве первой части этой стадии f), в реактор заливается техническая вода с удельной электропроводностью ниже 1000 мкСм/см, предпочтительно ниже 500 мкСм/см и более предпочтительно ниже 300 мкСм/см или деминерализованная вода с удельной электропроводностью ниже 5 мкСм/см и помещается порошок геополимера или геополимерного композита (с размером частиц от 0,01 до 200 мкм), при этом с интенсивным перемешиванием. Надлежащее массовое отношение порошка геополимера или геополимерного композита к воде составляет величину в диапазоне от 1,0:0,5 до 1:10, более предпочтительно от 1:1 до 1:5, и наиболее предпочтительно от 1:2 до 1:3.

Вторая часть стадии f) представляет собой добавление к смеси концентрированной соляной кислоты, предпочтительно имеющей 30%-ную концентрацию. Перед добавлением кислоты значение pH, обусловленное добавлением порошка геополимера или геополимерного композита, составляет величину в диапазоне 10-12, более предпочтительно значение pH в диапазоне 11-12, и удельная электропроводность составляет приблизительно от 9000 до 12000 мкСм/см. После добавления соляной кислоты и протекания реакции в течение около 1 ч достигнутое значение pH составляет величину в диапазоне 3-4, и удельная электропроводность значительно возрастает до величины от 40000 до 90000 мкСм/см, более предпочтительно от 50000 до 80000 мкСм/см. Процесс обесщелачивания обычно проводится при температуре в диапазоне 20-100°C, более предпочтительно 40-90°C и наиболее предпочтительно 60-80°C. Температура повышается после кислотной обработки и затем постепенно снижается.

После обесщелачивания полученная вязкая суспензия, имеющая температуру 60-80°C, нагнетается в стадию первой фильтрации. Количество технической или деминерализованной воды для промывания фильтрационного осадка составляет величину в диапазоне от 1,5- до 5,0-кратного массового избытка относительно веса массы в фильтр-прессе. Фильтрация продолжается до тех пор, пока давление внутри пресса не повысится до уровня от 4 до 6 бар (0,4-0,6 МПа), предпочтительно 5 бар (0,5 МПа). Начальное значение pH фильтрата составляет величину в диапазоне от 3 до 5, и удельная электропроводность от 30000 до 80000 мкСм/см. Фильтрация продолжается на протяжении минимум 20 мин и после этого времени значение pH фильтрата возрастает до 6-7, и удельная электропроводность снижается до уровня ниже 500 мкСм/см, предпочтительно ниже 400 мкСм/см, что воспринимается как окончание промывания, тем самым производится отжим на мембране, предпочтительно с давлением в диапазоне от 12 до 20 бар (1,2-2,0 МПа), более предпочтительно от 15 до 18 бар (1,5-1,8 МПа). Полученный осадок на фильтре, с массовым содержанием в диапазоне 50-65 вес.%, предпочтительно 55-60 вес.%, после выведения из пресса падает в бункер шнекового гранулятора, и гранулируется до мелких кусков, и транспортируется ленточным конвейером в стадию репульпирования. Фильтрат из первой стадии фильтрации направляется в процесс обессоливания, для получения деминерализованной воды, и возвращается обратно в стадию репульпирования.

Репульпирование гранулированного осадка с фильтра предпочтительно проводится в слабом растворе соляной кислоты в деминерализованной воде. Могут быть использованы другие кислоты или соли, например, фосфорная кислота, полифосфат аммония, бикарбонат аммония, сульфат магния. Подходящая концентрация кислоты в воде находится в диапазоне от 0,01 до 10 вес.%. Массовое отношение воды к осадку составляет между 1:1 до 1:5. Процесс проводится в диссольвере с высокой сдвиговой нагрузкой,

со скоростью перемешивания свыше 700 об/мин. Репульпирование продолжается в течение приблизительно 1 часа, чтобы обеспечивать достаточно длительное время для контакта кислоты с частицами геополимера или геополимерного композита. После заданного времени суспензия переносится во вторую стадию г) фильтрации.

Фильтрация в мембранном фильтр-прессе во второй стадии предпочтительно сочетается с вакуумной сушкой осадка с фильтра. Суспензия наполненного геополимера после репульпирования подается в фильтр-пресс, и мутный фильтрат вовлекается в рециркуляцию через подающую муфту трубы. Прозрачный фильтрат направляется в поток отходов для процесса опреснения, или мог бы быть использован в обесщелачивании. Опять же, фильтрация завершается, когда давление внутри пресса достигает величины от 4 до 6 бар (0,4-0,6 МПа). Фильтрат имеет значение pH в диапазоне 6-7 и удельную электропроводность ниже 300 мкСм/см.

Затем осадок с фильтра промывается деминерализованной водой, чтобы удалить любые оставшиеся соли. Стадия завершается, когда ионная проводимость фильтрата составляет ниже 100 мкСм/см, и при значении pH между 6-8, что занимает минимум 20 мин. Отжим на мембране необходим для снижения содержания воды в осадке с фильтра до уровня ниже 50 вес.%, предпочтительно ниже 40 вес.%. Затем осадок с фильтра (который характеризуется содержанием твердого вещества около 55-60 вес.%) нагревается до температуры выше 100°C, предпочтительно выше 110°C, и проводится паровая и вакуумная сушка, чтобы достигнуть содержания воды в осадке с фильтра ниже 10 вес.%. Содержание натрия после обесщелачивания, репульпирования, вымывания солей и фильтрации составляет гораздо ниже 1000 млн⁻¹.

Процесс вымывания солей из осадка с фильтра может быть выполнен при более высокой температуре, например, 40-90°C, чтобы ускорить диффузию катионов из геополимерного композита. Процесс вымывания может быть проведен при температуре в диапазоне от 5 до 100°C, предпочтительно от 20 до 90°C, в особенности от 30 до 80°C. Когда температура повышается на 20°C, продолжительность процесса вымывания может сокращаться примерно на 50%, в особенности когда температура процесса находится в диапазоне от 30 до 80°C, в частности от 40 до 70°C.

Матрица геополимера имеет большую способность действовать в качестве пригодного к ионному обмену материала. Отрицательный заряд в аморфной структуре геополимера не локализован, и более или менее равномерно распределен в каркасе. Компенсирующие заряд катионы могут действовать как полностью гидратированные и подвижные, или как негидратированные и координированные с атомами кислорода. Основными факторами, определяющими предпочтительность обмена катиона в геополимере перед другими частицами, являются ионный радиус, энергия гидратации и местоположения катионов. Поэтому способность геополимера к ионному обмену обеспечивает возможность многообразного химического и физического модифицирования, чтобы изменять термические и морфологические свойства. Геополимер геополимерного композита мог бы быть модифицирован промыванием водными растворами соли или кислот перед отжимом на мембране и вакуумной сушкой, чтобы ввести надлежащие катионы для улучшения характеристик самозатухания. Неожиданно было обнаружено, что геополимерный композит, модифицированный фосфорной кислотой или органическими, неорганическими сложными эфирами или полиэфирами фосфорной кислоты, или их солями, например, полифосфатами аммония (APP), триэтилфосфатом, трифенилфосфатом, позволяет снизить количество или полностью отказаться от галогенированных огнезащитных средств во вспученных винилароматических полимерных пеноматериалах. Конкретная соль для ионного обмена, или водный раствор конкретной кислоты для модифицирования геополимера или геополимерного композита, могли бы быть использованы с концентрацией в диапазоне от 0,01 до 20%, предпочтительно от 0,05 до 15%, более предпочтительно от 1 до 10%.

Высушивание осадка в конце предпочтительно проводится при более высокой температуре, такой как выше 100°C (чтобы обеспечить быстрое испарение воды, предпочтительна температура от 100 до 250°C), и в вакууме, причем вакуум предпочтительно подразумевает низкое давление на уровне 0,2 мбар (20 Па). После высушивания осадок с фильтра предпочтительно подвергается деагломерированию с использованием ударной мельницы, предпочтительно с низкой скоростью подачи и высокой скоростью вращения оси ротора в диапазоне от 1000 до 1000 об/мин, предпочтительно от 5000 до 8000 об/мин, для получения частиц с предпочтительным средним размером (D50) в диапазоне от 0,01 до 10 мкм, D90 в диапазоне от 0,5 до 15 мкм, D99 в диапазоне от 1 до 20 мкм, D100 в диапазоне от 1,5 до 30 мкм и D10 в диапазоне от 0,001 до 0,5 мкм; или частицы могут быть размолоты только предварительно для получения частиц с размерами в диапазоне от 0,01 до 200 мкм.

Вместо ударной мельницы в способе для сокращения размера частиц до минимума, как получаемого из водной дисперсии или эмульсии, могла бы быть использована струйная мельница.

Необязательно, дисперсия геополимера или геополимерного композита могла бы быть высушена распылительной сушкой. Предпочтительно применяется сушилка, оснащенная распылительным соплом, чтобы создавать более узкое распределение частиц по размеру. Преимущество применения такой сушилки состоит в том, что она упрощает процесс, поскольку нет необходимости в заключительной фильтрации, в том числе в вакуумной сушке. Кроме того, в этом случае стадия размалывания не является обязательной, поскольку материал не агломерируется во время формирования осадка на фильтре. Однако, если необхо-

димо, дополнительное сокращение размера частиц возможно при проведении обработки в струйной мельнице в качестве последней стадии. Этим путем агломераты, имеющие размер в диапазоне 10-200 мкм, могут быть в конечном итоге разрушены. В процессе распылительной сушки может быть использована горячая среда, предпочтительно горячий сухой воздух с температурой в диапазоне от 150 до 400°C.

Геополимерный композит

Геополимерный композит, полученный в соответствии с изобретением, предпочтительно синтезируется из метакаолина (геополимерного связующего материала на основе шамотных глин - наносиликата), и также могут быть применены раствор полисиликата натрия или калия, предпочтительно может быть использован раствор на основе натрия, и/или сажа, и/или нефтяной кокс, и/или графит, и/или шамот, и другие кристаллические шамотные глины в качестве сшивающих прекурсоров, и/или диоксид титана, и/или сульфат бария, и/или синтетический рутил, и/или ильменит, и/или перовскит, и/или пирогенный кремнезем, и/или зольная пыль, и/или минерал гидромагнезит/хантит.

Геополимерный композит, например, может содержать до 70% нетеплопрозрачной добавки из группы добавок на углеродной основе, таких как сажа, и/или нефтяные коксы, и/или графит, и/или оксид графена, и/или нанографит. Могут быть добавлены сажа разнообразных типов, нефтяной кокс, графит, оксид графена и нанографит. В дополнение, возможно введение графитизированной сажи вместе с синтетическим или природным графитом, или отдельно от него. Концентрация добавок в геополимерном композите зависит от вязкости геополимерного композита, и тем самым имеет отношение к размеру частиц (нетеплопрозрачных) добавок, и от удельной площади поверхности по BET конкретной добавки.

Порошок геополимерного композита предпочтительно характеризуется следующими параметрами: среднее распределение частиц по размеру, по измерению методом лазерной дифракции, более конкретно, с использованием прибора Malvern Mastersizer согласно стандарту ISO 13320-1. Средний размер частиц должен быть в диапазоне от 0,01 до 200 мкм, предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 30 мкм, и в особенности от 1 до 25 мкм;

удельная площадь поверхности по BET в диапазоне от 0,01 до 10000 м²/г, по измерению анализатором удельной площади поверхности Gemini 2360 от фирмы Micromeritics, согласно стандарту ISO 9277:2010;

содержание влаги в диапазоне от 0,1 до 10% относительно общей массы геополимерного композита.

Каолинит и метакаолин

Каолинит, используемый согласно настоящему изобретению, представляет собой глинистый минерал, состоящий из составленных оксидами алюмосиликатов с формулой $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой слоистый силикатный минерал, с одним тетраэдрическим листом, связанным через атомы кислорода с одним октаэдрическим листом из октаэдров оксида алюминия.

Эндотермическая дегидратация каолинита начинается при температуре 550-600°C, с образованием неупорядоченного метакаолина, но непрерывная потеря гидроксильных групп наблюдается вплоть до 900°C.

Кальцинирование каолиновой глины при температуре 550-900°C, предпочтительно 600-800°C или более, более предпочтительно 600-700°C, приводит к метакаолину, который предпочтительно используется согласно изобретению.

Метакаолин, применяемый согласно изобретению, предпочтительно состоит из

оксида алюминия в количестве в диапазоне 25-50 вес.%, предпочтительно 30-45 вес.% и более предпочтительно 33-43 вес.%.

диоксида кремния в количестве в диапазоне 35-70 вес.%, предпочтительно 50-65 вес.% и более предпочтительно 55-60 вес.%.

Диоксид титана

Диоксид титана находится в форме трех обычных кристаллических фаз, а именно, рутила, анатаза и брукита. Рутил является наиболее стабильной формой, тогда как анатаз и брукит медленно преобразуются в рутил при нагревании выше 550 и 570°C. Все три формы диоксида титана имеют шесть координированных атомов титана в их элементарных ячейках. Структуры рутила и анатаза являются тетрагональными. Диоксид титана характеризуется своими превосходными свойствами обрабатываемости, легкой смачиваемостью и диспергируемостью. Более того, он способен поглощать инфракрасное излучение и в этом качестве применялся в синтезе геополимерного композита согласно изобретению, для снижения теплопроводности вспененного винилароматического полимера (по измерению согласно стандарту ISO 8301).

Диоксид титана, предпочтительно применяемый в настоящем изобретении, имеет содержание TiO_2 в диапазоне 70,0-99,9 вес.%, по измерению согласно стандарту PT-5006, предпочтительно 85,0-99,0 вес.%, более предпочтительно от 90-98 вес.%. Общее содержание Al_2O_3 и SiO_2 составляет величину в диапазоне от 0,1 до 30 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 3-5 вес.%, по измерению согласно стандартам PT-5003 и PT-5002. Плотность предпочтительно составляет 1-7 кг/дм³, по измерению согласно стандарту DIN ISO 787, предпочтительно 2-6 кг/дм³, более предпоч-

тительно 3-5 кг/дм³. Средний размер частиц находится в диапазоне 0,01-100 мкм, предпочтительно в диапазоне 0,1-30 мкм, более предпочтительно 0,5-25 мкм, по измерению с использованием прибора Malvern Mastersizer согласно стандарту ISO 13320-1.

Ильменит

Ильменит представляет собой минерал на основе оксида титана-железа (FeTiO₃), слабо магнитный, рассматриваемый как наиболее важная руда титана. Ильменит чаще всего содержит заметные количества магния и марганца, и полная химическая формула может быть выражена как (Fe, Mg, Mn, Ti)O₃. Ильменит кристаллизуется в тригональной системе. Кристаллическая структура состоит из упорядоченной производной структуры корунда.

Ильменит, как применяемый согласно изобретению, предпочтительно имеет содержание TiO₂ в диапазоне от 10 до 70 вес.%, предпочтительно от 30 до 50 вес.%, более предпочтительно от 40 до 45 вес.%. Предпочтительно, чтобы общее содержание Fe составляло от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 20 до 40 вес.%, более предпочтительно от 33 до 38 вес.%. Содержание SiO₂, MnO, MgO, CaO, Al₂O₃ и V₂O₅ составляет величину в диапазоне от 0,1 до 20 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 1 до 15 вес.%, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 10 вес.%. Плотность предпочтительно составляет от 2 до 6 кг/дм³, по измерению согласно стандарту DIN ISO 787, предпочтительно от 3 до 5 кг/дм³. Средний размер частиц находится в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 30 мкм, по измерению методом лазерной дифракции с использованием прибора Malvern Mastersizer согласно стандарту ISO 13320-1.

Рутил

Рутил представляет собой минерал, состоящий главным образом из диоксида титана (TiO₂). Природный рутил может содержать до 10% железа и значительные количества ниобия и тантала. Рутил кристаллизуется в тетрагональной системе.

Используемый согласно настоящему изобретению диоксид титана предпочтительно имеет содержание TiO₂ в диапазоне от 70,0 до 99,9 вес.%, предпочтительно от 85,0 до 99,0 вес.%, более предпочтительно от 90 до 93 вес.%. Содержание SiO₂ составляет величину в диапазоне от 0,1 до 10 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 1 до 5 вес.%, более предпочтительно от 2 до 4 вес.%. Плотность составляет от 1 до 7 кг/дм³, по измерению согласно стандарту DIN ISO 787, предпочтительно от 2 до 6 кг/дм³, более предпочтительно от 3 до 5 кг/дм³. Средний размер частиц находится в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 25 мкм, по измерению методом лазерной дифракции с использованием прибора Malvern Mastersizer согласно стандарту ISO 13320-1.

Перовскит

Предпочтительно присутствует минерал с общей формулой ABX₃, причем А и В представляют катионы, и Х представляет анионы, причем минерал имеет кристаллическую структуру перовскита (далее "минерал, имеющий структуру перовскита", или "перовскит"). Добавка этого типа сокращает распространение пламени созданием обугленного вещества с высокой вязкостью, и тем самым сокращает каплепадение и воспламенение.

Перовскит, предпочтительно используемый в соответствии с изобретением, имеет следующие специфические свойства:

кристаллическую структуру с общей формулой ABX₃, где А и В представляют два катиона с различными размерами, и Х представляет анион, который связывает их обоих, причем атомы А являются более крупными, чем атомы В, и их ионные радиусы близки к ионному радиусу аниона Х, и тем самым они могут формировать совместно близкую к кубической (орторомбической) упаковку с пространственной группой Pm3m. В структуре катион В является 6-кратно координированным, и катион А 12-кратно координированным с анионами кислорода. Для стехиометрических оксидов в перовските сумма степеней окисления катионов А и В должна быть равной шести.

Катион А предпочтительно выбирается из группы, состоящей из Ca, Sr, Ba, Bi, Ce, Fe и их смесей. Кроме того, атом А может быть представлен также гибридными органо-неорганическими группами, например, (CH₃NH₃)⁺.

Атом В предпочтительно представлен элементами Ti, Zr, Ni, Al, Ga, In, Bi, Sc, Cr, Pb, а также аммониевыми группами. Атом Х предпочтительно представлен кислородом или галогенид-ионом, или их смесями.

К наиболее важным представителям минералов, имеющих структуру перовскита, относятся диэлектрический BaTiO₃, высокотемпературный полупроводник YBa₂Cu₃O_{7-x}, материалы, проявляющие магнитное сопротивление, R_{1-x}A_xMnO₃, где R=La³⁺, Pr³⁺ или другой ион редкоземельного металла, А=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Bi²⁺, Ce²⁺ и мультиферроидные материалы.

Перовскиты имеют выраженные отражательные свойства в широком диапазоне длин волн и высокую оптическую константу, даже в дальней инфракрасной области. Поэтому перовскиты являются отражающими инфракрасное излучение материалами, которые отражают инфракрасное излучение, входящее в состав солнечного света или тому подобного, и снижают уровень поглощения инфракрасного излучения.

Перовскиты согласно изобретению предпочтительно характеризуются удельной площадью поверхности по BET в диапазоне от 0,01 до 100 м²/г, по измерению согласно стандарту ASTM C1069 и ISO 9277, как было разъяснено выше. Активная удельная площадь поверхности по BET предпочтительно составляет величину в диапазоне от 0,1 до 15 м²/г.

Размер частиц в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, по измерению согласно стандартной процедуре с использованием прибора Malvern Mastersizer 2000. Размер частиц предпочтительно составляет величину в диапазоне от 0,1 до 30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 25 мкм.

Натриевый активатор (растворимое стекло) в качестве предпочтительного силиката щелочного металла

Растворимое стекло представляет собой водорастворимый силикат щелочного металла с определенным молярным соотношением M₂O:SiO₂ (M представляет Na или K, или смесь Na или K), соответственно химической формуле M₂O:2SiO₂*nH₂O, причем n составляет между 2 и 6. В настоящем изобретении в одном варианте исполнения M предпочтительно представляет Na.

В альтернативном варианте M представляет K. Хотя силикат калия является более дорогостоящим, чем силикат натрия, свойства геополимеров, полученных с силикатом калия, являются гораздо лучшими, чем свойства, полученные с силикатом натрия.

В настоящем изобретении молярное соотношение M₂O:SiO₂ предпочтительно составляет между 0,2 и 0,8. В нижеследующих примерах раствор силиката щелочного металла содержит от 20 до 30 вес.% по весу SiO₂, от 15 до 26 вес.% K₂O или Na₂O, и от 45 до 65 вес.% по весу воды. Раствор может быть получен заблаговременно или может быть образован растворением твердого (порошкообразного) силиката щелочного металла, присутствующего в смеси, при добавлении воды.

Силикат кальция как часть алюмосиликатного компонента или как алюмосиликатный компонент

Предпочтительны силикаты кальция с атомным отношением Ca/Si, равным или большим, чем 1, такие как волластонит Ca(SiO₃), геленит (2CaO·Al₂O₃·SiO₂), акерманит (2CaO·MgO·2SiO₂). Когда частицы этих веществ подвергаются воздействию щелочного раствора (NaOH или KOH), происходит очень быстрая десорбция CaO так, что атомное отношение Ca/Si становится меньше 1 и приближается к 0,5. Происходит in-situ образование растворимого дисиликата кальция Ca (H₃SiO₄)₂, который содействует геополимерной реакции. Промышленные побочные продукты и остатки высокотемпературных процессов содержат по существу основные силикаты геленит, акерманит и волластонит, и тем самым являются весьма пригодными. Они находятся в шлаке доменной печи.

Под микроскопом примеры цемента на основе отвержденного геополимера показывают, что более мелкие зерна шлака исчезают. Виден только след их первоначальной формы, в форме оболочки, вероятно, сформированной из акерманита, который не прореагировал.

Этот процесс является совершенно обычным, и может быть завершен в пределах 30 мин. Однако, когда шлак имеет зерна очень малого размера, такого как 400 м²/кг или больше (это соответствует среднему размеру зерен d50 10 мкм), отверждение геополимерного композита является слишком быстрым. Теперь, в прототипе, используемый шлак доменной печи имеет удельную площадь поверхности в диапазоне от 400 до 600 м²/кг, то есть d50 менее 10 мкм, такую как в патентном документе WO 98/31644.

В патентах Forts удельная площадь поверхности шлака составляет свыше 400 м²/кг, предпочтительно составляет между 500 и 800 м²/кг. Это не отвечает настоящему изобретению, где, предпочтительно применяются от 5 до 15 частей шлака доменной печи с удельной площадью поверхности менее 380 м²/кг или d50 между 15 и 25 мкм. Это приводит к смесям с жизнеспособностью, варьирующей между 1 и 4 ч.

Как правило, применение силиката кальция улучшает свойства геополимера в результате лучшего растворения метакраолинита в натриевом активаторе.

Сажа

Сажа, как используемая в получении геополимерного композита согласно изобретению, предпочтительно имеет удельную площадь поверхности по BET, как измеренную согласно стандарту ASTM 6556, в диапазоне от 5 до 1000 м²/г. Нижеследующие сорта сажи в пределах этого диапазона удельной площади поверхности по BET могут быть охарактеризованы так:

печная сажа, в которой углеводороды выгорели частично, и немедленно охлаждена водой. Первичная частица состоит из нескольких слоев типа графена, которые объединены с образованием овальных или сферических частиц. Условия обработки влияют на диаметр частиц. Первичные частицы объединяются с образованием агрегатов различных размеров и структуры.

Ацетиленовая сажа имеет особенную важность в электротехнических вариантах применения, и получается частичным окислением газообразного ацетилена при высокой температуре. Ацетиленовая сажа проявляет высокоагрегативную структуру и кристаллическую ориентацию.

Чистый технический углерод, который представляет собой печную сажу, графитизированную во второй стадии непрерывного процесса графитизации в псевдоожиженном слое. Графитизация перегруппировывает графеновые слои в графитную структуру и придает им высокую проводимость. Поглощение влаги является очень ограниченным, и абсорбция растворителей мала.

Ламповая сажа представляет собой тип сажи, полученной из копоти сгоревшего жира, масла, дегтя или смолы. Ламповая сажа представляет собой коричневатый или иссиня-черный пигмент, который

очень стабилен и не подвержен влиянию света, кислот и щелочей. Этот черный, аморфный углеродный пигмент получается термическим разложением 100% натуральных углеводородов. Традиционные типы ламповой сажи являются весьма многообразными, поскольку ламповая сажа получалась сбором копоти из масляных ламп. Материал имеет нерегулярные иглы, кристаллы, дробинки и чешуйки с величиной от 15 до 95 нм.

Во всех аспектах изобретения предпочтительно, чтобы удельная площадь поверхности по BET сажи составляла от 5 до 200 м²/г, предпочтительно от 10 до 150 м²/г, в особенности от 15 до 100 м²/г, по измерению согласно стандарту ISO 9477; содержание серы в саже было в диапазоне от 50 до 20000 млн⁻¹, по измерению согласно стандарту ASTM D1619, предпочтительно от 3000 до 10000 млн⁻¹; йодное число сажи составляло от 10 до 100 мг/г, в особенности от 20 до 80 мг/г, в частности от 25 до 50 мг/г, по измерению согласно стандарту ISO 1304; маслосмкость (OAN) сажи составляла от 50 до 150 см³/100 г, в особенности от 60 до 110 см³/100 г, по измерению согласно стандарту ISO 4656; влагосодержание сажи составляло от 0,2 до 1,5%; красящая способность сажи составляла от 5 до 100%, предпочтительно от 10 до 50% максимум, по измерению согласно стандарту ISO 5435.

Нефтяные коксы

В зависимости от чистоты, условий в коксовальной установке и от последующих кальцинации, могут быть получены многочисленные различные типы кокса. Типичные коксовые продукты представляют собой игольчатый кокс, обычный кокс и губчатый кокс. Игольчатый кокс состоит из высокоструктурированных графеновых слоев. Обычный кокс состоит из нерегулярно ориентированных графеновых слоев. Губчатый кокс представляет собой кокс с высокопористой структурой. Согласно настоящему изобретению применение кокса является предпочтительным для получения геополимерного композита, имеющего содержание серы в диапазоне от 1 до 100000 млн⁻¹, предпочтительно от 50 до 20000 млн⁻¹, по измерению согласно стандарту ASTM D1619, и зольность от 0,1 до 1%. В дополнение, средний размер диаметра частиц кокса предпочтительно должен быть в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 30 мкм, надлежащим образом от 0,5 до 25 мкм.

Для получения благоприятных свойств геополимерного композита и расширенного вспененного композита, дополнительными свойствами кокса предпочтительно являются

йодное число от 10 до 60 мг/г, в особенности от 20 до 50 мг/г, в частности от 25 до 40 мг/г, по измерению согласно стандарту ISO 1304; маслосмкость (OAN) от 10 до 150 см³/100 г, в особенности от 20 до 100 см³/100 г, более предпочтительно от 25 до 50 см³/100 г, по измерению согласно стандарту ISO 4656; влагосодержание от 0,2 до 1,5%; красящая способность от 1 до 100%, предпочтительно от 5 до 50% максимум, по измерению согласно стандарту ISO 5435.

Шамот

Шамот, предпочтительно используемый согласно изобретению, предпочтительно состоит из оксида алюминия в количестве в диапазоне от 25 до 50 вес.%, предпочтительно от 30 до 45 вес.% и более предпочтительно от 33 до 43 вес.%;

диоксида кремния в количестве в диапазоне от 30 до 65 вес.%, предпочтительно от 40 до 60 вес.% и более предпочтительно от 50 до 55 вес.%;

оксида железа(III) в количестве в диапазоне от 0,1 до 4,5 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 4,0 вес.% и более предпочтительно от 1 до 3 вес.%;

оксида кальция и оксида магния в общем количестве в диапазоне от 0,1 до 3 вес.%.

Предпочтительно, чтобы водопоглощение шамота, как применяемого согласно изобретению, составляло 10 вес.% максимум предпочтительно менее 7 вес.% и более предпочтительно ниже 5 вес.%.

Более того, шамот, используемый согласно изобретению, предпочтительно имеет температуру плавления приблизительно 1780°C. Его коэффициент теплового расширения наиболее предпочтительно составляет около 5,2 мм/м и теплопроводность (по измерению согласно стандарту ISO 8301) составляет около 0,8 Вт/(м·К) при 100°C и около 1,0 Вт/(м·К) при 1000°C.

Применяемый в этом изобретении шамот действует как сшивающий прекурсорный агент.

Пирогенный кремнезем

В настоящем изобретении термин "термический кремнеземный порошок" обозначает кремнезем аморфного типа, полученный конденсированием SiO-паров, образованных электроплавкой кремнийсодержащих материалов при очень высокой температуре, как правило, при температуре около 2000°C; указанный силикат щелочного металла предпочтительно получается растворением указанного термического кремнезема в концентрированном растворе NaOH и/или KOH.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения термический кремнеземный порошок получается электроплавкой цирконового песка. Полученный термический кремнеземный порошок пред-

почтительно содержит не более 10% по весу Al_2O_3 , и по меньшей мере 90% по весу SiO_2 . Он имеет химическую формулу между $(13\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3)$ и $(16\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3)$, представляющими оксиды алюмосиликата с Al в координации (IV), с дополнительным аморфным кремнеземом SiO_2 . В следующей части этого описания оксид алюмосиликата, имеющий характеристики этого термического кремнезема, описывается как $(15\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_3)$, однако, без исключения из области изобретения других термических кремнеземных порошков с составами, содержащими не более 10% по весу Al_2O_3 и по меньшей мере 90% по весу SiO_2 .

Пирогенный кремнезем, применяемый в этом изобретении, действует в качестве сшивающего прекурсорного агента и модификатора вязкости.

Хантит и гидромагнезит

Хантит (карбонат магния-кальция с формулой $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$), и гидромагнезит (гидратированный карбонат магния с формулой $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), или их комбинация в определенных соотношениях, применяются согласно изобретению как стимулирующие образование обугленного вещества огнезащитные средства. Хантит и гидромагнезит в соответствии с изобретением предпочтительно имеют следующие специфические свойства:

- объемную плотность от 0,24 до 0,36 кг/м³;
- размер частиц в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, по измерению согласно стандартной процедуре с использованием прибора Malvern Mastersizer 2000. Размер частиц предпочтительно составляет величину в диапазоне от 0,1 до 30 мкм, более предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 25 мкм;
- удельную площадь поверхности по BET предпочтительно в диапазоне от 5 до 30 м²/г и более предпочтительно в диапазоне от 10 до 20 м²/г;
- обугленный остаток при температуре 1000°C, свыше 35 вес.%, предпочтительно свыше 45 вес.% и более предпочтительно свыше 50 вес.%;
- удельный вес в диапазоне от 2,32 до 2,66 г/см³;
- значение pH в диапазоне от 9 до 12;
- твердость согласно шкале Мооса для минералов в диапазоне от 2 до 3;
- маслоемкость в диапазоне от 23 до 39 мл/100 г.

Необработанный антрацит

Необработанный антрацит представляет собой компактное многообразие угля, который характеризуется низким содержанием летучих компонентов, высоким содержанием углерода и высоким уровнем теплоты сгорания. Антрацит представляет собой черный или темно-серый материал с металлоидным блеском. Антрацит образуется в результате воздействия очень высоких температур и очень высокого давления, в ходе диагенетических и метаморфных процессов.

Необработанный антрацит, используемый согласно настоящему изобретению, предпочтительно имеет содержание углерода в диапазоне от 70 до 97 вес.%, более предпочтительно от 92 до 95 вес.%. Зольность составляет величину в диапазоне от 1 до 20 вес.%, более предпочтительно от 5 до 10 вес.%. Содержание серы составляет величину в диапазоне от 0,2 до 5,0 вес.%, более предпочтительно от 0,6 до 2 вес.%. Содержание летучих компонентов составляет величину в диапазоне от 1 до 8 вес.%, более предпочтительно от 2,5 до 5 вес.%. Теплота сгорания варьирует в диапазоне от 20 до 30000 кДж/кг, более предпочтительно от 30 до 29000 кДж/кг. Необработанный антрацит имеет аморфную, неупорядоченную структуру, лишенную графитовых структур.

Кальцинированный газом антрацит

Кальцинированный газом антрацит, применяемый согласно настоящему изобретению, получается из сырьевого антрацита кальцинированием в вертикальной шахтной печи при температуре в диапазоне от 1100 до 1300°C, что приводит к очень однородному конечному продукту.

Кальцинированный газом антрацит имеет содержание углерода в диапазоне от 90 до 99 вес.%, более предпочтительно от 95 до 99 вес.%. Содержание золы составляет величину в диапазоне от 1 до 20 вес.%, более предпочтительно от 3 до 7 вес.%. Содержание серы составляет величину в диапазоне от 0,1 до 1,5 вес.%, более предпочтительно от 0,2 до 1,0 вес.%. В процессе кальцинирования нерегулярные углеродные структуры, или молекулы на углеродной основе, становятся более упорядоченными углеродными слоями и проявляют графитовые структуры.

Электрически кальцинированный антрацит

Электрически кальцинированный антрацит представляет собой углеродсодержащий материал, изготовленный термической обработкой высокосортного антрацитового угля в электрически "отапливаемой" обжиговой печи. Антрацит нагревается до температур в диапазоне от 1900 до 2200°C, что имеет результатом некоторое развитие графитовой структуры в продукте.

Электрически кальцинированный антрацит имеет содержание углерода в диапазоне от 90 до 99 вес.%, более предпочтительно от 95 до 99 вес.%. Содержание золы составляет величину в диапазоне от 1 до 20 вес.%, более предпочтительно от 3 до 8 вес.%. Содержание серы составляет величину в диапазоне от 0,1 до 1,5 вес.%, более предпочтительно от 0,2 до 0,8 вес.%. Содержание летучих компонентов составляет величину в диапазоне от 0,5 до 5,0 вес.%, более предпочтительно от 1 до 3 вес.%. В процессе кальцинирования нерегулярные углеродные структуры

ры, или молекулы на углеродной основе, становятся более упорядоченными углеродными слоями и проявляют графитовые структуры.

Полифосфат аммония

Полифосфат аммония представляет собой неорганическую соль полифосфорной кислоты и аммиака. Цепи этого полимерного соединения могут иметь переменную длину (n) и быть разветвленными, и длина может быть более 1000.

В твердом состоянии порошок полифосфата аммония (APP) может иметь форму со средним размером частиц (D_{50}) в диапазоне от 1 до 30 мкм.

Короткие и линейные цепи APP ($n < 100$) являются чувствительными к воде (к гидролизу). Короткая и линейная цепь APP будет начинать разлагаться при температурах выше 150°C .

Длинная цепь APP со значением " n " свыше 1000 начинает разлагаться при температурах выше 300°C до полифосфорной кислоты и аммиака. Его сшитая/разветвленная структура проявляет очень низкую растворимость в воде ($< 0,1$ г/100 мл).

APP главным образом используется в полиолефинах (полиэтилен (PE), полипропилен (PP)), термоактивных смолах, таких как эпоксидные смолы, полиуретановые, ненасыщенные сложноэфирные, фенольные смолы, и другие. APP представляет собой нетоксичный, экологически безопасный материал, и не создает дополнительные количества дыма. Было выявлено синергическое действие геополимера и APP, геополимерного композита и APP, и геополимера-APP, проявляющееся в улучшении характеристик самозатухания вспученных винилароматических полимерных пеноматериалов.

Наиболее предпочтительно, чтобы геополимер или геополимерный композит содержал определенное количество воды, предпочтительно от 0,5 до 20 вес.%, более предпочтительно от 1 до 15 вес.%, в частности от 2 до 10 вес.%.

Содержание воды в конечном (модифицированном) геополимере или (модифицированном) геополимерном композите, как полученных согласно настоящему изобретению, в альтернативном варианте предпочтительно составляет величину в диапазоне от 1 до 50 вес.%, предпочтительно от 2 до 30 вес.%, более предпочтительно от 3 до 20 вес.%.

(Модифицированный) геополимер или (модифицированный) геополимерный композит, как полученные согласно настоящему изобретению, могут быть использованы совместно с бромированным огнезащитным средством. Поскольку бромированные огнезащитные средства имеют ограниченную совместимость с продуктами, имеющими определенное содержание натрия, содержание натрия в (модифицированном) геополимере или (модифицированном) геополимерном композите поэтому предпочтительно составляет менее 5000 млн^{-1} , более предпочтительно менее 500 млн^{-1} , в частности менее 200 млн^{-1} , такое как менее 100 млн^{-1} , или даже меньше, чем 50 млн^{-1} , в каждом случае в расчете на сухую массу.

Если (модифицированный) геополимер или (модифицированный) геополимерный композит, используемый/полученный согласно настоящему изобретению, не применяется вместе с бромированным огнезащитным средством, то содержание натрия не обязательно должно быть низким. В этом варианте исполнения содержание натрия в (модифицированном) геополимере или (модифицированном) геополимерном композите предпочтительно составляет менее 50000 млн^{-1} , более предпочтительно менее 10000 млн^{-1} , в частности, менее 50000 млн^{-1} , в каждом случае в расчете на сухую массу.

II) Гомополимер или геополимерный композит

Согласно второму аспекту изобретение относится к геополимеру или геополимерному композиту, как получаемым согласно способу первого аспекта изобретения.

Согласно настоящему изобретению способ в варианте исполнения I может быть следующим:

- i) перемешивание алюмосиликатного компонента с раствором силиката щелочного металла, с образованием золя-геля,
- ii) необязательно добавление компонента второй добавки, предпочтительно нанокompонента, к золю-гелю с образованием наполненного геля,
- iii) перемешивание наполненного геля с образованием наполненного геополимера,
- iv) добавление воды с образованием разбавленного геля, необязательно добавления поверхностно-активного вещества, предпочтительно ионного поверхностно-активного вещества,
- v) проведение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией для возбуждения кавитации,
- vi) необязательно затем модифицирование кислотой после стадии v), обеспечивающее снижение величины pH и вызывающее декантацию,
- vii) необязательно проведение обесщелачивания,
- viii) необязательно мембранная фильтрация и промывание осадка на фильтре,
- ix) необязательно модифицирование кислотой в стадии vii) перед промыванием осадка на фильтре или после него,
- x) необязательно модифицирование ионным обменом в стадии vii) перед промыванием осадка на фильтре или после него,
- xi) стадия репульпирования, предпочтительно в деминерализованной воде, и затем необязательное

модифицирование кислотой или солью, с последующей мембранной фильтрацией,

xii) необязательно стадия вакуумной сушки в фильтр-прессе,

xiii) необязательно измельчение сухого осадка с фильтра и деагломерирование в струйной мельнице или ударной мельнице,

xiv) необязательно распылительная сушка геополимерных частиц или частиц геополимерного композита для удаления воды без выполнения ненужного агломерирования.

Согласно настоящему изобретению вариант исполнения II может быть проведен следующим образом:

i) перемешивание алюмосиликатного компонента с раствором силиката щелочного металла, с образованием золя-геля,

ii) необязательно добавление компонента второй добавки, предпочтительно нанокompонента, к золю-гелю с образованием наполненного геля,

iii) перемешивание наполненного геля с образованием наполненного геополимера,

iv) добавление воды с образованием разбавленного геля,

v) эмульгирование золя-геля в органической фазе, предпочтительно с использованием поверхностно-активного вещества, предпочтительно неионного поверхностно-активного вещества или по меньшей мере ионного поверхностно-активного вещества, содержащего дикатион,

vi) проведение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработкой с высокой энергией для возбуждения кавитации,

vii) отпаривание паром для удаления органической фазы,

viii) диспергирование фазы геополимера или геополимерного композита в воде, предпочтительно деминерализованной воде,

ix) необязательно затем модифицирование кислотой после стадии viii),

x) необязательно мембранная фильтрация и промывание осадка на фильтре,

xi) необязательно модифицирование кислотой в стадии ix) перед промыванием осадка на фильтре или после него,

xii) необязательно модифицирование ионным обменом в стадии g) перед промыванием осадка на фильтре или после него,

xiii) необязательно стадия репульпирования, предпочтительно в деминерализованной воде, и затем необязательное модифицирование кислотой или солью, с последующей мембранной фильтрацией,

xiv) необязательно стадия вакуумной сушки в фильтр-прессе,

xv) необязательно измельчение сухого осадка с фильтра и деагломерирование в струйной мельнице или ударной мельнице,

xvi) необязательно, распылительная сушка геополимерных частиц или частиц геополимерного композита для удаления воды без выполнения ненужного агломерирования.

Как правило, в первой стадии а) проводится высокоскоростное перемешивание и растворение аморфной фазы алюмосиликатного прекурсора и/или фосфоалюминатного компонента в щелочном растворе, полученном из водного раствора гидроксида натрия, и диоксида кремния (растворимого стекла), или водного раствора диоксида натрия, или водного раствора алюмината натрия, с добавлением фосфоалюмината или без него. В частности, прекурсором мог бы быть дегидроксилированный каолинит, метакаолин или метакаолинит, но также зольная пыль, топочный шлак, красный шлам, термический кремнезем, пирогенный кремнезем, галлузит, и их смесь. После активации и растворения ортосиликатный мономер $[(\text{HO})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3]$ подвергается поликонденсации и образует золь-гель, так называемый "гель". Перемешивание продолжается в стадии d), с последующим добавлением второго компонента, который мог бы представлять собой кокс, антрацит, оксид графена, оксиды металлов, сульфиды металлов, или металлы, или их смесь, в форме микро- или нанопорошка. Во время стадии b) вода может быть введена как добавка для модифицирования вязкости, и/или силан и/или латекс как модификаторы адгезии. Необязательно, если второй компонент находится в наноформе, может быть выполнено диспергирование его в воде, и он может быть добавлен в этой форме для формирования геополимерного золя-геля в стадии b). Перемешивание выполняется в течение предпочтительного периода времени минимум 15 мин, максимум 24 ч, более предпочтительно около 1 ч. Во время перемешивания в стадии d) может быть введена вода как добавка для модифицирования вязкости, в d) добавляется большее количество воды для разбавления геля, в массовом отношении к гелю от 1/1 до 1/20, предпочтительно от 1/2 до 1/10. Перемешивание с высокой сдвиговой нагрузкой в стадиях а) и с) применяется с использованием роторно-статорного гомогенизатора, с предпочтительной скоростью в диапазоне от 5000 до 30000 об/мин, более предпочтительно от 10000 до 25000 об/мин.

В стадии с) добавляется избыток воды и продолжается перемешивание с высокой сдвиговой нагрузкой. Вместе с водой могло бы добавляться поверхностно-активное вещество, предпочтительно ионное поверхностно-активное вещество, такое как додецилсульфат натрия (SDS), для улучшения формирования более мелких и более однородных частиц. При надлежащем разбавлении золя-геля водой возрастает значение pH, обуславливая гидролиз гелевой фазы, причем перемешивание с высокой сдвиговой нагрузкой в стадии d) содействует отделению жидкостной фазы от геля. Даже лучшее разделение фаз и

образование однородных частиц могло бы быть стимулировано подведением энергии ультразвукового излучения, тем самым это может быть выполнено в стадии е). Могут быть применены частоты в широком диапазоне, начиная от 10 Гц и вплоть до около 50 кГц, в частности около 35 кГц. Гидролиз твердой фазы из геля мог бы быть ускорен добавлением кислоты, предпочтительно соляной кислоты, и вызывая более быструю декантацию, обусловленную снижением величины рН в стадии е).

Стадия f) представляет собой обесщелачивание для удаления катионов из геополимерной матрицы, предпочтительно добавлением концентрированной соляной кислоты к частицам геополимера или геополимерного композита, суспендированным в воде. Реакция предпочтительно выполняется в пределах 1 ч и в диапазоне температур 50-90°C, в нагреваемом/охлаждаемом диссольвере, со скоростью перемешивания в диапазоне от 500 до 1500 об/мин. Реакция обычно имеет результатом выделение сероводорода и диоксида серы, а также изменение величины рН в диапазоне 3-13; в дополнение, вязкость суспензии значительно возрастает вследствие изменения поверхности частиц и взаимодействия геополимера с водой.

В способе получения порошка геополимера или геополимерного композита согласно варианту исполнения (II) применяется эмульсия золя-геля геополимера или геополимерного композита, как описывается следующими технологическими стадиями:

- i) перемешивание алюмосиликатного компонента с раствором силиката щелочного металла, с образованием золя-геля,
- ii) необязательно добавление компонента второй добавки, предпочтительно нанокompонента, к золю-гелю с образованием наполненного геля,
- iii) перемешивание наполненного геля с образованием наполненного геополимера,
- iv) добавление воды с образованием разбавленного геля,
- v) эмульгирование золя-геля в органической фазе, предпочтительно с использованием поверхностно-активного вещества, предпочтительно неионного поверхностно-активного вещества, или по меньшей мере ионного поверхностно-активного вещества, содержащего дикатион,
- vi) проведение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией для возбуждения кавитации,
- vii) отпаривание паром для удаления органической фазы,
- viii) диспергирование фазы геополимера или геополимерного композита в воде, предпочтительно деминерализованной воде,
- ix) необязательно затем модифицирование кислотой после стадии viii),
- x) необязательно мембранная фильтрация и промывание осадка на фильтре,
- xi) необязательно модифицирование кислотой в стадии vii) перед промыванием осадка на фильтре или после него,
- xii) необязательно модифицирование ионным обменом в стадии vii) перед промыванием осадка на фильтре или после него,
- xiii) репульпирование, предпочтительно в деминерализованной воде, и затем необязательное модифицирование кислотой или солью, с последующей мембранной фильтрацией,
- xiv) необязательно стадия вакуумной сушки в фильтр-прессе,
- xv) необязательно измельчение сухого осадка с фильтра и деагломерирование в струйной мельнице или ударной мельнице,
- xvi) необязательно распылительная сушка геополимерных частиц или частиц геополимерного композита для удаления воды без выполнения ненужного агломерирования.

Основное различие между вариантом исполнения I и вариантом исполнения II состоит в формировании твердой фазы для получения частиц из золя-геля геополимера или геополимерного композита.

В стадии e2), то есть, согласно варианту исполнения II, получается смесь органического растворителя с поверхностно-активным веществом или смесью поверхностно-активных веществ и/или стабилизаторами. Стабилизация с использованием поверхностно-активных веществ предпочтительна, поскольку эмульсии типа вода-в-масле (W/O) обычно представляют собой нестабильные системы. Могут быть использованы ионные, а также неионные поверхностно-активные вещества, растворимые в органической фазе (масле или органическом растворителе). Однако лучшие результаты наблюдаются, когда применяются неионные эмульгаторы. Фактором, играющим существенную роль в стабильности конечной эмульсии, является соотношение между органической фазой и поверхностно-активным веществом или смесью поверхностно-активных веществ, а также соотношение между самими поверхностно-активными веществами (в случае применения двух или более поверхностно-активных веществ в смеси). Обычно рекомендуется использовать от 0,1 до 50 вес.% поверхностно-активного вещества относительно органической фазы, предпочтительно от 5 до 30 вес.%. Чтобы ввести гель геополимера или геополимерного композита (как первоначально сформированный в стадиях a-b) в виде диспергированной в воде фазы в сплошную фазу органического растворителя, геополимерный гель в стадии v) разбавляется водой, предпочтительно деминерализованной водой. Разбавленный водой геополимер или геополимерный композит может быть добавлен по каплям в стадии e2) в смесь органического растворителя и поверхностно-активного вещества.

В качестве органической фазы предпочтительно могли бы быть применены следующие неполярные

растворители: пентан, циклопентан, гексан, циклогексан, бензол, толуол, 1,4-диоксан, хлороформ, диэтиловый простой эфир, дихлорметан.

Предпочтительным является применение таких следующих неионных поверхностно-активных веществ, как из группы полисорбатов, полуксамеров, стеаратов глицерина, стеаратов сорбитана, алкилполигликозидов, кокоамидов, мальтозидов, монолауринов, глюкозидов, ноноксинолов, глицеридов, производных цетилового спирта, этоксилатов. Могут быть использованы ионные поверхностно-активные вещества, такие как дикатионные производные, применяемые для формирования W/O-эмульсий, предпочтительно поверхностно-активные вещества на основе кальция, такие как додецилсульфонат кальция или смеси его с поверхностно-активными веществами на основе натрия.

Было найдено, что с использованием эмульсионного способа согласно варианту исполнения II можно получать даже более тонкодисперсные частицы, по сравнению со способом диспергирования в воде согласно варианту исполнения I. Те же способы диспергирования могут быть применены в стадии f), которая могла бы начинаться перед добавлением разбавленного геополимера геля геополимерного композита. Для высокоскоростного гомогенизирования обычно применяется роторно-статорный гомогенизатор со скоростью вращения предпочтительно выше 10000 об/мин, более предпочтительно выше 20000 об/мин. Предпочтительна ультразвуковая обработка для значительного сокращения размеров частиц, в особенности ниже 1 мкм, начиная с частоты 10 Гц, предпочтительно 35 Гц. Если желателен размер частиц ниже 0,5 мкм, должна использоваться частота выше 30 кГц.

В стадии e) важно удалять органическую фазу (растворитель с поверхностно-активным веществом) из частиц геополимера или геополимерного композита. На этом основании применим способ отпаривания паром. Эмульсия впрыскивается в отпарную колонну из верхней стороны колонны, перегретый пар с температурой в диапазоне 150-350°C нагнетается со стороны дна. Перегретый пар нагревает эмульсию и тем самым испаряет низкокипящую фазу и создает турбулентность в твердой части эмульсии. Этот эффект создается в противоточном течении подаваемых эмульсии и пара. Нелетучая фаза (геополимер или геополимерный композит) промывается горячей водой в нижней секции колонны. Летучая фаза, содержащая воду, органический растворитель и поверхностно-активное вещество (которое разлагается), удаляется через верх колонны. Газы конденсируются и образуют двухфазную смесь. Затем растворитель отгоняется и может быть повторно использован в стадии эмульгирования. Вода, с остатками поверхностно-активного вещества и остатками его разложения, направляется в систему сточных вод, включающую декантацию и обратный осмос. Если необходимо, может быть выполнено второе отпаривание, чтобы снизить содержание растворителя и поверхностно-активного вещества до минимума. Водная паста геополимера или геополимерного композита может быть затем диспергирована в воде для выполнения технологических стадий f) и g).

Преимущества настоящего изобретения станут очевидными из нижеследующих примеров. Если не оговаривается иное, все процентные доли приведены по весу.

Кроме того, всякий раз, когда в описании приводится ссылка на количество любой добавки "по весу полимера", этим подразумевается количество добавки по весу полимерного компонента, включая (твердые и, если имеются, жидкие) добавки, но исключая пропеллент.

Примеры

Нижеследующие примеры показывают, что геополимер или геополимерный композит может быть получен гораздо более простым способом, чем представленный ранее, без необходимости в стадиях отверждения, высушивания и размалывания.

Пример 1,

В этом примере частицы геополимера были получены эмульгированием золя-геля.

8,5 кг термического кремнезема (фирмы Hueber), 10,6 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 12 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 минут при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. После этого к композиции добавили 27 кг деминерализованной воды. Между тем приготовили раствор 150 кг циклогексана и 50 кг моностеарата полиэтиленгликоля-сорбитана (Polysorbate 60) и после около 30 мин перемешивания при комнатной температуре раствор подвергли ультразвуковой обработке и нагрели до 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера вылили в раствор циклогексана и моностеарата полиэтиленгликоля-сорбитана (Polysorbate 60) со скоростью 10 дм³/минуту, при непрерывном перемешивании со скоростью 700 об/мин и при температуре 40°C. Полученную эмульсию выдерживали при перемешивании в течение еще 15 мин при температуре 40°C, пока не произошло значительное возрастание вязкости. Для проведения анализа размеров частиц 3 г образца промыли 150 см³ этанола. Полученный продукт смешали с 20 г воды и провели измерение размера частиц с использованием мокрого метода. Эксперименты по динамическому рассеянию света показали, что эмульсия имела распределение частиц по размеру 0,6 мкм (фиг. 1). В следующей стадии эмульсию подвергли центрифугированию, декантации в воде и фильтрации. Осадок суспендировали в воде, провели отпаривание паром от остатка органического растворителя в отпарной колонне, и затем диспергировали в воде для дальнейшей обработки. Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 200 млн⁻¹. Наконец, после процесса

измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 0,9 мкм.

Пример 2.

В этом примере геополимерный композит был получен эмульгированием золя-геля и с добавлением сажи со средним размером первичных частиц 95 нм.

8,5 кг термического кремнезема (фирмы Hueber), 10,6 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis), 4,8 кг сажи (фирмы Orion Carbons) и 12 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. После этого к композиции добавили 27 кг деминерализованной воды. Между тем приготовили раствор 150 кг циклогексана и 50 кг моностеарата полиэтиленгликоля-сорбитана (Polysorbate 60) и после около 30 мин перемешивания при комнатной температуре раствор подвергли ультразвуковой обработке и нагрели до 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера вылили в раствор циклогексана и моностеарата полиэтиленгликоля-сорбитана (Polysorbate 60) со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании со скоростью 700 об/мин и при температуре 40°C. Полученную эмульсию выдерживали при перемешивании в течение еще 15 мин при температуре 40°C, пока не произошло значительное возрастание вязкости. Для проведения анализа размеров частиц 3 г образца промыли 150 см³ этанола. Полученный продукт смешали с 20 г воды и провели измерение размера частиц с использованием мокрого метода. Эксперименты по динамическому рассеянию света показали, что эмульсия имела идентичное распределение частиц по размеру (0,6 мкм), как в примере 1 (фиг. 2). В следующей стадии эмульсию подвергли центрифугированию, декантации в воде и фильтрации. Осадок суспендировали в воде, провели отпаривание паром от остатка органического растворителя в отпарной колонне, и затем диспергировали в воде для дальнейшей обработки. Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 300 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 1 мкм.

Пример 3.

В этом примере геополимер был получен декантацией золя-геля с добавлением соляной кислоты.

12,75 кг кремнезема (фирмы Hueber), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 500 об/мин, пока паста не стала однородной. Между тем в отдельном резервуаре приготовили раствор 60 кг деминерализованной воды и 1% додецилсульфата натрия (SDS). В следующей стадии полученный гель геополимера вылили в раствор воды и SDS со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании со скоростью 500 об/мин и при комнатной температуре. Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течение еще 60 мин и после этого добавили 30 кг 37%-ной HCl, со скоростью добавления 10 дм³/мин. Смесь профильтровали и осадок промыли водой. Небольшой образец осажденного продукта отобрали для измерения распределения частиц по размеру. Эксперименты по статическому рассеянию света показали, что эмульсия имела распределение частиц по размеру d₅₀=4,4 мкм (фиг. 3). Суспензию профильтровали и диспергировали в воде для выполнения дополнительного модифицирования. Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 100 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 2,5 мкм.

Пример 4.

В этом примере геополимер был получен декантацией с добавлением поверхностно-активного вещества KPS, без добавления соляной кислоты.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. Между тем в отдельном резервуаре приготовили раствор 300 кг деминерализованной воды и 2% персульфата натрия (KPS), подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера вводили по каплям в раствор воды и KPS со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 24000 об/мин и при температуре 40°C. Полученную эмульсию выдерживали при перемешивании в течение еще 60 мин при температуре 40°C и отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру, остальное количество материала оставили для седиментации и после этого смешали с водой. Эксперименты по статическому рассеянию света показали, что дисперсия имела распределение частиц по размеру 0,9 мкм (фиг. 4). Суспензию профильтровали и диспергировали в воде для выполнения дополнительного модифицирования. Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 200 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 1 мкм.

Пример 5.

В этом примере геополимер был получен декантацией с добавлением поверхностно-активного вещества SDS, без добавления соляной кислоты.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия

(фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. Между тем в отдельном резервуаре приготовили раствор 300 кг деминерализованной воды и 0,7% додецилсульфата натрия (SDS), подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера вылили в раствор воды и SDS со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 9400 об/мин и при температуре 40°C. Полученную эмульсию выдерживали при перемешивании в течение еще 30 мин при температуре 40°C и отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру, остальное количество материала оставили для седиментации и после этого промыли водой. Эксперимент по статическому рассеянию света показал, что дисперсия имела распределение частиц по размеру $d_{50}=1,1$ мкм (фиг. 5). Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 300 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 1 мкм.

Пример 6.

В этом примере геополимер был получен только декантацией, без добавления избытка воды.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. Между тем в отдельном резервуаре приготовили 300 кг деминерализованной воды, подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера вылили в воду со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 24000 об/мин и при температуре 40°C. Полученную композицию выдерживали при перемешивании в течение 2,0 ч при температуре 40°C. Отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру, и остальное количество материала оставили для седиментации. Эксперимент по статическому рассеянию света показал, что смесь имела распределение частиц по размеру $d_{50}=1,1$ мкм (фиг. 6). Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 200 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 1 мкм.

Пример 7.

В этом примере геополимерный композит был получен декантацией с добавлением избытка воды и с добавлением оксида нанографена со средним размером частиц 500 нм.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. В следующей стадии добавили 7,5 кг оксида нанографена (фирмы Gargmor) при непрерывном перемешивании, и перемешивание продолжали в течение дополнительных 30 мин. Между тем в отдельном резервуаре приготовили 300 кг деминерализованной воды, подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера с оксидом нанографена вылили в воду со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 24000 об/мин и при температуре 40°C. Полученную композицию выдерживали при перемешивании в течение 2 ч при температуре 40°C. Отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру и остальное количество материала оставили для седиментации. Эксперимент по статическому рассеянию света показал, что эмульсия имела распределение частиц по размеру $d_{50}=1,0$ мкм (фиг. 7). Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 200 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 1 мкм.

Пример 8.

В этом примере геополимерный композит был получен декантацией, с добавлением избытка воды и с добавлением оксида титана, имеющего средний размер частиц 100 нм.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. В следующей стадии добавили 7,5 кг нано-TiO₂ (фирмы Showa America) при непрерывном перемешивании и перемешивание продолжали в течение дополнительных 30 мин. Между тем в отдельном резервуаре приготовили 300 кг деминерализованной воды, подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимера с нано-TiO₂ вылили в воду со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 24000 об/мин и при температуре 40°C. Полученную композицию выдерживали при перемешивании в течение 2 ч при температуре 40°C. Отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру, и остальное количество материала оставили для седиментации. Распределение частиц по размеру $d_{50}=1,0$ мкм (фиг. 8). Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 100 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 0,8 мкм.

Пример 9.

В этом примере геополимерный композит был получен декантацией, с добавлением избытка воды и с добавлением нефтяного кокса, имеющего D50 3,0 мкм.

12,75 кг термического кремнезема (фирмы Saint Gobain), 17,25 кг компонента алюмината натрия (фирмы Chemexis) и 18 кг деминерализованной воды поместили в резервуар. Композицию перемешивали при комнатной температуре в течение 60 мин при скорости 700 об/мин, пока паста не стала однородной. В следующей стадии добавили 13,5 кг нефтяного кокса (фирмы Oxbow) при непрерывном перемешивании и перемешивание продолжали в течение дополнительных 30 мин. Между тем в отдельном резервуаре приготовили 300 кг деминерализованной воды, подвергли ультразвуковой обработке и нагревали до температуры 40°C. В следующей стадии полученный гель геополимерного композита вылили в воду со скоростью 10 дм³/мин, при непрерывном перемешивании с использованием гомогенизатора со скоростью 24000 об/мин и при температуре 40°C. Полученную композицию выдерживали при перемешивании в течение 2 ч при температуре 40°C. Отобрали небольшой образец для измерения распределения частиц по размеру и остальное количество материала оставили для седиментации. Распределение частиц по размеру d50=3,0 мкм (фи. 9). Содержание натрия по анализу конечного порошка составляло 200 млн⁻¹. Наконец, после процесса измельчения в струйной мельнице, были получены частицы со средним размером 3,0 мкм.

Во всех вышеуказанных экспериментах для геополимера или геополимерного композита были выполнены дополнительные технологические стадии:

- 1) обесщелачивание,
- 2) стадия первой фильтрации,
- 3) промывание технической водой,
- 4) промывание раствором кислоты,
- 5) гранулирование и добавление для проведения репульпирования в 0,1%-ном растворе кислоты,
- 6) стадия второй фильтрации,
- 7) промывание деминерализованной водой,
- 8) модифицирование 3%-ным водным раствором фосфорной кислоты,
- 9) опять диспергирование в воде,
- 10) распылительная сушка,
- 11) размалывание в струйной мельнице для получения частиц с самым малым размером.

Необязательно, водную дисперсию частиц геополимера или геополимерного композита (оба полученные способом эмульгирования или декантации), содержащую 2 части воды и 1 часть порошка, затем поместили в нагретый диссольтер (реактор) емкостью 0,4 м³, оснащенный высокоскоростной мешалкой и спирально-лопастной мешалкой, движущейся близко к стенкам диссольтера. Затем в реактор добавили концентрированную водную соляную кислоту (30%-ную) (в количестве 44% относительно веса порошка) в течение 5 мин и провели обесщелачивание. Начальное значение pH, как измеренное перед добавлением кислоты, составляло 13, после 60 мин перемешивания и обесщелачивания конечное значение pH составляло 7,5. Воду (фильтрат) с удельной электропроводностью около 80000 мкСм/см отфильтровали от порошка геополимерного композита, и получили осадок, содержащий приблизительно 50 вес.% воды. Затем часть технической воды использовали для вымывания из осадка остаточного хлорида натрия и других хлоридов. Промывание продолжали в течение 20 мин для получения фильтрата с удельной электропроводностью ниже 400 мкСм/см.

В альтернативном варианте могла бы быть использована деминерализованная вода, снижая удельную электропроводность фильтрата ниже 300 мкСм/см. Чтобы содействовать устранению эффекта тиксотропии, промывание 0,1%-ным раствором соляной кислоты могло бы быть выполнено после промывания технической или деминерализованной водой. После этого применяли отжим на мембране с давлением 16 бар (1,6 МПа), чтобы повысить содержание твердых веществ до 55 вес.%. Осадок извлекли из пресса, гранулировали и загрузили в диссольтер для репульпирования с такой же системой перемешивания, как в реакторе для обесщелачивания. Выполнили дополнительное вымывание солей в разбавленный (0,1%) раствор соляной кислоты и деминерализованную воду. После репульпирования суспензию профильтровали и осадок промывали в течение около 20 мин для получения фильтрата с удельной электропроводностью ниже 100 мкСм/см. В качестве следующей стадии осадок промывали 3%-ным по весу раствором фосфорной кислоты (предпочтительно имеющей концентрацию 75%) в деминерализованной воде. Его нагнетали через фильтр-пресс для модифицирования поверхности геополимера или геополимерного композита. Затем осадок с содержанием воды около 45 вес.% опять диспергировали в воде, в диссольтере для репульпирования. Наконец, была распылительная сушка, и был создан свободно текучий порошок со средним размером частиц 10 мкм. Порошок был пневматически транспортирован в процесс измельчения в струйной мельнице для получения частиц со средним размером частиц ниже или по меньшей мере 5 мкм или менее согласно источнику полученного геополимера или геополимерного композита. Для всех порошков анализировали содержание натрия.

Описание анализа натрия

Тигель с 0,05 г высушенного образца помещают в печь на 5 ч при температуре 500°C для выжигания.

ния. Золу после выжигания охлаждают, в следующей стадии в тигель с образцом добавляют около 10 мл деминерализованной воды с 1 мл HCl (35-38%) и содержимое нагревают с использованием лабораторной горячей плитки при температуре 140°C в течение 30 мин. Образец охлаждают и переносят через фильтр (заранее очищенный по меньшей мере 3 раза с использованием деминерализованной воды) в колбу емкостью 100 мл, в следующей стадии добавляют 8 мл 1 М раствора азотной кислоты с 4 мл спектрального буфера из хлорида цезия (2,5% Cs). Одновременно с образцом для анализа получают один контрольный (холостой) образец с использованием такой же методики и тех же реагентов.

Раствор образца, как полученного с использованием описанной выше процедуры, используют для измерения в Атомно-Абсорбционном спектрометре, с использованием прибора AA iCE 3500 GFS35Z, и по следующим параметрам: рабочий режим: абсорбция, длина волны: 589,0 нм, щель: 0,2 нм.

Представленная процедура анализа основывается на анализе для определения Na согласно стандарту PN-ISO 9964-1:1994+Apl:2009, приготовление образца основывается на внутренней процедуре по стандарту 61/A, выпуск 3, датированный 30.04.2009.

Получение вспениваемого винилароматического полимера

Смесь винилароматического полимера в форме гранул, содержащую 0,5 вес.% Emerald 3000, 0,1 вес.% бикумила и 0,15 вес.% зародышеобразователя (Polywax 2000) дозировали в основной бункер двухшнекового экструдера 32D/40 мм с однонаправленными шнеками. Температура расплава в основном экструдере составляла 180°C.

Порошок геополимерного композита, как полученный в примере 2, дозировали при концентрации 16 вес.% в боковой отвод (54D/25 мм) двухшнекового экструдера с однонаправленными шнеками через два боковых питателя и винилароматический полимер (в форме гранул) дозировали в основной бункер этого экструдера. Расплав, содержащий 30 вес.% концентрированной геополимерной добавки, транспортировался в основной экструдер. Температура расплава внутри экструдера составляла 190°C.

Пенообразователь (смесь н-пентана/изопентана в соотношении 80/20%) нагнетали в основной 32D/40 мм экструдер ниже по потоку относительно места впрыскивания расплава из бокового двухшнекового экструдера. Концентрация пенообразователя составляла 5,5 вес.% в расчете на общую массу продукта.

Расплав винилароматического полимера, содержащего огнезащитный состав Emerald 3000, бикумил, зародышеобразователь, геополимерный композит и пенообразователь, направляли в охлаждаемый экструдер 30D/90 мм и нагнетали через статический смеситель длиной 60 мм, насос расплава, заменитель фильтра, перепускной клапан, экструдировали через головку с отверстиями диаметром 0,75 мм и гранулировали под водой с помощью вращающихся ножей. Ниже по потоку округлый продукт, гранулят с распределением частиц по размеру 99,9% фракции величиной 0,8-1,6 мм, центрифугировали для удаления воды и в конечном итоге покрывали подходящей смесью стеарата магния с моностеаратом и тристеаратом глицерина. Температура расплава в охлаждаемом экструдере составляла 170°C.

Покрытые бусины были подвергнуты вспениванию для измерения конечных общих свойств расширенного вспененного композита:

- 1) теплопроводности согласно стандарту ISO 8301;
- 2) механических характеристик (прочности на сжатие и изгиб) согласно стандарту EN 13163;
- 3) воспламеняемости согласно методам испытания: EN ISO 11925-2 и DIN 4102 B2;
- 4) Размерная стабильность при заданной температуре и условиях влажности расширенного вспененного материала была измерена согласно стандарту PN-EN 1604+AC, который обычно применяется для XPS-материалов (экструдированных полистиролов).

Подвергаемый расширению гранулят с распределением частиц по размеру от 0,8 до 1,6 мм был обработан в резервуаре для предварительного вспенивания в течение 50 секунд паром, имеющим давление 0,2 кПа, и затем был высушен в присоединенной сушилке с псевдоожиженным слоем. Плотность полученных бусин составляла 15 кг/м³. Затем расширенные бусины были кондиционированы в бункере в течение 24 ч и введены в кокиль с размерами 1000×1000×500 мм. Пар, имеющий давление 0,7 кПа, был использован для сплавления бусин и для получения отформованных блоков, имеющих плотность 15,5 кг/м³. Продолжительность охлаждения формы в этом случае составляла 70 с. Готовый блок разрезали на пластины, и затем после 6 дней кондиционирования при комнатной температуре отобрали образцы.

Пример 1/2.

В этом примере геополимерный композит, как полученный с добавлением обычной сажи (приобретаемой в фирме Orion Carbons), использовали в количестве 16 вес.%. Пример показывает, что хорошие характеристики вспенивания, включающие низкое значение "лямбда", могут быть получены в особенности, когда использовались частицы со средним размером (D50) 1,0 мкм.

Пример 2/9.

В этом примере применяли геополимерный композит, как полученный с добавлением оксида графена, со средним размером частиц 1 мкм. Также были получены хорошие характеристики вспенивания, включающие низкое значение "лямбда".

Пример 3/9.

В этом примере применяли геополимерный композит, как полученный с добавлением нефтяного кокса сажи, со средним размером частиц 3 мкм. Пеноматериал опять проявляет хорошие свойства.

Таблица 11.1. Обобщение примеров для полученных вспененных EPS-материалов (пенополистиролов)

Примеры	1/2	2/9	3/9
Synthos PS 585X	да	да	да
Геополимерный композит (вес.%)	16 /2/	16 /7/	12,2 /9/
/тип/			
Emerald 3000 (вес.%)	0,5	0,5	0,5
Примеры	1/2	2/9	3/9
Бикумил (вес.%)	0,1	0,1	0,1
Polywax 2000 (вес.%)	0,15	0,15	0,15
Пентан/изопентан 80/20 (вес.%)	5,5	5,5	5,5

Таблица 12. Параметры расширенных вспененных композитов при около 15,0 кг/м³

Образцы	1	2	3
Размерная стабильность при температуре 70°C и влажности 50±5% (% изменения формы)	0,10	0,10	0,10
Теплопроводность (мВт/м·К)	30,2	30,0	30,6
Воспламеняемость (EN ISO 11925-2)	+	+	+
Воспламеняемость (DIN 4102 B2)	+	+	+
Прочность на сжатие при 10% деформации (кПа)	70	75	65
Прочность на изгиб (кПа)	140	147	134

Прошел испытание (+); не прошел испытание (-)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения геополимера, включающий:

a) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе с образованием золя-геля,

c) добавление воды к золю-гелю с образованием разбавленного золя-геля,

d) перемешивание разбавленного золя-геля с образованием геополимера,

e) получение суспензии геополимера,

f) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимера и

g) получение геополимера,

где содержание натрия в геополимере составляет менее 200 млн⁻¹, при измерениях согласно стандарту PN-ISO 9964-1:1994+Apl:2009 и в расчете на сухую массу, причем стадия e) включает:

e1) декантацию, где процесс декантации далее включает

e1a) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией для возбуждения кавитации,

e1c) декантацию или

e2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы, где данный процесс включает:

e2a) добавление органической фазы,

e2b) эмульгирование золя-геля,

e2c) применение перемешивания с высокой сдвиговой нагрузкой и ультразвуковой обработки с высокой энергией для возбуждения кавитации,

e2d) отпаривание паром для удаления органической фазы и

e2e) диспергирование геополимера в воде.

2. Способ получения геополимерного композита, включающий:

a) перемешивание прекурсора для алюмината и силиката в щелочном растворе с образованием золя-геля,

b) добавление одной или нескольких добавок к золю-гелю с образованием наполненного золя-геля,

c) добавление воды к наполненному золю-гелю с образованием разбавленного наполненного золя-геля,

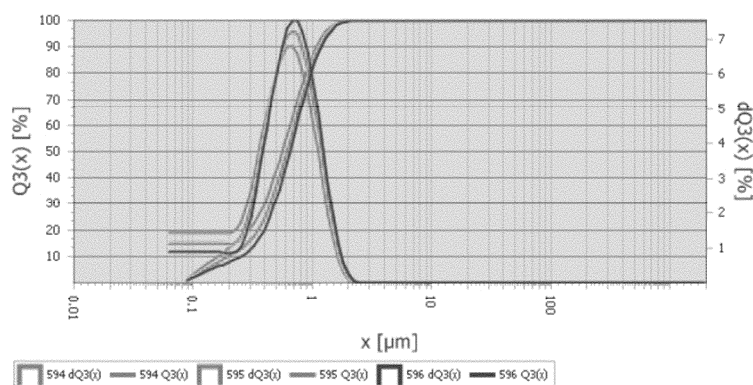
d) перемешивание разбавленного наполненного золя-геля с образованием геополимерного композита,

e) получение суспензии геополимерного композита,

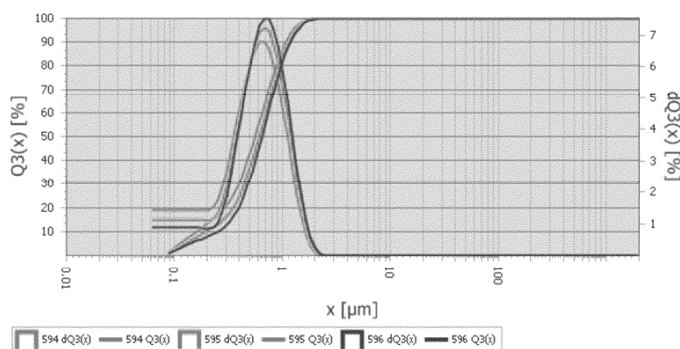
f) снижение содержания катионов щелочных металлов внутри структуры геополимерного композита и

- g) получение геополимерного композита, причем стадия е) включает:
- e1) декантацию или
 - e2) добавление органической фазы, эмульгирование и отпаривание органической фазы, и при этом содержание натрия в геополимерном композите составляет менее 200 млн^{-1} , при измерениях согласно стандарту PN-ISO 9964-1:1994+Apl:2009 и в расчете на сухую массу.
3. Способ по п.1 или 2, в котором перемешивание на стадии а) включает перемешивание алюмосиликата, фосфоалюмината, силиката щелочного металла и/или алюмината щелочного металла.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в перемешивании на стадии а) участвуют один или несколько материалов, выбранных из группы, состоящей из дегидроксилированного каолинита, метакаолина, метакаолинита, зольной пыли, топочного шлака, красного шлама, термического кремнезема, пирогенного кремнезема, галлуазита, шахтных отходов, вулканического туфа, каолина и строительных отходов,
- предпочтительно в котором в перемешивании на стадии а) участвуют один или несколько материалов, выбранных из группы, состоящей из метакаолина, метакаолинита, топочного шлака, зольной пыли, и пирогенного кремнезема,
- в частности, в котором в перемешивании на стадии а) участвуют метакаолин или метакаолинит, топочный шлак, зольная пыль или их смесь.
5. Способ по п.2 или по любому из пп.3 и 4, когда они зависят от п.2, в котором добавку выбирают из группы, состоящей из:
- a) нетеплопрозрачных добавок на углеродной основе,
 - b) металлических нетеплопрозрачных добавок,
 - c) металлоксидных нетеплопрозрачных добавок и
 - d) металлсульфидных нетеплопрозрачных добавок, предпочтительно в котором добавка выбирается из
- a) сажи, кокса, графитизированной сажи, оксидов графита, графита, антрацита, оксида графена и графена и
 - c) оксида титана, шамота, зольной пыли, пирогенного кремнезема, гидромагнезита, хантита и минерала, имеющего структуру перовскита,
- более предпочтительно, в котором нетеплопрозрачная добавка выбирается из нетеплопрозрачных добавок на углеродной основе, выбранных из теплопоглотителей и теплоотражателей,
- в частности, в котором нетеплопрозрачная добавка представляет собой сажу, графит или их смесь.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии а) добавляется силан, предпочтительно в котором силан выбирается из аминопропилтриэтоксисилана, аминопропилтриметоксисилана, фенилтриэтоксисилана, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана, винилтриметоксисилана и их смесей.
7. Способ по п.6, в котором силан представляет собой 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, причем способ дополнительно включает добавление бутадиенового латекса на одной или более из стадий а) и c).
8. Способ по п.6 или 7, когда они зависят от п.2, в котором силан представляет собой 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, причем способ дополнительно включает добавление бутадиенового латекса на стадии b).
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором добавляют силан на любой из стадий e), стадии f) и стадии g),
- предпочтительно в котором силан выбирают из аминопропилтриэтоксисилана, аминопропилтриметоксисилана, фенилтриэтоксисилана, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана и их смесей.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия f) включает добавление раствора кислоты, в частности, в котором стадия f) включает добавление раствора кислоты и промывание водой.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий модифицирование одним или несколькими водорастворимыми соединениями, предпочтительно в котором модифицирование проводится на одной или нескольких из стадии f) и стадии g).
12. Способ по п.11, в котором водорастворимое соединение выбирают из соединений фосфора, соединений азота, соединений меди, соединений серебра, соединений цинка, соединений олова и соединений магния, предпочтительно в котором осуществляют модифицирование соединением фосфора, в особенности в котором модифицирование осуществляют производным фосфора, выбранным из фосфорной кислоты и полифосфата аммония.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия f) включает репульпирование, предпочтительно в котором репульпирование проводят деминерализованной водой или раствором кислоты, в особенности в котором репульпирование проводят раствором кислоты.
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия g) включает репульпирование, предпочтительно в котором репульпирование проводят деминерализованной водой.

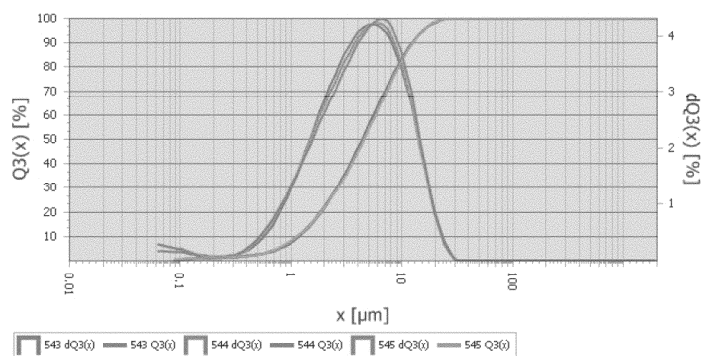
15. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий стадию e1), где способ дополнительно включает e1b) добавление кислоты, причем стадию e1b) выполняют после стадии e1a) и перед стадией e1c).
16. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий стадию e1), где способ дополнительно включает стадию e1d) мембранной фильтрации и промывания осадка на фильтре, причем стадию e1d) выполняют после стадии e1c).
17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия e1a) включает добавление одного или нескольких поверхностно-активных веществ, предпочтительно в котором поверхностно-активное вещество представляет собой ионное поверхностно-активное вещество.
18. Способ по любому из пп.1-14, включающий стадию e2), в котором стадия e2b) включает добавление одного или нескольких поверхностно-активных веществ, предпочтительно в котором поверхностно-активное вещество представляет собой неионное поверхностно-активное вещество или ионогенное поверхностно-активное вещество, содержащее дикатион.
19. Геополимер, получаемый способом по п.1 или способом по любому из пп.3-18, когда они не зависят от п.2, где содержание натрия в геополимере составляет менее 200 млн^{-1} , при измерениях согласно стандарту PN-ISO 9964-1:1994+Apl:2009 и в расчете на сухую массу.
20. Геополимер по п.19, где содержание натрия в геополимере составляет менее 100 млн^{-1} , в частности менее 50 млн^{-1} , в расчете на сухую массу.
21. Геополимерный композит, получаемый способом по п.2 или способом по любому из пп.3-18, когда они зависят от п.2, где содержание натрия в геополимерном композите составляет менее 200 млн^{-1} , при измерениях согласно стандарту PN-ISO 9964-1:1994+Apl:2009 и в расчете на сухую массу.
22. Геополимерный композит по п.21, где содержание натрия в геополимерном композите составляет менее 100 млн^{-1} , в частности менее 50 млн^{-1} , в расчете на сухую массу.



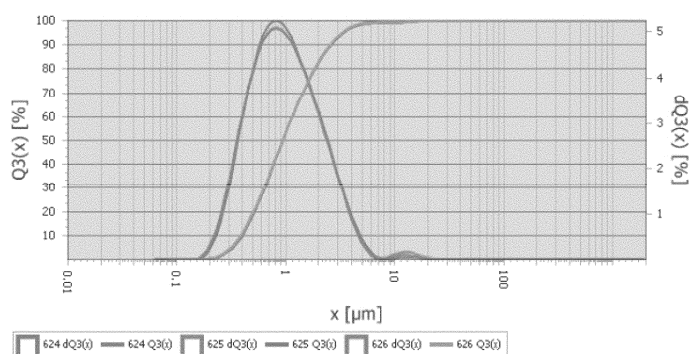
Фиг. 1. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода динамического рассеяния лазерного излучения



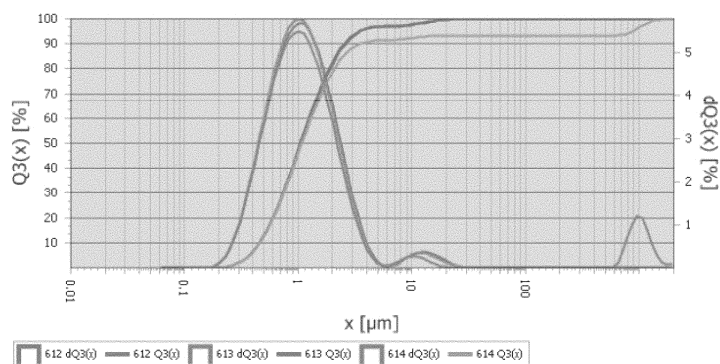
Фиг. 2. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода динамического рассеяния лазерного излучения



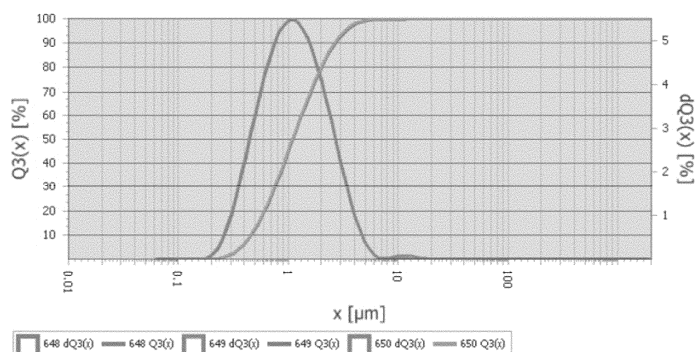
Фиг. 3. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



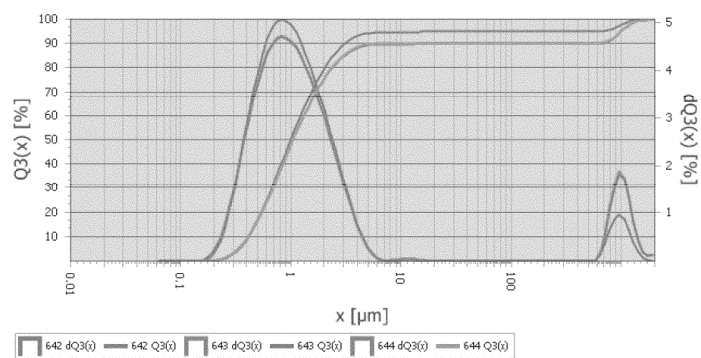
Фиг. 4. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



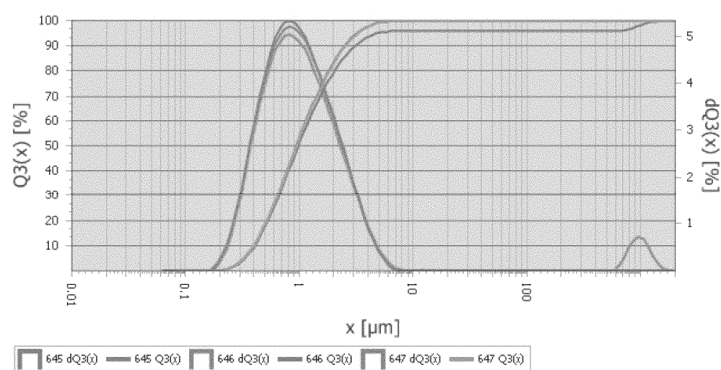
Фиг. 5. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



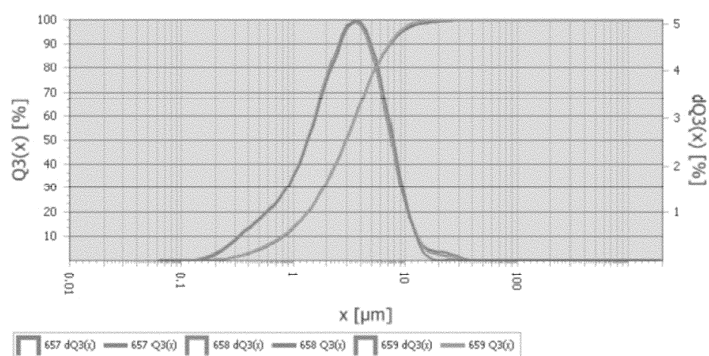
Фиг. 6. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



Фиг. 7. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



Фиг. 8. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



Фиг. 9. Распределение частиц по размеру, измеренное с использованием мокрого метода статического рассеяния лазерного излучения



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2