

Л. В. ДАШКО, канд. хим. наук, научный сотрудник научно-исследовательского отдела Экспертно-криминалистического центра МВД России (Россия, 125130, г. Москва, ул. Зои и Александра Космодемьянских, 5; e-mail: suthomas@yandex.ru)

И. А. ЕЛИСЕЕВА, канд. хим. наук, государственный эксперт по интеллектуальной собственности 1-й категории отдела неорганических и полимерных соединений, Федеральный институт промышленной собственности (Россия, 125993, г. Москва, Бережковская наб., 30, корп. 1; e-mail: eliseevairina.a@gmail.com)

И. В. ДАШКО, канд. хим. наук, государственный эксперт по интеллектуальной собственности 1-й категории отдела неорганических и полимерных соединений, Федеральный институт промышленной собственности (Россия, 125993, г. Москва, Бережковская наб., 30, корп. 1; e-mail: i-sem@inbox.ru)

Н. Г. ПОНОМАРЕВА, канд. юрид. наук, заведующий отделом неорганических и полимерных соединений, Федеральный институт промышленной собственности (Россия, 125993, г. Москва, Бережковская наб., 30, корп. 1; e-mail: genresnat@yandex.ru)

УДК 347.771

АНАЛИЗ ПАТЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ ЗАЯВОК НА ИЗОБРЕТЕНИЯ, СВЯЗАННЫХ С ОГНЕЗАЩИТОЙ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Проведен обзор патентных документов, поданных в патентное ведомство РФ и связанных с изобретениями в области получения и применения композиций, снижающих горючие свойства полимеров на основе полистирола. Осуществлен анализ изобретений в соответствии с химической природой применяемых антипиренов, а также с учетом состава добавок, влияющих на снижение горючих свойств. Показано, что широкое использование полимерных смесей на основе стирола в различных областях техники свидетельствует об актуальности задачи поиска новых антипиренов и новых подходов к созданию смесей, основанных на сочетании антипиренов органической и неорганической природы.

Ключевые слова: полистирол; пенополистирол; антипирены; снижение горючести; патентные документы.

DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.17-25

Первые образцы пенополистирола были получены около 100 лет назад. С тех пор, несмотря на то что были созданы новые материалы, которые по эксплуатационным свойствам идентичны или же превосходят пенополистирол, масштабы его применения только увеличиваются из-за его доступности и относительной безопасности. Благодаря своим теплоизолирующим и прочностным свойствам, невысокой стоимости, удобству и простоте обработки пенополистирол используется во многих областях деятельности. Так, например, он широко применяется в качестве термоизоляции и шумоизоляции в строительстве, в приборостроении, в качестве средства для придания положительной плавучести на воде, вспомогательного материала для моделирования при изготовлении энергопоглощающих элементов в автомобилестроении, одноразовой посуды, упаковочной и изотермической тары для продуктов питания; элементов рекламных конструкций, литьевых моделей, а также активно используется в сельском хозяйстве [1, 2].

По своим физико-химическим свойствам пенополистирол относится к числу легкогорючих материалов. В силу специфики своего химического строения, развитой поверхности и большого содержания воздуха он горит с большой интенсивностью. Удельная массовая скорость выгорания пенополистирола марки ПСБ составляет $2,19 \text{ кг}/(\text{мин} \cdot \text{м}^2)$ [3]. Из-за большой скорости горения за относительно малое время высвобождается большое количество тепла [4]. При горении пенополистирол переходит в жидкое состояние и деполимеризуется, а далее продолжают гореть продукты деполимеризации [5]. Горение обычного пенополистирола сопровождается образованием токсичных продуктов — циановодорода, фосгена, бромводорода и т. п. [6].

Для снижения его горючих свойств выпускаются специальные композиции с добавками антипиренов. В России такие пенополистиролы маркируются буквой “С” (самозатухающие) [7]. Действие антипиренов основано на изоляции либо горючего, либо окислителя. Для полистиролов часто исполь-

зуются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом.

На основании данных, полученных в пожарных лабораториях МЧС России, отравление продуктами горения зачастую является причиной гибели людей на пожаре, поэтому в последнее время разработки в области антипиренов направлены именно на предотвращение образования дыма и токсичных газов [8, 9].

Существуют различные типы антипиренов, применяемых в комбинации с пенополистиролом. Наиболее распространенными из них являются галогенсодержащие, фосфорсодержащие и гидроксиды металлов.

Эффективность галогенсодержащих антипиренов возрастает в ряду от фтора к йоду. Однако в качестве антипиренов применяются только хлор- и бромсодержащие соединения, поскольку фтор малоэффективен, а соединения йода обладают низкой термостабильностью при переработке. Бромсодержащие антипирены намного эффективнее, чем хлорсодержащие, так как продукты их горения менее летучи. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале температур, поэтому содержание его в газовой фазе достаточно низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в узком интервале температур, обеспечивая тем самым оптимальную концентрацию брома в газовой фазе [10].

Большая часть галогенсодержащих антипиренов применяется в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температуры воспламенения полистирола. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями он образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения переходят в газообразное состояние и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды взаимодействуют с OH^* аналогично HCl и HBr [11].

Антипирены на основе соединений фосфора бывают органическими и неорганическими. Они могут быть активными в газовой или конденсированной фазе либо в обеих сразу. Действие фосфорсодержащих антипиренов реализуется через образование радикалов PO^* , которые впоследствии взаимодействуют с радикалами H^* и OH^* , способствующими распространению пламени. Действие в конденсированной фазе основано на том, что при разложении антипирена образуются остатки фосфорной кислоты, которые действуют как дегидратирующий агент, способствуя образованию карбонизированных структур. При этом может образовываться также аэрозоль, дезактивирующий радикалы за счет эффекта стенки [12, 13].

Существуют комбинированные антипирены, содержащие соединения галогенов и фосфора. Достоинство таких соединений заключается в том, что, отщепляя при разложении галогенрадикалы, они дезактивируют по обычному для галогенов механизму взаимодействие с радикалами H^* и OH^* и способствуют образованию карбонизированных структур [14].

Постоянно расширяется применение антипиренов, содержащих гидроксиды металлов, благодаря их более низкой стоимости по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора и лучшим экологическим показателям. Гидроксиды металлов под воздействием высоких температур разлагаются с выделением воды. Реакция разложения антипирена является эндотермической, что приводит к охлаждению субстрата до температуры ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, снижению концентрации кислорода и, как следствие, приводит к уменьшению скорости горения [15, 16].

При выборе антипирена необходимо учитывать несколько факторов, главными из которых являются тип полимера и требования по огнеопасности. Другое важное условие — поведение антипирена при переработке в изделие, т. е. термостабильность, температура плавления, равномерность распределения в полимере. Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения, происходит в газовой фазе. Эффективность добавок определяется скоростью диффузии галогенрадикалов и скоростью их взаимодействия со свободными радикалами. Необходимо также учитывать влияние антипирена на физико-механические, электрические и прочие свойства, определяемые конечным применением изделия. Вот здесь как раз и оказывается важным фактор равномерного диспергирования. Более того, рекомендуется выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. Таким образом, нейтрализаторы свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с горючим, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования активных частиц должна быть такой, чтобы нейтрализация радикалов осуществлялась в течение всего времени, пока температура на поверхности остается выше температуры возгорания летучих компонентов [17].

Однако применение различных добавок не гарантирует того, что пенополистирол станет полностью негорючим. Так, по пожарной классификации он относится к веществам средней воспламеняемо-

сти [3, 6]. Опыты, проведенные в Испытательном центре НИИ ПБ и ЧС МЧС Беларуси, показали, что пенополистирол с антипиренами на основе соединений хлора, обладавший на момент монтажа конструкции группой горючести Г2, через некоторое время под воздействием внешних факторов уже станет соответствовать группе Г4 [18–20].

В конечном счете, помимо фактора времени огнезащиты и стоимости добавок, должны также учитываться экологические аспекты. Предпочтение будет отдаваться еще и тем антипиренам, применение которых не представляет опасности для жизни и здоровья человека и не наносит вреда окружающей среде. В связи с этим поиск новых материалов, снижающих горючесть полистирольных композиций, остается весьма актуальной задачей.

В статье проведен анализ патентов и заявок, опубликованных в российском патентном ведомстве после 2000 г., которые связаны с получением и применением композиций, снижающих горючесть пенополистирола.

Снижение горючести пенополистирола достигается введением: антипиренов-добавок, антипиренов-реагентов, наполнителей, а также использованием в качестве пленкообразователей высокомолекулярных соединений с низким содержанием горючей органической части. Выбор конкретного метода снижения горючести зависит от многих факторов природы пленкообразователя, технологии получения покрытия, области применения и условий его эксплуатации, требуемого уровня снижения горючести, экологических и экономических соображений [21–23].

Анализ патентов и материалов заявок на изобретения проведен в соответствии с разделением веществ, снижающих горючие свойства пенополистирола, а также с их химической природой. Таким образом, были последовательно рассмотрены патентные документы на изобретения, в которых антипирены представляют собой неорганические соединения, далее — органические соединения и, наконец, — синергические смеси из добавок органической и неорганической природы.

Так, в патенте [24] описано изобретение, предлагающее использовать двойные соли в качестве добавок для полиолефинов или других синтетических полимеров, в частности в качестве антипиренов — подавителей образования дыма или катализатора для иммобилизации ферментов. Нейтральной двойной соли кальция-алюминия соответствует следующая формула: $\text{Ca}_{2m}(\text{Zn}_{2n})\text{Al}_2(\text{OH})_{6+2(2m+2n-1)}\text{X}_j \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $m = 0,5 \div 3,0$; $0,5m \geq n > 0$; $\text{X} = \text{CO}_3$, OH или ClO_4 , $j = 0 \div 3$. Способ получения двойной соли описывается авторами как взаимодействие CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ZnO или $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в водной суспензии и

добавление CO_2 либо карбоната или бикарбоната щелочного металла, причем взаимодействие проходит при температурах от 10 до 100 °С. Образование двойной соли допускается также при взаимодействии с перхлоратной кислотой после реакции оксидов и гидроксидов металлов с карбонатами.

В патенте [25] представлен самозатухающий пенополистирол с пониженным содержанием бромированного антипирена, включающий гексабромциклододекан, тетрабромбисфенол и другие бромсодержащие антипирены и фосфорное соединение, в качестве которого используется продукт взаимодействия моно- или диаммонийфосфата с мочевиной.

В работе [26] описана диэлектрическая полимерная пена, предназначенная для использования в качестве различных диэлектрических материалов, включающая синтетический полимер, например различные термопластичные и термоотверждающиеся полимеры, в частности полистирол. Огнезащитные свойства материалу придает используемый в композиции антипирен, к примеру фосфазен и сложный эфир фосфата.

Антипирены органической природы в полимерных композициях представляют собой галогенизированные соединения. Наиболее часто встречаются бромированные полимерные соединения, а также галогенпроизводные ароматического ряда и галогенпроизводные циклоалканов, где $\text{C} \geq 6$.

В полимерных композициях, в состав которых входит полистирол как основной полимер или сополимер, применяют в качестве антипиренов алифатические бромсодержащие полимеры, такие как бромированный бутадиеновый гомополимер или бромированный блок-сополимер стирол/бутадиев [27] либо потенциальные материалы для замены гексабромциклододекана в качестве антипирена [28, 29].

В полимерных композициях галогензамещенные органические соединения вводятся индивидуально или в сочетании со своими органическими аналогами. Так, например, гексабромбутен, пентаброммоноклорциклогексан, дибромэтилдибромциклогексан, гексабромциклододекан, тетрабромциклооктан, тетрабромвинилциклогексан и др. представлены в заявке [30], где описана композиция самозатухающего вспенивающегося полистирола, которая находит широкое применение в качестве тепло- и звукоизоляционного материала в строительстве, в том числе общественных зданий, а также для изготовления мебели, упаковок и т. д. Подобные соединения в качестве добавок, снижающих горючие свойства вещества (гексабромциклододекан, пентаброммоноклорциклогексан и пентабромфенилаллиловый эфир и подобные им), описаны в работах [31–35].

В патенте [36] представлены антипирены для применения в комбинации со стирольными смолами,

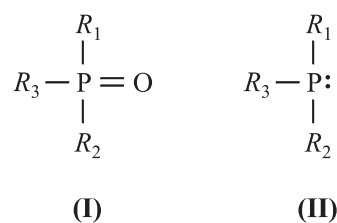
содержащие как бромзамещенные алифатические, так и ароматические соединения. Антипирены в стирольных композициях встречаются также в виде синергетической смеси, например гексабромциклододекана и пероксида дикумила, и в качестве дополнительного инициатора О,О-третмил-О-(2-гексил)-монопероксикарбоната [37].

Начиная с 2000 г. к изобретениям, представляющим пенополистиролы с добавками в виде синергетических смесей, проявляется все больше интереса с точки зрения изысканий средств для снижения горючести полимерных материалов. Как правило, смеси, снижающие горючесть, в анализируемых нами патентных документах являются безгалогеновыми антипиренами, представляющими собой как сложные смеси, состоящие из нескольких компонентов, так и антипирен, в органический компонент которого входит атом галогена.

В первом случае в качестве примера можно привести работы [38, 39], в которых в общем виде антипирен содержит полифосфаты аммония и его производные, производное 1,3,5-триамина, производные меламина, солей меламина и его аддуктов, фосфатов, пирофосфатов, полифосфатов, органических и неорганических фосфонатов и фосфинатов, станнатов, молибдатов или боратов элементов главных подгрупп II, III, IV либо элементов из числа Fe, Zn, Ti, Mn, Zr, Mo.

Во втором случае, как описано в заявке [40], антипирены выбраны из группы, состоящей из тетрафенилрезорцинолдифосфита, сложного эфира хлоралкилфосфорной кислоты, полиброминированного дифенилоксида, декабромдифенилоксида, оксидов аммония, трис-[3-бром-2,2-(бромметил)пропил]фосфата, трифенилфосфата, бис-(2,3-дибромпропилового эфира)бисфенола А, полифосфата аммония, олигомерного резорцинолдифосфата, броминированной эпоксидной смолы, этилен-1,2-бис-тетрабромфталимид, бис-(гексахлорциклопентадиен)циклооктана, сульфата кальция, хлорированного парафина, карбоната магния, фосфата меламина, пирофосфата меламина, триоксида молибдена, оксида цинка, 1,2-бис-(трибромфеноксид)этана, тетрабромбисфенола А, гидроксида магния, тригидрата алюминия, бората цинка, дифосфата этилендиамина и замещенного, стерически затрудненного амина.

Подобный состав антипирена отражен в заявке [41], авторами которой описано теплоизоляционное и огнестойкое полимерное покрытие на основе пенополистирола и сложной синергетической смеси, являющейся антипиреном, выбранным из группы, включающей тригидрит алюминия, соединения бора, соединения фосфора, соединения сурьмы, высоко-



Структурные формулы огнезащитных фосфорорганических соединений из патентной заявки [42]

хлорированные парафины, бромпроизводные ароматических углеводородов, смеси солей неорганических кислот с меламино- или мочевиноформальдегидными смолами, амины никеля, амины цинка, амины кобальта, карбонаты аммония, сульфаты аммония, соли молибдена, соли ванадия, соли церия или их смеси.

В силу значительного снижения горючих свойств полимера интерес представляет композиция сложного состава, описанная в заявке [42]. Данный антипирен состоит из тетрабромпарахлороксилола, 1,2-дибромэтилбензола, соединения сурьмы и фосфора. В патентной заявке [43] приведена схожая огнезащитная полимерная композиция, которая включает в свой состав пенополистирол и систему антипиренов, по меньшей мере одного фосфорного и одного сернистого соединения, серосодержащего соединения и/или серы, и характеризуется тем, что фосфорным соединением является элементарный фосфор, в частности красный фосфор, и/или неорганическое фосфорное соединение, или гидролизаты, или их соли и/или органическое фосфорное соединение общей формулы (I) или (II) (см. рисунок), где остатки R_1 , R_2 и R_3 означают органические или неорганические остатки, а сернистым соединением является элементарная сера и/или неорганическое либо органическое сернистое или серосодержащее соединение.

Как пример, можно привести композицию, в которой в качестве фосфорного соединения присутствует 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид, а в качестве сернистого соединения — цистин, амилфенолдисульфид и/или политретбутилфенолдисульфид.

Анализ патентных материалов, описывающих огнезащитные полимерные композиции, позволил проследить тенденцию, которая проявляется в увеличении числа новых огнезащитных соединений, и сформулировать вывод о том, что, во-первых, проблема поиска новых антипиренов остается весьма актуальной задачей, а во-вторых, за последнее десятилетие возросло количество патентных заявок на получение нового типа антипиренов, в основе которого лежит различное сочетание материалов органической и неорганической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 53786–2010. Системы фасадные теплоизоляционные композиционные с наружными штукатурными слоями. Термины и определения. — Введ. 01.01.2011. — М. : Стандартинформ, 2010.
2. ГОСТ Р 53785–2010. Системы фасадные теплоизоляционные композиционные с наружными штукатурными слоями. Классификация. — Введ. 01.01.2011. — М. : Стандартинформ, 2010.
3. Баталин Б. С., Карманов В. В., Кетов А. А. Пожарная опасность пенополистирола самозатухающего // Строительные материалы. — 2012. — № 8. — С. 69–71.
4. Liu J., Yu Z., Shi Y., Chang H., Zhang Y., Luo J., Lu C. A preliminary study on the thermal degradation behavior and flame retardancy of high impact polystyrene/magnesium hydroxide/microencapsulated red phosphorus composite with a gradient structure // Polymer Degradation and Stability. — 2014. — Vol. 105. — P. 21–30. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2014.03.034.
5. Jiao L., Sun J. A thermal degradation study of insulation materials extruded polystyrene // Procedia Engineering. — 2014. — Vol. 71. — P. 622–628. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.04.089.
6. Воробьев В. А., Андрианов П. А. Полимерные теплоизоляционные материалы. — М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. — 320 с.
7. Kaya H., Hacaloglu J. Thermal degradation of polystyrene composites. Part I. The effect of brominated peroxy and antimony oxide // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2014. — Vol. 105. — P. 301–308.
8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Научный мир, 2007. — 573 с.
9. Kim Y. R., Harden F. A., Toms L. L., Norman R. E. Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review // Chemosphere. — 2014. — Vol. 106. — P. 1–19. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.064.
10. Qi H., Li W.-L., Liu L.-Y., Song W.-W., Ma W.-L., Li Y.-F. Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: Concentrations, temperature dependence and gas–particle partitioning // Science of the Total Environment. — 2014. — Vol. 491–492. — P. 60–66. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.002.
11. Papachlimitzou A., Barber J. L., Losada S., Bersuder P., Law R. J. A review of the analysis of novel brominated flame retardants // Journal of Chromatography A. — 2012. — Vol. 1219. — P. 15–28. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.029.
12. Kind D. J., Hull T. R. A review of candidate fire retardants for polyisoprene // Polymer Degradation and Stability. — 2012. — Vol. 97, No. 3, — P. 201–213. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2011.12.008.
13. Van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis // Chemosphere. — 2012. — Vol. 88, No. 10. — P. 1119–1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
14. Marosi Gy., Szolnoki B., Bocz K., Toldy A. Reactive and additive phosphorus-based flame retardants of reduced environmental impact // Polymer Green Flame Retardants. — 2014. — P. 181–220. DOI: 10.1016/b978-0-444-53808-6.00005-6.
15. Bergman E., Rydén A., Law R. J., de Boer J., Covaci A., Alae M., Birnbaum L., Petreas M., Rose M., Sakai S., Van den Eede N., Van der Veen I. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals // Environment International. — 2012. — Vol. 49. — P. 57–82. DOI: 10.1016/j.envint.2012.08.003.
16. Huang G., Chen S., Song P., Lu P., Wu C., Liang H. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites // Applied Clay Science. — 2014. — Vol. 88–89. — P. 78–85. DOI: 10.1016/j.clay.2013.11.002.
17. Tang H., Zhou X.-B., Liu X.-L. Effect of magnesium hydroxide on the flame retardant properties of unsaturated polyester resin // Procedia Engineering. — 2013. — Vol. 52. — P. 336–341. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.02.150.
18. Escamilla M., Paul R. Methodology for testing the life cycle sustainability of flame retardant chemicals and nanomaterials // Polymer Green Flame Retardants. — 2014. — P. 891–905. DOI: 10.1016/b978-0-444-53808-6.00026-3.
19. ГОСТ 15588–2014. Плиты пенополистирольные теплоизоляционные. Технические условия. — Введ. 01.07.2015. — М. : Стандартинформ, 2015.
20. Румянцев Б. М., Жуков А. Д. Эксперимент и моделирование при создании новых изоляционных и отделочных материалов : монография. — М. : МГСУ, 2013. — 156 с.
21. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федер. закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ // Собр. законодательства РФ. — 2008. — № 30 (ч. I), ст. 3579.
22. Абушенко А. В. Экструзия древесно-полимерных композитов // Мебельщик. — 2005. — № 2. — С. 20–25.

23. Глухих В. В., Мухин Н. М., Шкуро А. Е., Буриндин В. Г. Получение и применение изделий из древесно-полимерных композитов с термопластичными полимерными матрицами : учебное пособие. — Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. — 85 с.
24. Пат. 2455234 С2 Российская Федерация. МПК C01G 9/00 (2006.01), C08K 3/20 (2006.01), C08K 3/24 (2006.01), C08K 3/26 (2006.01). Новые цинксодержащие двойные соли кальция-алюминия / Райнер З., Раймер А., Эденхартер Л., Зоргалла М., Венер В. — № 2009123481/05; заявл. 15.11.2007; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
25. Пат. 2407760 С2 Российская Федерация. МПК C08J 9/04 (2006.01), C09K 21/12 (2006.01), C08F 112/08 (2006.01). Самозатухающий пенополистирол / Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Синькевич В. А., Сергеев А. В., Никулин А. В., Лашинин С. В., Басиладзе Л. И. — № 2008141329/04; заявл. 08.10.2008; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36.
26. Пат. 2263124 С2 Российская Федерация. МПК C08J 9/04, C08L 101/12, C08K 13/04, H01B 3/00, H01Q 15/02. Диэлектрическая полимерная пена и линза для радиоволн с ее использованием / Аки Минору, Монде Хироюки, Табути Акира, Тати Йосифуми, Каваками Сиоуго, Курода Масатоси, Кисимото Тецуо, Кимура Коуити. — № 2003105465/04; заявл. 25.07.2001; опубл. 27.10.2005, Бюл. № 30.
27. Пат. 2528677 С2 Российская Федерация. МПК C08L 25/06 (2006.01), C08L 25/10 (2006.01), C08L 25/18 (2006.01), C08L 55/02 (2006.01), C08L 63/00 (2006.01), C08K 5/00 (2006.01), C08K 5/50 (2006.01), C08J 9/04 (2006.01), C09K 21/12 (2006.01). Стабилизаторы для полимеров, содержащих бром алифатического присоединения / Крам Шари Линн, Уильям Джералд, Бойлих Инкен. — № 2011129655/05; заявл. 07.12.2009; опубл. 20.09.2014, Бюл. № 26.
28. Пат. 2529520 С2 Российская Федерация. МПК C08J 9/00 (2006.01), C08J 9/14 (2006.01), C09K 21/00 (2006.01), C08L 25/00 (2006.01). Пенополимер, характеризующийся низким уровнем содержания брома / Гордон-Даффи Дж., Эрроусмит Д., Ли С., Шмидт Р. — № 2011134093/05; заявл. 05.01.2010; опубл. 27.09.2014, Бюл. № 27.
29. Пат. 2322458 С1 Российская Федерация. МПК C08G 63/682 (2006.01). Способ получения бромсодержащих ненасыщенных полиэфиров и смол на их основе / Лебедев И. Н., Лебедев Н. И., Чекрышкин Ю. С. — № 2006141427/04; заявл. 23.11.2006; опубл. 20.04.2008, Бюл. № 11.
30. Пат. 2155193 С2 Российская Федерация. МПК C08F 112/08, C08F 2/38. Способ получения самозатухающего вспенивающегося полистирола / Амосов В. В., Дубцова Н. В. — № 97121798/04; заявл. 23.12.1997; опубл. 27.08.2000.
31. Пат. 2283323 С2 Российская Федерация. МПК C08J 9/00, C08J 9/16, C08L 25/06, C08J 9/04, C08J 9/14, C08L 25/08, C08L 25/10, C08L 25/14. Вспениваемые винилароматические полимеры и способ их получения / Гидони Д., Ланфредди Р., Фриджеро Дж., Казалини А. — № 2004105595/04; заявл. 03.10.2002; опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25.
32. Пат. 2398792 С2 Российская Федерация. МПК C08J 9/16 (2006.01). Способ получения гранул вспенивающегося стирольного полимера / Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Егорова Е. И., Крашенинников А. А., Мясичева И. В. — № 2008141328/04; заявл. 08.10.2008; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 25.
33. Пат. 2243244 С2 Российская Федерация. МПК C08L 25/04, C08L 91/06, C08K 5/01, C08J 9/06. Вспенивающаяся полистирольная композиция, вспененные шарики и формованные детали / Карлье К., Дуа Д., Галевски Ж.-М. — № 99113997/04; заявл. 28.06.1999; опубл. 27.12.2004.
34. Пат. 2246516 С1 Российская Федерация. МПК C09D 109/04, C09D 109/08, C09D 133/10. Вибропоглощающая мастика / Дубинский Я. А., Корякин А. Б., Курлянд С. К., Курчанов А. П., Чебаевский А. В. — № 2003115651/04; заявл. 26.05.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5.
35. Пат. 2295439 С2 Российская Федерация. МПК B29B 9/06, B29C 44/34, B29C 67/20. Способ получения гранул вспенивающегося стирольного полимера / Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Крашенинников А. А., Мясичева И. В. — № 2005105495/12; заявл. 21.02.2005; опубл. 20.03.2007, Бюл. № 8.
36. Пат. 2455324 С2 Российская Федерация. МПК C08K 5/03, C08L 25/04. Антипиреновая композиция для применения в полистиролах / Фаллун С. Б., Бартли Д. У., Холланд Дж. Э., Мейер У., Бэйкиз С. — № 2009137004/04; заявл. 25.01.2008; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.
37. Пат. 2261869 С2 Российская Федерация. МПК C08F 112/08, C08J 9/02. Способ получения вспенивающегося полистирола / Амосов В. В., Афанасьева Л. П., Рахматуллина О. А., Гоготов А. Ф. — № 2003117403/04; заявл. 10.06.2003; опубл. 10.10.2005, Бюл. № 28.
38. Пат. 2487902 С2 Российская Федерация. МПК C08K 5/00, C09K 21/04, C09K 21/10, C09K 21/00, C08K 5/3492, C08K 3/32, C08K 3/38, C08K 3/00. Безгалогеновый антипирен / Футтерер Т., Нэгерль Х.-Д., Фибла В.-М., Менгель З. — № 2010107372/05; заявл. 25.07.2008; опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20.

39. Пат. 2490287 С2 Российская Федерация. МПК С08К 5/00, С08К 5/3492, С09К 21/00, С09К 21/04, С09К 21/10, С09К 21/12, С08К 3/00, С08К 3/32. Огнестойкий полимерный материал / Футтерер Т., Нэгерль Х.-Д., Фибла В.-М., Менгель З. — № 2010107383/05; заявл. 25.07.2008; опубл. 20.08.2013, Бюл. № 23.
40. Пат. 2251562 С2 Российская Федерация. МПК С08L 101/00, 23/00, С08К 13/00. Синтетические полимеры, содержащие смеси-добавки усиленного действия / Пфенднер Р., Хоффман К., Майер Ф., Ротзингер Б. — № 2001121489/04; заявл. 04.01.2000; опубл. 10.05.2005, Бюл. № 13.
41. Заявка на пат. 2013107390 А Российская Федерация. МПК С09D 5/00. Теплоизоляционное огнестойкое полимерное покрытие / Бояринцев А. В. — Заявл. 19.02.2013; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24.
42. Пат. 2385334 С2 Российская Федерация. МПК С08J 9/086, С08J 9/20, С08J 9/228. Способ непрерывного получения изделий из пенополистирола и установка для его осуществления / Бутаков А. А., Савченко В. И., Костин А. Ю., Князев Е. Ф., Гузев В. В., Малышев А. М. — № 2008120891/04; заявл. 28.05.2008; опубл. 27.03.2010, Бюл. № 9.
43. Заявка на пат. 2012116340 А Российская Федерация. МПК С08J 9/00 (2006.01). Огнестойкие расширяющиеся полимеризаты / Эбершталлер Р., Хинтермайер Г.; заявл. 22.09.2010; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 30.

Материал поступил в редакцию 3 августа 2015 г.

Для цитирования: Дашко Л. В., Елисеева И. А., Дашко И. В., Пономарева Н. Г. Анализ патентов и материалов заявок на изобретения, связанных с огнезащитой пенополистирола // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 1. — С. 17–25. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.17-25.

English

ANALYSIS OF PATENTS AND PATENT APPLICATIONS RELATED TO FIRE PROTECTION EXPANDED POLYSTYRENE

DASHKO L. V., Candidate of Chemical Sciences, Researcher of Scientific Research Department, Forensic Science Center of the Ministry of Interior of the Russian Federation (Zoi i Aleksandra Kosmodemyanskikh St., 5, Moscow, 125130, Russian Federation; e-mail address: suthomas@yandex.ru)

ELISEEVA I. A., Candidate of Chemical Sciences, State Expert on Intellectual Property 1st category, Department of Inorganic and Polymer Compounds, Federal Institute of Industrial Properties (Berezhkovskaya Quay, 30-1, Moscow, 125993, Russian Federation; e-mail address: eliseevairina.a@gmail.com)

DASHKO I. V., Candidate of Chemical Sciences, State Expert on Intellectual Property 1st category, Department of Inorganic and Polymer Compounds, Federal Institute of Industrial Properties (Berezhkovskaya Quay, 30-1, Moscow, 125993, Russian Federation; e-mail address: i-sem@inbox.ru)

PONOMAREVA N. G., Candidate of Juridical Sciences, Head of Department of Inorganic and Polymer Compounds, Federal Institute of Industrial Properties (Berezhkovskaya Quay, 30-1, Moscow, 125993, Russian Federation; e-mail address: genresnat@yandex.ru)

ABSTRACT

The goal of the presented work is to prepare an analytical review on new composites based on fire-retardant polystyrene mixtures. Tendencies in utility patent applications and patents devoted to the sphere of preparation and usage of composites published in Russian patent office after 2000 are analyzed.

General properties of foam polystyrene and common fire-retardants (phosphorus and halogenated compounds, metal hydroxides) are considered in context of flammability reducing. Mechanisms of fire-retardant action and factors of their selection for polymeric compositions are discussed.

Analysis of patents is based on chemical composition of fire-retardants. Different classes of individual inorganic and organic substances and synergetic mixtures are considered. Trends in patent applications increasing for new heat insulating and flame retardant materials for polymeric coatings preparation are revealed.

New materials are based on compositions of polystyrene and fire-retardants. Components of new synergetic mixtures are aliphatic and aromatic hydrocarbons, halogenated and organometallic compounds, inorganic acids and salts, etc.

Keywords: polystyrene; expanded polystyrene; flame retardants; decreasing flammability; patent documents.

REFERENCES

1. *National standard of the Russian Federation 53786–2010. Facade's thermo-insulation composite systems with external mortar layers. Terms and definitions.* Moscow, Standartinform Publ., 2010 (in Russian).
2. *National standard of the Russian Federation 53785–2010. Facade's thermo-insulation composite systems with external mortar layers. Classification.* Moscow, Standartinform Publ., 2010 (in Russian).
3. Batalin B. S., Karmanov V. V., Ketov A. A. Pozharnaya opasnost penopolistirola samozatukhayushchego [Fire hazard of self-extinguishing polystyrene foam]. *Stroitelnyye materialy — Construction Materials*, 2012, no. 8, pp. 69–71.
4. Liu J., Yu Z., Shi Y., Chang H., Zhang Y., Luo J., Lu C. A preliminary study on the thermal degradation behavior and flame retardancy of high impact polystyrene/magnesium hydroxide/microencapsulated red phosphorus composite with a gradient structure. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 105, pp. 21–30. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.034.
5. Jiao L., Sun J. A thermal degradation study of insulation materials extruded polystyrene. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 71, pp. 622–628. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.04.089.
6. Vorobyev V. A., Andrianov R. A. *Polimernyye teploizolyatsionnyye materialy* [The polymer thermo-insulation materials]. Moscow, The literature on building Publ., 1972. 320 p.
7. Kaya H., Hacaloglu J. Thermal degradation of polystyrene composites. Part I. The effect of brominated polyepoxy and antimony oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 105, pp. 301–308.
8. Tager A. A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2007. 573 p.
9. Kim Y. R., Harden F. A., Toms L. L., Norman R. E. Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review. *Chemosphere*, 2014, vol. 106, pp. 1–19. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.064.
10. Qi H., Li W.-L., Liu L.-Y., Song W.-W., Ma W.-L., Li Y.-F. Brominated flame retardants in the urban atmosphere of Northeast China: Concentrations, temperature dependence and gas-particle partitioning. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 491–492, pp. 60–66. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.002.
11. Papachlimitzou A., Barber J. L., Losada S., Bersuder P., Law R. J. A review of the analysis of novel brominated flame retardants. *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1219, pp. 15–28. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.029.
12. Kind D. J., Hull T. R. A review of candidate fire retardants for polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, vol. 97, no. 3, pp. 201–213. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.008.
13. Van der Veen I., de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 2012, vol. 88, no. 10, pp. 1119–1153. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.
14. Marosi Gy., Szolnoki B., Bocz K., Toldy A. Reactive and additive phosphorus-based flame retardants of reduced environmental impact. *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, pp. 181–220. DOI: 10.1016/b978-0-444-53808-6.00005-6.
15. Bergman E., Rydén A., Law R. J., de Boer J., Covaci A., Alaee M., Birnbaum L., Petreas M., Rose M., Sakai S., Van den Eede N., Van der Veen I. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environment International*, 2012, vol. 49, pp. 57–82. DOI: 10.1016/j.envint.2012.08.003.
16. Huang G., Chen S., Song P., Lu P., Wu C., Liang H. Combination effects of graphene and layered double hydroxides on intumescent flame-retardant poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2014, vol. 88–89, pp. 78–85. DOI: 10.1016/j.clay.2013.11.002.
17. Tang H., Zhou X.-B., Liu X.-L. Effect of magnesium hydroxide on the flame retardant properties of unsaturated polyester resin. *Procedia Engineering*, 2013, vol. 52, pp. 336–341. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.02.150.
18. Escamilla M., Paul R. Methodology for testing the life cycle sustainability of flame retardant chemicals and nanomaterials. *Polymer Green Flame Retardants*, 2014, pp. 891–905. DOI: 10.1016/b978-0-444-53808-6.00026-3.
19. *Interstate standard 15588–2014. Polystyrene insulating slabs. Specifications.* Moscow, Standartinform Publ., 2015 (in Russian).

20. Rumyantsev B. M., Zhukov A. D. *Ekspieriment i modelirovaniye pri sozdanii novykh izolyatsionnykh i ot-delochnykh materialov: monografiya* [Experiment and design in creating new isolated and finishing materials. Monograph]. Moscow, Moscow State University of Civil Engineering Publ., 2013. 156 p.
21. Technical regulations for fire safety requirements. Federal Law on 22. 07. 2008 No. 123. *Sobraniye zakonodatelstva RF — Collection of Laws of the Russian Federation*, 2008, no. 30 (part I), art. 3579 (in Russian).
22. Abushenko A. V. Ekstruziya drevesno-polimernykh kompozitov [Extrusion of WPC]. *Mebelshchik — Furniturer*, 2005, no. 2, pp. 20–25.
23. Glukhikh V. V., Mukhin N. M., Shkuro A. E., Buryndin V. G. *Polucheniy e i primeneniye izdeliy iz drevesno-polimernykh kompozitov s termoplastichnymi polimernymi matritsami* [Preparation and use of products made from wood-plastic composites with thermoplastic polymer matrices. Training manual]. Yekaterinburg, Ural State Forest Engineering University Publ., 2014. 85 p.
24. Rajner Z., Rajmer A., Ehdenkharer L., Zorgalla M., Vener V. *Novel zinc-containing calcium-aluminium double salts*. Patent RU, no. 2455234, 10.07.2012 (in Russian).
25. Ginzburg L. I., Tarkova E. M., Sinkevich V. A., Sergeev A. V., Nikulin A. V., Lashchinin S. V., Basiladze L. I. *Self-extinguishing foamed polystyrene*. Patent RU, no. 2407760, 27.12.2010 (in Russian).
26. Aki Minoru, Monde Khiroujuki, Tabuti Akira, Tati Josifumi, Kavakami Siougo, Kuroda Masatosi, Kishimoto Tetsuo, Kimura Kouiti. *Dielectric polymeric foam and its utilization in production of lenses for radio waves*. Patent RU, no. 2263124, 27.10.2005 (in Russian).
27. Kram Shari Linn, Stobbi Uiljam Dzherald, Bojlikh Inken. *Stabilisers for polymers containing aliphatically-bound bromine*. Patent RU, no. 2528677, 20.09.2014 (in Russian).
28. Gordon-Daffi Dz., Ehrrousmit D., Li S., Shmidt R. *Foam polymer, characterised by low level of bromine content*. Patent RU, no. 2529520, 27.09.2014 (in Russian).
29. Lebedev I. N., Lebedev N. I., Chekryshkin Yu. S. *Process for production of bromine-containing unsaturated polyesters and resins based thereon*. Patent RU, no. 2322458, 20.04.2008 (in Russian).
30. Amosov V. V., Dubtsova N. V. *Method for production of self-extinguishing foaming polystyrene*. Patent RU, no. 2155193, 27.08.2000 (in Russian).
31. Gidoni D., Lanfredi R., Fridzherio Dz., Kazalini A. *Foamed vinylaromatic polymers and a process for producing the same*. Patent RU, no. 2283323, 10.09.2006 (in Russian).
32. Ginzburg L. I., Tarkova E. M., Egorova E. I., Krashennnikov A. A., Myasishcheva I. V. *Method of obtaining granules of foaming styrene polymer*. Patent RU, no. 2398792, 10.09.2010 (in Russian).
33. Karlye K., Dua D., Galevski Zh.-M. *Foaming polystyrene composition, foamed beads and shaped articles*. Patent RU, no. 2243244, 27.12.2004 (in Russian).
34. Dubinskij Ja. A., Korjukin A. B., Kurljand S. K., Kurchanov A. P., Chebaevskij A. V. *Vibration absorbing mastic*. Patent RU, no. 2246516, 20.02.2005 (in Russian).
35. Ginzburg L. I., Tarkova E. M., Egorova E. I., Krashennnikov A. A., Myasishcheva I. V. *Method of production of the granules of the foaming styrene polymeric compound*. Patent RU, no. 2295439, 20.03.2007 (in Russian).
36. Fallun S. B., Bartli D. U., Kholland Dz. Eh., Mejer U., Behjkiz S. *Antipyrene composition for use in polystyrenes*. Patent RU, no. 2455324, 10.07.2012 (in Russian).
37. Amosov V. V., Afanas'eva L. P., Rakhmatullina O. A., Gogotov A. F. *Method for preparing frothing polystyrene*. Patent RU, no. 2261869, 10.10.2005 (in Russian).
38. Futterer T., Nehgerl' Kh.-D., Fibla V.-M., Mengel' Z. *Halogen-free fire retardant*. Patent RU, no. 2487902, 20.07.2013 (in Russian).
39. Futterer T., Nehgerl' Kh.-D., Fibla V.-M., Mengel' Z. *Fire-resistant polymer material*. Patent RU, no. 2490287, 20.08.2013 (in Russian).
40. Pfendner R., Khoffman K., Majer F., Rotzinger B. *Synthetic polymers containing mixtures as additions of enhanced action*. Patent RU, no. 2251562, 10.05.2005 (in Russian).
41. Boyarintsev A. V. *Heat insulation flame retardant polymer coating*. Patent application RU, no. 2013107390, 27.08.2014 (in Russian).
42. Butakov A. A., Savchenko V. I., Kostin A. J., Knjazev E. F., Guzeev V. V., Malyshev A. M. *Method for continuous production of products from foamed polystyrene and device for realising said method*. Patent RU, no. 2385334, 27.03.2010 (in Russian).
43. Ebershtaller R., Khintermayer G. *Flame-retardant expandable polymers*. Patent application RU, no. 2012116340, 27.10.2013 (in Russian).

For citation: Dashko L. V., Eliseeva I. A., Dashko I. V., Ponomareva N. G. Analiz patentov i materialov zayavok na izobreteniya, svyazannykh s ognezashchitoy penopolistirola [Analysis of patents and patent applications related to fire protection expanded polystyrene]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 17–25. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.17-25.