

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036425**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|-----------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C08J 9/00</i> (2006.01) |
| 2020.11.10 | | <i>C08K 3/04</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C08K 3/32</i> (2006.01) |
| 201691332 | | <i>C08K 3/36</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C08L 25/04</i> (2006.01) |
| 2014.12.19 | | <i>C08J 9/14</i> (2006.01) |
| | | <i>C08J 9/18</i> (2006.01) |
| | | <i>C08J 9/20</i> (2006.01) |

(54) **КОМБИНАЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА С УГЛЕРОДНОЙ
САЖЕЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА**

- | | |
|--|-----------------------|
| (31) 13461565.7 | (56) WO-A1-2012032022 |
| (32) 2013.12.27 | WO-A2-2008061678 |
| (33) EP | |
| (43) 2016.11.30 | |
| (86) PCT/EP2014/078896 | |
| (87) WO 2015/097106 2015.07.02 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: | |
| СИНТОС ДВОРЫ 7
СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ
ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН СПОЛКА
ЯВНА (PL) | |
| (72) Изобретатель: | |
| Кондратович Филип Лукаш,
Микошек Мажена, Козух Кароль,
Утрага Камиль, Хиляшек Марцин,
Рогоза Ярослав (PL) | |
| (74) Представитель: | |
| Медведев В.Н. (RU) | |

-
- (57) Изобретение относится к совместному применению: а) диоксида кремния и/или фосфата кальция и б) углеродной сажи для уменьшения теплопроводности пены, полученной из полимера на основе винилароматического мономера и необязательно одного или нескольких сомономеров.

B1

036425

**036425
B1**

Настоящее изобретение относится к использованию комбинации а) минерального компонента, содержащего диоксид кремния, фосфат кальция или их смеси, и б) углеродной сажи для снижения теплопроводности вспененного винилароматического полимера. Изобретение также относится к способам получения вспениваемого полимерного гранулята, к вспениваемому полимерному грануляту и к полимерной пене, изготовленной из такого гранулята. Изобретение также относится к компаундированной маточной смеси, содержащей компоненты а) и б).

Общеизвестно, что добавление нетеплопроводных наполнителей (таких как углеродная сажа или графит, или минералы из группы диоксидов кремния) снижает теплопроводность полимеров. Примерами таких типов полимеров являются полимеры, полученные путем полимеризации винилароматических мономеров (в частности, стирола) и необязательно сомономеров. Другие примеры такого типа полимеров включают полимеры, полученные экструзией полистирола и его сополимеров. Как правило, добавляют наполнители, которые способны поглощать инфракрасное излучение.

Винилароматические полимеры известны и используются для получения вспененных изделий, которые одобрены в различных областях применения, среди которых наиболее важной является область применения для термоизоляции. Это связано с тем, что существует постоянно растущий спрос на вспененные винилароматические полимеры как с низкой теплопроводностью, так и с хорошей формоустойчивостью.

Международная патентная заявка WO 2006/058733 A1 описывает грануляты вспениваемого стирольного полимера, содержащие: а) наполнитель, выбранный из группы неорганических порошковых материалов, таких как кремниевая кислота, и б) углеродную сажу или графит.

Международная патентная заявка WO 2004/087798 A1 описывает вспениваемые винилароматические полимеры, содержащие в полимерной матрице тип углеродной сажи, имеющей активную площадь поверхности в интервале от 5 до 40 м²/г. Теплопроводность материала с плотностью 14 г/л, как указано, составляет 36,5 мВт/м·К.

Международная патентная заявка WO 2006/061571 A1 описывает вспениваемую композицию полистирола, содержащую углеродную сажу, имеющую поверхность по методу БЭТ, измеренную в соответствии со стандартом ASTM D 6556, в интервале от 550 до 1600 м²/г. Примеры описывают пенополистирол с теплопроводностью 36,16 мВт/м·К при плотности 13,3 г/л в соответствии с ASTM D 1622 и 34,21 мВт/м·К при плотности 19,4 г/л соответственно.

Международная патентная заявка WO 2008/061678 A2 показывает применение углеродной сажи, имеющей определенную электропроводность, для уменьшения теплопроводности пенополистирола. Примеры описывают пенополистирол с теплопроводностью 31,0 мВт/м·К при плотности 17 г/л. Также документ описывает присутствие неорганических солей фосфорной кислоты и анионных поверхностно-активных веществ в качестве суспендирующих агентов, но не раскрывает, что определенный тип фосфата кальция вместе с определенным типом углеродной сажи уменьшает теплопроводность пен, полученных из полимера на основе винилароматического мономера.

Документ WO 2012/032022 A1 раскрывает пенополистирол (ППС (EPS)), содержащий определенные порошки углеродной сажи. В примере 1, тальк, имеющий средний диаметр 10,5 мкм, используют в качестве регулятора ячеек. Однако тальк представляет собой кристаллический минерал и может влиять на процесс зародышеобразования и однородности размера ячеек; поэтому его присутствие в некоторых областях применения является нежелательным.

Одно из решений по уменьшению теплопроводности вспененных виниловых полимеров или сополимеров состоит в добавлении к ним наполнителей, которые поглощают инфракрасное излучение (так называемых нетеплопроводных наполнителей). Однако присутствие нетеплопроводных наполнителей, в частности различных типов углеродной сажи, может привести к ухудшению горючести и механических свойств полимерной пены. Общеизвестно, что пены, изготовленные из винилароматических полимеров и сополимеров, содержащих углеродные нетеплопроводные наполнители, имеют плохие характеристики самогашения, а, следовательно, более высокая концентрация антипирена должна быть использована, чтобы достичь приемлемой характеристики для прохождения стандарта DIN 4102 (B1, B2). Кроме того, при использовании типов углеродной сажи с высокоразвитой активной поверхностью, например, с поверхностью по методу БЭТ выше 40 м²/г, характеристики самогашения таковы, что отсутствует даже возможность достижения стандарта DIN 4102 (B1, B2).

С другой стороны, присутствие небольших количеств нетеплопроводных минералов, таких как разновидности диоксида кремния и фосфаты кальция, не вызывает ухудшения горючести полимерной пены, но уменьшение теплопроводности не является столь выраженным, как это имеет место в случае углеродных материалов (углеродной сажи и/или графита).

Таким образом, целевой вспененный полимер должен содержать углеродный наполнитель в количестве, которое поддерживает характеристики самогашения пены и механические свойства пены в тех же пределах, что и в случае вспененного полимера без такого наполнителя, при этом одновременно теплопроводность пена будет уменьшена.

Неожиданно в соответствии с настоящим изобретением установлено, что совместное использова-

ние:

а) конкретного количества определенного типа диоксида кремния и/или конкретного количества определенного типа фосфата кальция, и

б) конкретного количества определенного типа углеродной сажи в полимере на основе одного винилароматического мономера (и необязательно одного или нескольких сомономеров), уменьшает теплопроводность пены, полученной из полимера на основе винилароматического мономера и необязательно одного или нескольких сомономеров, без ущерба для горючести пены и ее механических свойств.

Подробное описание

В первом аспекте изобретение относится к использованию: а) конкретного количества определенного типа диоксида кремния и/или конкретного количества определенного типа фосфата кальция в комбинации с б) конкретным количеством определенного типа углеродной сажи для уменьшения теплопроводности пены, изготовленной из полимера на основе винилароматического мономера и необязательно одного или нескольких сомономеров.

1) Полимерная композиция

Полимер, используемый в соответствии с изобретением, основан на одном (или нескольких) винилароматическом(их) мономере(ах), предпочтительно на основе стирола и необязательно одного или нескольких сомономеров, то есть, он представляет собой гомополимер или сополимер. Полимерная композиция включает, помимо полимерного компонента, а) минеральный компонент и б) углеродную сажу, и, как правило, и предпочтительно содержит ряд дополнительных добавок, которые представлены ниже.

Диоксид кремния

Диоксид кремния, используемый в соответствии с изобретением, является аморфным и имеет следующие специфические свойства:

(i) поверхность по методу БЭТ, измеренную в соответствии с методикой, описанной ниже, в интервале от 3 до 80 м²/г, и

(ii) распределение частиц по размерам в интервале от 3 до 1000 нм.

Метод определения поверхности диоксида кремния по методу БЭТ основан на стандартах ASTM C1069 и ISO 9277 и проводится следующим образом. На первом этапе от 2 до 5 г образца сушат при 105°C и помещают в десикатор для охлаждения и последующей дегазации. Затем от 0,3 до 1,0 г сухого материала взвешивают в пробирке и помещают в дегазирующую ячейку приблизительно на 30 мин. После этого образец переносят на измерительную ячейку и проводят измерения с использованием прибора Micromeritics Tristar 3000.

Диоксид кремния, используемый в соответствии с изобретением, предпочтительно имеет поверхность по методу БЭТ от 5 до 70 м²/г, предпочтительно от 8 до 60 м²/г, например от 10 до 50 м²/г, в частности от 15 до 40 м²/г, более предпочтительно от 20 до 30 м²/г, например приблизительно 25 м²/г.

Более того, диоксид кремния используемый в соответствии с настоящим изобретением, определяют, как имеющий распределение частиц по размерам, измеренное в соответствии с методикой, описанной ниже, от 3 до 1000 нм.

Метод определения распределения частиц по размерам состоит в следующем. На первом этапе 45 г дистиллированной воды и 5 г образца помещают в химический стакан и перемешивают, давая всему образцу увлажниться. Затем образец распределяют во внешнем ультразвуковом зонде в течение 5 мин при 100%-ной амплитуде. Измерение производят автоматически с использованием программы начального агломерата в устройстве Malvern MasterSizer 2000.

Предпочтительно, чтобы распределение частиц по размерам диоксида кремния, используемого в соответствии с настоящим изобретением, находилось в пределах интервала от 20 до 800 нм, предпочтительно от 30 до 600 нм, например от 40 до 400 нм.

В соответствии с настоящим изобретением диоксид кремния, если он присутствует, используют в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.%, из расчета на массу полимера. Предпочтительно диоксид кремния представляет собой диоксид кремния сферической формы.

Наиболее предпочтительно, чтобы диоксид кремния а1), используемый в соответствии с настоящим изобретением, содержал материал Sidistar от компании ELKEM, и наиболее предпочтительно, чтобы а1) представлял собой Sidistar T120.

Фосфат кальция

Как упоминалось выше, фосфат кальция, используемый в соответствии с изобретением, имеет размер частиц, измеренный методом лазерной дифракции, от 0,1 до 20 мкм. Предпочтительно, чтобы размер частиц составлял от 1 до 18 мкм, например от 2 до 15 мкм.

Фосфат кальция, используемый в соответствии с изобретением, предпочтительно представляет собой трикальцийфосфат (конкретно гидроксиапатит).

В соответствии с настоящим изобретением фосфат кальция, если он присутствует, используют в количестве от 0,1 до 10 мас.%, из расчета на массу полимера, от 0,5 до 10 мас.%, из расчета на массу полимера, и предпочтительно от 1 до 5 мас.%, из расчета на массу полимера.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения минеральный компонент а) содержит а1) конкретный тип диоксида кремния. В соответствии со вторым

предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения минеральный компонент а) включает а2) конкретный тип фосфата кальция. В соответствии с третьим предпочтительным вариантом настоящего изобретения минеральный компонент а) включает а1) конкретный тип диоксида кремния и а2) конкретный тип фосфата кальция.

Более того, в соответствии с настоящим изобретением не является необходимым, чтобы составляющие компоненты комбинации, то есть, а1) и/или а2) и b) и необязательный компонент с) были добавлены одновременно. Напротив, достаточно, чтобы а1) и/или а2) и b), и необязательный компонент с), в конечном счете, присутствовали в грануляте (вспениваемом полимере) или в пене (вспененном полимере).

В соответствии с настоящим изобретением общее количество компонента а), то есть, сумма количеств а1) указанного диоксида кремния (если он присутствует) и а2) указанного фосфата кальция (если он присутствует), соответственно, составляла от 0,1 до менее чем 12 мас.%, из расчета на массу полимера. Если как а1) конкретный диоксид кремния, так и а2) конкретный фосфат кальция присутствуют, то минимальная сумма составляет 0,2% масс, из расчета на массу полимера.

Углеродная сажа

Углеродная сажа, используемая в соответствии с настоящим изобретением, имеет поверхность по методу БЭТ, измеренную в соответствии со стандартом ASTM 6556, более чем от 40 до 250 м²/г.

Предпочтительно, чтобы поверхность по методу БЭТ углеродной сажи, используемой в соответствии с изобретением, составляла от 41 до 200 м²/г, предпочтительно от 45 до 150 м²/г, в частности от 50 до 100 м²/г.

Содержание серы в углеродной саже, используемой в соответствии с изобретением, находится в интервале от 50 до 20000 ч/млн при измерении в соответствии со стандартом ASTM D1619, предпочтительно от 3000 до 10000.

Углеродную сажу используют в количестве от 0,1 до 12 мас.%, из расчета на массу полимера, от 0,2 до 12,0 мас.%, из расчета на массу полимера, предпочтительно 0,5 до 9,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 8,0 мас.%, например от 2,0 до 7,0 мас.%, в частности от 3,0 до 6,0 мас.%, например приблизительно 5,0 мас.%, из расчета на массу полимера.

Помимо описанных выше обязательных компонентов а) и b) 63 материалы в соответствии с изобретением (полимерная композиция, гранулят и пена) могут содержать дополнительные добавки, которые представлены ниже.

Например, может присутствовать антипиреновая система, которая обычно представляет собой комбинацию двух типов соединений, а именно бромированного алифатического, циклоалифатического, ароматического или полимерного соединения, содержащего по меньшей мере 50 мас.% брома и второго соединения (так называемого синергетического соединения), которое может представлять собой бикумил (то есть, 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан) или 2-гидроперокси-2-метилпропан.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения характеристики самогашения улучшаются так, что достигается стандарт DIN 4102 (B1, B2), а именно за счет использования конкретных типов ценосфер в качестве пламегасителей. Эти добавки уменьшают развитие пламени путем создания обуглившегося вещества, и газы, заключенные в сферические частицы, также работают как огнетушители. Микрофотография типичных ценосфер показана на фиг. 1.

Наиболее предпочтительно и с целью дальнейшего снижения теплопроводности полимерных пен комбинация (из а) диоксида кремния и/или кальция фосфата и b) углеродной сажи) дополнительно содержит с) наночастицы оксида металла, причем наночастицы имеют 90% частиц размером менее чем 100 нм (на основе стандартного измерения по методу БЭТ), предпочтительно 90% частиц размером менее чем 50 нм.

В предпочтительном варианте осуществления оксидом металла является оксид цинка, оксид магния или их смесь, и наиболее предпочтительно оксид металла с) представляет собой оксид цинка.

Предпочтительно, чтобы углеродная сажа была объединена с наночастицами оксидов металлов, такими как оксид цинка (ZnO) или оксид магния (MgO), особенно с нано-ZnO с 90% частиц с размером менее чем 50 нм (на основе стандартного измерения по методу БЭТ).

Оксиды металлов предпочтительно содержат не более чем 2% загрязняющих примесей.

Предпочтительное массовое соотношение оксида металла к углеродной саже составляет от 1:25 до 1:10, более предпочтительно от 1:10 до 1:5 и в частности от 1:5 до 1:2,5.

Кроме того, предпочтительно, чтобы характеристики самогашения полимерной пены были улучшены (причем улучшение измеряют в соответствии со стандартом DIN 4102 методом испытания B1 и B2) за счет использования ценосфер, имеющих:

i) распределение частиц по размерам, определенное методом лазерной дифракции, в интервале от 5 до 600 мкм;

ii) минеральный состав

20-45 мас.%, предпочтительно 27-33 мас.% Al₂O₃,

40-80 мас.%, предпочтительно 55-65 мас.% SiO₂,

0,5-12 мас.%, предпочтительно 4-8 мас.% Fe₂O₃, и

необязательно другие оксиды; и
 iii) газовый состав
 30-95%, предпочтительно 50-85% CO₂,
 5-70%, предпочтительно 15-50% азота и
 необязательно другие газы.

Предпочтительно использовать ценосферические изделия типа Omya Fillite.

Также предпочтительно, чтобы ценосферы имели твердость по шкале Мооса от 4 до 6, предпочтительно приблизительно 5.

Кроме того, предпочтительно, чтобы ценосферы имели среднюю толщину стенки от 2 до 20% от диаметра сферы, предпочтительно от 5 до 10%.

В предпочтительном варианте осуществления ценосферы имеют температуру плавления 1000-1500°C, предпочтительно 1150-1400°C.

В другом предпочтительном варианте осуществления ценосферы имеют теплопроводность от 0,02 до 1,0 Вт/м·К, предпочтительно 0,06-0,3 Вт/м·К.

Также предпочтительно, чтобы ценосферы имели содержание влаги 0,01-1,5%, предпочтительно 0,05-0,8%.

И, наконец, с точки зрения ценосфер предпочтительно, чтобы они имели прочность на раздавливание 70-400 кг/см², предпочтительно 90-250 кг/см².

Предпочтительно объемную плотность измеряют в соответствии с методом испытаний Omya (GB LTM 001), а размер частиц предпочтительно определяют в соответствии с методом испытания (GB LTM 016). Предпочтительно содержание влаги определяют в соответствии с методом испытания Omya GBRN LTM 007.

Кроме того, содержание углеродной сажи может привести к тепловой нестабильности. Именно поэтому тепловое старение пен, содержащих углеродную сажу, оказывает существенное влияние на конечные размеры формованных блоков. Углеродная сажа может понижать температуру стеклования винилароматических полимеров или вообще повышать теплоемкость пены, что приводит к усадке или к изменению размеров формованных блоков во время тепловой обработки. Вышеуказанные явления могут нежелательно вызывать образование обрезаков при резке формованных блоков. Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения стабильность размеров пеноблоков, изготовленных из винилароматических полимеров, содержащих углеродную сажу, улучшена за счет получения полимерной пены из винилароматических сополимеров с п-трет-бутилстирольным сомономером или некоторыми другими стерически затрудненными стирольными сомономерами.

Другими словами, добавление к стирольному мономеру конкретного стирольного сополимера, обладающего стерическим затруднением, в частности п-трет-бутилстирола, повышает температуру стеклования такого винилароматического сополимера. Таким образом, добавление конкретного стирольного сомономера к стирольному мономеру улучшает термическую стабильность винилароматического сополимера, что впоследствии приводит к более хорошей стабильности размеров формованных блоков, изготовленных из него.

Винилароматический сополимер предпочтительно содержит от 1 до 99 мас.%, стирольного мономера и соответственно от 99 до 1 мас.% п-трет-бутилстирольного мономера, как показано ниже (количества в мас.%, из расчета на общее количество мономера):

Мономер	Предпочтительно (% масс.)	Более предпочтительно (% масс.)	Наиболее предпочтительно (% масс.)
Стирол	1-99	50-98	75-95
п-трет- бутилстирол	99-1	2-50	25-5

Кроме того, изобретение относится к компаундированной маточной смеси для получения вспениваемых полимерных гранулятов, причем маточную смесь получают путем компаундирования

- i)
 - a) диоксида кремния и/или фосфата кальция,
 - b) углеродной сажи и необязательно
 - c) наночастиц оксида металла, причем наночастицы имеют 90% частиц с размером менее чем 100 нм (на основе стандартного измерения методом БЭТ) и предпочтительно менее чем 50 нм,
 - ii) стирольного гомо- или сополимера, и необязательно
 - iii) стирольного мономера,
- где общее количество компонента i) в маточной смеси составляет от 10 до 60 мас.%, и где компонент i) покрыт одним или более силанами во время компаундирования маточной смеси.

II) Способы получения вспениваемого полимерного гранулята

Во втором аспекте изобретение относится к способу получения вспениваемого полимерного грану-

лята. Такой гранулят может быть получен путем компаундирования в процессе экструзии, или суспензионной полимеризацией, или, с другой стороны, также путем непрерывного процесса полимеризации в массе.

IIa) Получение вспениваемого полимерного гранулята в процессе экструзии

В соответствии с первым вариантом осуществления второго аспекта вспениваемый полимерный гранулят получают в процессе экструзии, включающем следующие стадии:

- i) подача винилароматического полимера или сополимера в экструдер,
- ii) добавление а) диоксида кремния и/или фосфата кальция и б) углеродной сажи, и необязательно термического стабилизатора и пламегасителя,
- iii) инжектирование вспенивающего агента в расплав полимера или сополимера,
- iv) экструдирование гомогенной смеси и
- v) гранулирование смеси в подводном грануляторе с получением гранулята.

На стадии i) винилароматический полимер (в частности полистирол или его виниловый сополимер, например, с п-трет-бутилстиролом, или смесь разных видов полистирола) подают в одно- или двухшнековый экструдер. Температура в экструдере предпочтительно находится в интервале 100-250°C, более предпочтительно в интервале 150-230°C. Предпочтительно полимер имеет среднюю молекулярную массу в интервале от 90 до 400 кг/моль.

На стадии ii) углеродную сажу и диоксид кремния и/или кальция фосфат добавляют в форме маточной смеси или в виде порошков; добавление прессованной формы также возможно. Другие добавки, такие как зародышеобразующие агенты, могут быть добавлены вместе с нетеплопроводными наполнителями или с антипиреновой системой (см. выше), затем могут быть добавлены термостабилизаторы и поглотители бромноватой кислоты.

Чтобы улучшить характеристики самогашения конечного изделия, затем предпочтительно добавляют ценосферы в виде маточной смеси или в виде порошка. Ценосферы могут быть введены в процесс вместе с нетеплопроводными наполнителями или вместе с антипиренами.

Отмечено, что надлежащее диспергирование добавок в расплаве полимера улучшает однородность ячеистой структуры конечного изделия (пены). Более однородную структуру получают, когда дисперсия частиц и антипирена является гомогенной. Также отмечено, что добавление определенных силанов, в частности триэтоксифенилсилана, к антипиреновой системе улучшает ее дальнейшее диспергирование в полимерной матрице пены и, таким образом, влияет на создание более однородной ячеистой структуры (см. ниже фиг. 2).

Так как полимерный бромированный стирол-бутадиеновый каучук довольно чувствителен к термической деструкции, набор термостабилизаторов и поглотителя бромноватой кислоты может быть использован для улучшения его термической стабильности при температуре от 150 до 230°C. Предпочтительно использовать в суммарном количестве не более чем 2 мас.% твердых добавок.

Затем на стадии iii) вспенивающий агент инжектируют и растворяют в полимерном расплаве в последних секциях основного экструдера. Как правило, используемые вспенивающие агенты представляют собой н-пентан, циклопентан, изопентан, комбинации двух из них или их смесь. Кроме того, широко используют галогенированные алифатические углеводороды или спирты, содержащие от 1 до 3 атомов углерода.

Затем на стадии iv) массу транспортируют и охлаждают в "охлаждающем экструдере" от 230 до 150°C. Антипирен с термостабилизаторами, поглотителем кислоты (с зародышеобразующим агентом или без него) добавляют через боковое плечо экструдера, подсоединенное к последней секции блока охлаждения.

И, наконец, на стадии v) гомогенную смесь полимера или сополимера, содержащую:

- а) диоксид кремния и/или трикальцийфосфат,
- б) углеродную сажу и зародышеобразующий агент, антипирен с термостабилизаторами и поглотителем кислоты, ценосферы и вспенивающий агент, экструдировать через статический смеситель, фильтр полимерного расплава, перепускной клапан и, наконец, через отверстия фильеры, и разрезают с помощью вращающихся ножей в блоке подводного гранулятора под давлением с получением микрогранул.

Предпочтительно гранулы предварительно обрабатывают путем нанесения покрытия из смеси моно- и триглицеридов жирных кислот и солей стеариновой кислоты, а затем предварительно вспенивают при помощи пара.

IIb) Получение вспениваемого полимерного гранулята в суспензии

В соответствии со вторым вариантом осуществления второго аспекта вспениваемый полимерный гранулят получают в процессе водно-суспензионной полимеризации, включающем стадии:

- i) получение смеси, содержащей
 - i1) по меньшей мере один суспендирующий агент, который представляет собой соль неорганической кислоты,
 - i2) по меньшей мере один стабилизатор суспензии, выбираемый из группы анионных поверхностно-активных веществ и/или высокомолекулярных соединений (например, гидрофильных и/или амфи-

фильных полимеров), и

- i3) воду (лучше деминерализованную воду),
- ii) добавление винилароматического мономера и необязательно одного или нескольких сомономеров к смеси, а затем добавление:
 - ii1) необязательно полимерной суспензионной добавки,
 - ii2) нетеплопроводного наполнителя,
 - ii3) антипирена,
 - ii4) пламегасителя и
 - ii5) по меньшей мере одного пероксида (или смеси двух или более пероксидов) в качестве инициатора реакции, и затем полимеризация мономера и необязательно сомономеров в суспензионной фазе,
 - iii) продолжение полимеризации (предпочтительно до тех пор, пока концентрация винилароматического(их) мономера(ов) не составит ниже 1000 мас.ч/млн из расчета на массу полимера),
 - iv) добавление вспенивающего агента во время или после стадии полимеризации,
 - v) охлаждение и затем отделение гранулята от воды.

Нетеплопроводные наполнители в качестве обязательных в соответствии с настоящим изобретением (а именно, диоксид кремния, фосфат кальция или их смеси и b) углеродная сажа) могут быть добавлены в виде маточной смеси, они могут быть введены в начале процесса суспензионной полимеризации или могут быть растворены в мономере и/или смеси мономера и сомономера.

В соответствии с настоящим изобретением диоксид кремния и/или фосфат кальция компонента а) и углеродная сажа b) могут быть введены на стадии ii) или на стадии iii).

Гранулят получают с использованием хорошо известных неорганических солей фосфорной кислоты, таких как фосфат кальция, фосфат магния или комбинации солей в качестве суспендирующих агентов. Такие соли могут быть добавлены к реакционной смеси в мелкодисперсном виде или как продукт реакции *in situ* (например, между фосфатом натрия и сульфатом магния).

Соли поддерживает в их суспендирующем действии за счет анионных поверхностно-активных веществ, таких как додецил-бензолсульфонат натрия или поли(нафталинформальдегид)сульфонат натрия. Эти поверхностно-активные вещества также могут быть приготовлены *in situ* с использованием их предшественников, таких как метабисульфит натрия и персульфат калия. Суспензия также может быть стабилизирована с помощью высокомолекулярного органического стабилизатора суспензии, такого как поливиниловый спирт или гидроксипропилцеллюлоза.

Для улучшения стабильности суспензии вплоть до 30 мас.% полимера (свежий винилароматический полимер или отходы винилароматического полимера с предыдущей полимеризации) может быть добавлено в качестве необязательной суспензионной добавки, предпочтительно от 5 до 15 мас.%, из расчета на количество винилароматического мономера. Это повышает вязкость смеси реагентов (мономера с добавками), что облегчает образование суспензии. Такой же или аналогичный эффект может быть достигнут за счет преполимеризации в массе мономера или смеси сомономеров и добавок до тех пор, пока не будет получена подходящая вязкость расплава (как для концентрации полимера от 1 до 30%).

В наиболее предпочтительном способе до начала стадии полимеризации iii) нетеплопроводные наполнители в виде концентрированной маточной смеси добавляют к стиролу и/или к его смеси с сомономером, в частности с *p*-трет-бутилстиролом. Маточная смесь может содержать от 10 до 60% нетеплопроводных наполнителей - углеродной сажи или аморфного диоксида кремния сферической формы (кремнезема), фосфата кальция, нано-оксида цинка, предварительно силанизированного или силанизированного в процессе компаундирования маточной смеси с помощью триэтокси(фенил)силана для уменьшения его гидрофильных свойств. Нетеплопроводные наполнители могут быть объединены с углеродной сажей в одной маточной смеси или все могут быть добавлены в виде силанизированных порошков. То же касается и пламегасителей, особенно ценосфер.

Полимеризацию затем продолжают в водной суспензионной фазе в присутствии вышеупомянутых суспендирующих агентов, стабилизаторов суспензии, нетеплопроводных наполнителей, антипиренов и пламегасителей необязательно, по меньшей мере, в присутствии суспензионной добавки.

Процесс полимеризации запускают с помощью инициаторов. Как правило, в качестве инициаторов используют два органических пероксида. Первый пероксид с периодом полураспада один час при 80-95°C используют для запуска и проведения реакции. Другой, с периодом полураспада в один час при 105-125°C, используют во время следующего процесса полимеризации, продолжаемого при более высокой температуре, так называемый высокотемпературный цикл (ВТЦ (НТС)).

На окончание процесса, как правило, указывает концентрация остаточных виниловых мономеров ниже 1000 мас.ч/млн из расчета на массу винилароматического полимера или сополимера. Винилароматический полимер или сополимер, который получают в конце процесса, как правило, имеет среднюю молекулярную массу (M_w) в интервале от 50 до 600 кг/моль, предпочтительно от 150 до 450, наиболее предпочтительно от 100 до 350 кг/моль.

Методика контролирования молекулярной массы при суспензионной полимеризации хорошо известна и подробно описана в публикации *Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular*

Chemistry and Physics C31 (263) p. 215-299 (1991).

Во время процесса полимеризации обычные добавки могут быть добавлены непосредственно к мономерам, к их растворам с суспензионной добавкой, к преполимеру или к суспензии. Добавки, такие как антипиреновые системы, зародышеобразующие агенты, антистатика, вспенивающие агенты и красители, в ходе процесса остаются в полимерных каплях и, таким образом, присутствуют в готовом изделии. Концентрации обычных добавок являются такими же, как и в случае экструзионного способа, рассмотренного выше.

Антипиреновые системы, подходящие для настоящего изобретения, аналогичны системам, которые используют в экструзионном способе, описанном выше. Одна подходящая система представляет собой комбинацию двух типов соединений, то есть бромированного алифатического, циклоалифатического, ароматического или полимерного соединения, содержащего по меньшей мере 50 мас.% брома (такого как гексабромциклододекан, пентаброммонохлорциклогексан или полимерное соединение брома, специфически бромированный стирол-бутадиеновый каучук), и второго соединения, называемого синергетическим соединением, которое может представлять собой, например, инициатор или пероксид - дикутилпероксид, гидроксид кумола и 3,4-диметил-3,4-дифенилбутан. Содержание антипиреновой системы обычно находится в интервале от 0,2 до 5,0 мас.% относительно общей массы винилароматического полимера (масса мономера(ов) плюс масса полимера, если его добавляют вначале), предпочтительно от 1 до 3 мас.%. Соотношение брома и синергетического соединения предпочтительно находится в интервале от 1:1 до 15:1 мас./мас., обычно от 3:1 до 5:1. Пламегаситель (ценоферы) добавляют тем же способом, что и нетеплопроводные наполнители, в виде концентрированной маточной смеси до 60% или в виде порошка; концентрации являются такими же, как и в экструзионном способе, представленном на стадии Па) выше.

Вспенивающий(е) агент или агенты предпочтительно добавляют во время полимеризации к суспензионной фазе и выбирают из алифатических или циклических углеводородов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, и их производных. Обычно используют н-пентан, циклопентан, изопентан, комбинации двух из них или их смесь. Кроме того, широко используют галогенированные алифатические углеводороды или спирты, содержащие от 1 до 3 атомов углерода. Вспенивающий(е) агент или агенты также могут быть добавлены после окончания полимеризации.

В конце полимеризации получают сферические частицы вспениваемого стирольного полимера в виде гранулята со средним диаметром в интервале от 0,3 до 2,3 мм, предпочтительно от 0,8 до 1,6 мм. Частицы могут иметь различное среднее молекулярно-массовое распределение в зависимости от их размеров, но все содержат используемые добавки, гомогенно диспергированные в полимерной матрице.

На конечной стадии после стадии ВТЦ массу охлаждают, например, до 35°C, и полимерный гранулят отделяют от воды, предпочтительно в процессе центрифугирования. Затем частицы сушат и предпочтительно покрывают смесью моно- и триглицеридов жирных кислот и солями стеариновой кислоты.

После выгрузки частиц из реактора их обычно промывают: сначала с водой, затем неионным поверхностно-активным веществом в водном растворе, и, наконец, снова водой; затем их обезвоживают и сушат горячим воздухом с температурой в интервале 35-65°C.

Конечный продукт, как правило, предварительно обрабатывают путем нанесения покрытия (такого же, как для экструдированного гранулята), и он может быть вспенен тем же способом, что продукт экструзии.

Пс) Получение вспениваемого гранулята в непрерывной массе

В соответствии с третьим вариантом осуществления третьего аспекта вспениваемый полимерный гранулят получают способом непрерывной массы, включающим следующие стадии:

i) подача непрерывно в реактор преполимеризации в массе (или в первый из каскада реакторов) потока:

i1) винилароматического мономера и необязательно по меньшей мере одного сомономера (предпочтительно п-трет-бутил-стирола),

i2) по меньшей мере, раствора одной добавки и

i3) необязательно рециркулированного мономера,

ii) продолжение полимеризации в реакторе преполимеризации или в последовательности каскада реакторов,

iii) добавление нетеплопроводных наполнителей:

a) диоксида кремния и/или фосфата кальция (предпочтительно трикальцийфосфата) и

b) углеродной сажи с наноксидом металла или без него, и необязательно дополнительных добавок, предпочтительно пламегасителя,

iv) дегазация полимера,

v) подача полимера в расплавленном состоянии в экструдер, предпочтительно непосредственно из установки полимеризации,

vi) необязательно добавление антипиреновой системы, включающей синергист и термостабилизаторы,

- vii) инжектирование вспенивающего агента,
- viii) экструдирование однородной полимерной смеси и
- ix) гранулирование в подводном грануляторе с получением гранулята.

Реактор или каскадный реактор предпочтительно размещают горизонтально. Если используют каскадный реактор, то предпочтительно присутствует до 5 реакторов, в частности до 4, например три реактора.

Полимеризация в непрерывной массе представляет собой процесс, сравнимый с процессом экструзии, но винилароматический полимер или сополимер вместе с нетеплопроводными наполнителями и пламегасителем используют в расплавленном состоянии и подают в экструдер непосредственно с установки полимеризации.

В реактор полимеризации в массе (или первый из каскада реакторов) непрерывно подают винилароматический мономер, в частности стирол, и необязательно его винилароматический сомономер, например п-трет-бутилстирол.

На этой стадии в реактор полимеризации в массе подают нетеплопроводные наполнители в виде маточной смеси или в виде порошков, одну или несколько добавок и рециркулированный мономер, выделенный из процесса.

Нетеплопроводные добавки (например, маточные смеси) предпочтительно растворяют в винилароматическом мономере или до подачи в реактор полимеризации.

Реакцию полимеризации инициируют термически без добавления инициаторов. Чтобы ускорить накопление тепла, полимеризацию обычно проводят в присутствии, например, моноциклического ароматического углеводорода.

Преполимеризованную массу из реактора преполимеризации прокачивают насосом через последовательность нескольких горизонтальных реакторов, и последовательно продолжают реакцию полимеризации.

В конце стадии полимеризации в массе остаток неполимеризованного мономера удаляют путем дегазации расплава.

Виниловый полимер в расплавленном состоянии, произведенный при полимеризации в массе и содержащий нетеплопроводные наполнители (углеродную сажу с наноксидом металла или без него и диоксид кремния и/или фосфат кальция, и необязательно ценосферы в качестве пламегасителя), подают в экструдер при температуре в интервале от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 230°C. На следующей стадии в расплав полимера подают антипиреновую систему и зародышеобразующий агент. Может быть использована комбинация двух типов антипиреновых соединений, то есть бромированного алифатического, циклоалифатического, ароматического или полимерного соединения, содержащего по меньшей мере 50 мас.% брома, и второго соединения, называемого синергетическим соединением, которое может представлять собой бикумил (2,3-диметил-2,3-дифенилбутан) или 2-гидроперокси-2-метилпропан.

Концентрации добавок являются такими же, что и в экструзионном, представленном выше.

На следующей стадии вспенивающий агент инжектируют в расплавленную полимерную смесь и смешивают.

Вспенивающий(е) агент или агенты являются такими же, как и в случае суспензионного способа, то есть, их выбирают из алифатических или циклических углеводородов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, и их производных.

Полимер со всеми добавками и вспенивающим агентом затем экструдировать с получением вспениваемых бусин.

Гомогенную полимерную смесь, содержащую углеродную сажу, диоксид кремния, ценосферы, добавки и вспенивающий агент, подают насосом к фильере, где смесь экструдировать через ряд цилиндрических отверстий фильеры с диаметром 0,5-0,8 мм, сразу же охлаждают потоком воды и разрезают с помощью комплекта вращающихся ножей в работающем под давлением подводном грануляторе, получают микрогранулы (гранулят).

Бусины перемещают с помощью воды, промывают, сливают и фракционируют. Конечный продукт предварительно обрабатывают точно так же, как в суспензионном и экструзионном способах.

III) Вспениваемый полимерный гранулят

В третьем аспекте изобретение относится к вспениваемому полимерному грануляту (частицам), которые получены с помощью IIa) экструзионного или IIb) суспензионного способа или путем IIc) непрерывной полимеризации в массе.

Предпочтительно параметры, относящиеся к диоксиду кремния, фосфату кальция, углеродной саже, наноксиду металла, ценосферам, и также использование стирольного сополимера с п-трет-бутилстиролом, представленные выше применительно к способу, в равной степени применимы к вспениваемому полимеру.

Предпочтительно вспениваемый полимер также содержит одну или несколько нетеплопроводных добавок, выбранных из графита, нефтяного кокса, графитированной сажи, оксидов графита и графена.

IV) Вспененная полимерная пена

В четвертом аспекте изобретение относится к вспененной полимерной пене.

Пена в соответствии с изобретением обычно имеет плотность от 10 до 30 кг/м³ и теплопроводность от 25 до 35 мВт/К·м.

Следует отметить, что в отличие от свойств исходных материалов, свойства добавок, которые находятся в грануляте или пене, как известно, трудно определить. Часто считают более целесообразным характеризовать добавки в грануляте и пене со ссылкой на свойства добавок, которые используют изначально.

Преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из приведенных ниже примеров. Если не указано иное, все проценты приведены по массе.

Кроме того, всякий раз, когда в описании дается ссылка на количество добавки "из расчета на массу полимера", это относится к количеству добавки по массе полимерного компонента с учетом (твердых и, если таковые имеются, жидких) добавок.

Примеры

Относительно способов получения гранулята вспениваемых полимеров с помощью экструзионного способа выполнены следующие примеры.

Пример 1.

В первом примере полистирол общего назначения Synthos PS 585X, углеродную сажу типа CSX910 от Cabot Corporation с поверхностью по методу БЭТ 73,6 м²/г и с содержанием серы 4000 ч/млн используют в концентрации 5 мас.% Synthos PS 585X и CSX910 дозируют в основной экструдер вместе с аморфным диоксидом кремния сферической формы от ELKEM в количестве 1 мас.% и трикальцийфосфатом (Expandia R) от Innophos в количестве 2 мас.% (оба объединены с углеродной сажей в одной маточной смеси). В примере 3а используют наноксид цинка в комбинации с CSX910 (компаундированным в одной маточной смеси), чтобы доказать его положительное влияние на дополнительное уменьшение "лямбды". Кроме того, стирольный сополимер с 40 мас.% концентрированного пара-трет-бутилстирола добавляют в примере 8а, чтобы улучшить температуру стеклования полимерной матрицы. Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук) в концентрации 2 мас.% вместе с термостабилизаторами Irganox 1010 (0,1 мас.%), Irgafos 126 (0,1 мас.%), поглотитель бромноватой кислоты EPON 164 от Momentive (0,2 мас.%) и зародышеобразователь Polywax 2000 (0,3 мас.%) подают в виде смеси порошков в боковое плечо экструдера, присоединенного к последней секции "охлаждающего экструдера". Пламегаситель (ценосферы) добавляют вместе с нетеплопроводными наполнителями в виде маточной смеси в примерах 2, 3 и 3а. В примерах 8 и 8а силан используют для сравнения, чтобы улучшить распределение добавок, и, следовательно, однородность ячеистой структуры. Смесь пентана и изопентана 85/15% в концентрации 5,5 мас.% подают в последнюю секцию основного экструдера.

Пример 2.

Используют экструзионный способ примера 1 со следующими компонентами:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР (MFI) 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, 1 мас.%

Трикальцийфосфат, 2 мас.%

Ценосферы, 3 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.

Пример 3.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, 1 мас.%

Трикальцийфосфат, 2 мас.%

Ценосферы, 3 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас.%

Бикумил, 0,2 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.

Пример 3а.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910/NaHO-ZnO (5:1), 6 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, 1 мас.%

Трикальцийфосфат, 2 мас.%

Ценосферы, 3 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук): 2,0 мас.%

Бикумил, 0,2 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.

Пример 4.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Бикумил, 0,2 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.

Пример 5.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 6 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Бикумил: 0,2 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3 %.

Пример 6.

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 7 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Бикумил: 0,2% мас.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3 %.

Пример 7.

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин.

Углеродная сажа CSX910, 8 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Бикумил, 0,2 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.

Пример 8.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин

Углеродная сажа CSX910, 5% масс.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, 1 мас. %

Трикальцийфосфат, 2 мас. %.

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Силан (триэтокси(фенил)силан), 0,01 мас. %

Бикумил, 0,2 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3 мас. %

Пример 8а.

Используют следующие компоненты:

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X с ИТР 8 г/10 мин

Полистирол общего назначения Synthos PS 585X, модифицированный сомономером при содержании 40%: 15 мас. % (то есть, 6% п-ТБС во всей смеси).

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, 1 мас. %

Трикальцийфосфат, 2 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Силан (триэтокси(фенил)силан), 0,01 мас. %

Бикумил, 0,2 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3 мас. %

Таблица 1. Обобщенные данные примеров

Компоненты (% масс.)	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 3а	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 8а
GP585X с 40 % п-ТБС										15 (6% п-ТБС в композиции
CSX910	5	5	5	-	5	6	7	8	5	5
CSX910/Нано-ZnO	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-
Диоксид кремния	1	1	1	1	-	-	-	-	1	1
Трикальцийфосфат	2	2	2	2	-	-	-	-	2	2
Ценосферы	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
Антипирен	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Силан	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01
Бикумил	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Polywax 2000	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Пентан/изопентан	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

Таблица 2. Параметры конечного изделия приблизительно при 18 г/л

Параметр	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 3а	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 8а
Температура стеклования (°C) /ASTM D7426/	103	103	104	103	101	100	100	98	103	108
Теплопроводность (мВт/м·К)	30,1	30,3	30,3	29,4	30,8	30,6	30,2	29,8	30,0	30,1
Горючесть /EN 13163/	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+
Горючесть /DIN 4102 В1/В2/	В2	В2	В1	В1	-	-	-	-	В2	В2
Напряжение при сжатии при деформации 10 % (МПа) /EN 13163/	80	80	79	81	71	67	62	61	82	95
Прочность при изгибе (МПа) /EN 13163/	195	191	190	191	190	185	169	152	189	205

Проходит (+, или В2, или В1); не проходит (-)

Пример 9.

В этом и в последующих примерах способ производства изменен на суспензионную полимеризацию. Используют ту же самую углеродную сажу CSX910 от Cabot Corporation в концентрации 5 мас.% в виде маточной смеси на основе полистирола общего назначения Synthos PS 585X. Сомономер (п-трет-бутилстирол, п-ТБС) используют в смеси стирола в примере 16. В примерах 11-16 с дополнительными наполнителями трикальцийфосфат, ценосферы, диоксид кремния и наноксид цинка компаундируют совокупно с углеродной сажой и покрывают в начале полимерным силаном, чтобы улучшить их сродство к органической фазе (мономеру). Полимерную антипиреновую систему (бромированный стирол/бутадиеновый каучук) в концентрации 2,5 мас.% вместе с дикумилпероксидом в концентрации 1,0 мас.% и зародышеобразующий агент Polywax 1000 (0,1 мас.%) добавляют в форме чистого порошка. Смесь пентана и изопентана (85/15) в концентрации 6,0 мас.% дозируют в закрытый реактор на второй стадии полимеризации.

Пример 10.

Используют то же самый способ, что и в примере 9, и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 6 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%

Дикумилпероксид, 1,0 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 11.

Используют тот же способ и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%.
Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%.
Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%.
Дикумилпероксид, 1,0 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
- 11 -

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%.
Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%.
Дикумилпероксид, 1,0 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
- 11 -

Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%.
Дикумилпероксид, 1,0 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
- 11 -

Дикумилпероксид, 1,0 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
- 11 -

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас.%.
- 11 -

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 12.

Используют тот же способ и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас. %.

Дикумилпероксид, 1,0 мас. %.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %.

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 13.

Используют тот же способ и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас. %.

Дикумилпероксид, 1,0 мас. %.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %.

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 13а.

Используют тот же способ и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910/нано-ZnO (5:1), 6 мас. %

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас. %.

Дикумилпероксид, 1,0 мас. %.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 14.

Используют тот же способ и следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Трикальцийфосфат, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 2 мас. %.

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Дикумилпероксид, 0,8 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,2%.

Пример 15.

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %.

Дикумилпероксид, 0,8 мас. %.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %.

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Пример 16.

п-трет-бутилстирол, 2 мас. %.

Углеродная сажа CSX910, 5 мас. %.

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dynasytan 6598), 1 мас. %.

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас. %

Дикумилпероксид, 0,8 мас. %

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 6,0 мас. %.

Зародышеобразующий агент (Polywax 1000), 0,1%.

Таблица 3. Обобщенные данные примеров

Компоненты (% масс.)	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13	Пример 13а	Пример 14	Пример 15	Пример 16
п-ТВС									2
CSX910	5	6	5	5	5	-	5	5	5
CSX910/Нано-ZnO (5:1)	-	-	-	-	-	6	-	-	-
Диоксид кремния	-	-	1	-	1	1	1	1	1
Ценосферы	-	-	-	1	1	1	2	1	1
Трикальцийфосфат			1		1	1	1		
Антипирен	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Дикумилпероксид	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	0,2	0,2
Polywax 2000	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Пентан/изопентан	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,5	5,5	5,5

Таблица 4. Параметры конечного изделия приблизительно при 19,5 г/л

Параметр	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13	Пример 13а	Пример 14	Пример 15	Пример 16
Температура стеклования (°C) /ASTM D7426/	103	101	102	103	102	103	102	103	106
Теплопроводность (мВт/м·К)	30,8	30,3	30,0	30,7	30,1	29,5	30,1	30,0	29,9
Горючесть /EN 13163/	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Горючесть /DIN 4102 V1/V2/	V2	-	V2	V2	V1	V1	V1	V2	V2
Напряжение при сжатии при деформации 10 % (МПа) /EN 13163/	68	62	74	69	74	78	76	72	86
Прочность при изгибе (МПа)	174	168	185	182	186	187	183	180	200

Проходит (+, или V2, или V1); не проходит (-)

Пример 17.

В этом примере способ полимеризации стирола заменен на непрерывную полимеризацию в массе в каскаде из трех реакторов. Полимеризацию стирола инициируют нагреванием. Используют ту же самую углеродную сажу CSX910 от Cabot Corporation в концентрации 5 мас.% в виде порошка. Полимерную антипиреновую систему, бромированный стирол/бутадиеновый каучук, в концентрации 2,5 мас.%, вместе с дикумилпероксидом в концентрации 0,5 мас.% и зародышеобразующим агентом, Polywax 2000 (0,2 мас.%) добавляют в виде чистого порошка к экструдруемому сырому полистиролу сразу после дегазации полимера. Смесь пентана и изопентана, 85/15%, в концентрации 5,5 мас.% дозируют в экструдер. Гранулированную форму получают путем подводного гранулирования. В примерах 18, 19, 21, 21а, 22 минералы - трикальцийфосфат, ценосферы, диоксид кремния - покрывают силаном и совместно компандируют с целью улучшения их диспергирования в полимере. Сомономер (п-ТВС) добавляют в последнем примере (пример 22) с целью повышения температуры стеклования полимера.

Пример 18.

Способ снова изменяют, то есть, используют один реактор для непрерывной полимеризации в массе. Полимеризацию чистого стирола инициируют с помощью бензоилпероксида (0,12%). Углеродную сажу добавляют в виде маточной смеси на основе Synthos PS 585X.

Используют следующие компоненты:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%

Бикумил, 0,5 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.

Пример 19.

Используют тот же способ, как в примере 17, со следующими компонентами:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dynasylan 6598), 1 мас.%

Трикальцийфосфат, покрытый Dynasylan 6598, 2 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,5 мас.%.
Бикумил, 0,5 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.
Пример 20.

Используют тот же способ, как в примере 17, со следующими компонентами:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 3 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас.%

Бикумил, 0,4 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.
Пример 21.

Используют тот же способ, как в примере 17, со следующими компонентами:

Углеродная сажа CSX910, 5 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 1 мас.%

Трикальцийфосфат, покрытый Dunasylan 6598: 2 мас.%

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 4 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 1,5 мас.%.
Бикумил, 0,3 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.
Пример 21а.

Используют тот же способ (пример 17) со следующими компонентами:

Углеродная сажа CSX910/NaHO-ZnO (5:1), 6 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 1 мас.%

Трикальцийфосфат, покрытый Dunasylan 6598, 2 мас.%

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 4 мас.%

Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 1,5 мас.%

Дикумилпероксид, 0,3 мас.%

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.
Пример 22.

Используют тот же способ (пример 17) со следующими компонентами:

пара-трет-бутилстирол, 5 мас.%

Углеродная сажа CSX910, 3 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 1 мас.%

Трикальцийфосфат, покрытый Dunasylan 6598, 2 мас.%.
Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 3 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас.%.
Дикумилпероксид, 0,4 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,2%.
Пример 22.

Используют тот же способ (пример 17) со следующими компонентами:

пара-трет-бутилстирол, 5 мас.%

Углеродная сажа CSX910, 3 мас.%

Аморфный диоксид кремния сферической формы, предварительно покрытый олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 1 мас.%

Трикальцийфосфат, покрытый Dunasylan 6598, 2 мас.%.
Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 3 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас.%.
Дикумилпероксид, 0,4 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Ценосферы, предварительно покрытые олигомерным силаном (Dunasylan 6598), 3 мас.%.
Полимерный антипирен (бромированный стирол/бутадиеновый каучук), 2,0 мас.%.
Дикумилпероксид, 0,4 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Дикумилпероксид, 0,4 мас.%.
Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Смесь пентан/изопентан (85/15%), 5,5 мас.%.
Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Зародышеобразующий агент (Polywax 2000), 0,3%.
Пример 22.

Обобщенные данные примеров							Таблица 5
Компоненты (% масс.)	Пример 17	Пример 18	Пример 19	Пример 20	Пример 21	Пример 21а	Пример 22
п-ТВС							5
CSX910	5	5	5	5	5	-	3
CSX910/нано-ZnO (5:1)	-	-	-	-	-	6	-
Диоксид кремния	-	1	1	-	1	1	1
Трикальцийфосфат			2		2	2	2
Ценосферы	-	-	-	3	4	4	5
Антипирен	2,5	2,5	2,5	2,0	1,5	1,5	1,0
Бикумил	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
Polywax 2000	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Пентан/изопентан	5,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	5,5

Таблица 6. Параметры конечного изделия приблизительно при 2 0,0 г/л

Параметр	Пример 17	Пример 18	Пример 19	Пример 20	Пример 21	Пример 21a	Пример 22
Температура стеклования (°C) /ASTM D7426/	101	102	103	100	103	103	109
Теплопроводность (мВт/м·К)	30,7	30,0	29,7	30,4	29,8	29,2	31,0
Горючесть /EN 13163/	+	+	+	+	+	+	+
Горючесть /DIN 4102 B1/B2/	B2	B2	B2	B1	B1	B1	B1
Напряжение при сжатии при деформации 10 % (МПа) /EN 13163/	67	66	71	63	70	69	92
Прочность при изгибе (МПа)	172	171	179	176	179	180	208

Проходит (+, или B2, или B1); не проходит (-)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение

а) диоксида кремния и/или фосфата кальция в комбинации с

б) углеродной сажей

для уменьшения теплопроводности пен, полученных из полимера на основе винилароматического мономера, где

а1) диоксид кремния является аморфным и имеет

поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г,

распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм, и

диоксид кремния, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,

а2) фосфат кальция имеет размер частиц 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции,

и

фосфат кальция, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и

б) углеродная сажа имеет

поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556 и

содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн при измерении в соответствии со стандартом ASTM D1619, и

углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.% из расчета на массу полимера.

2. Применение по п.1, в котором диоксид кремния имеет поверхность по методу БЭТ от 3 до 80 м²/г, предпочтительно от 5 до 70 м²/г, более предпочтительно от 8 до 60 м²/г, например от 10 до 50 м²/г, в частности от 15 до 40 м²/г, в частности от 20 до 30 м²/г, например приблизительно 25 м²/г.

3. Применение по п.1 или 2, в котором диоксид кремния имеет распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм, предпочтительно от 20 до 800 нм, более предпочтительно от 30 до 600 нм, например от 40 до 400 нм.

4. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором количество диоксида кремния составляет от 0,5 до 1,6 мас.%, предпочтительно 0,7 до 1,3 мас.%, более предпочтительно приблизительно 1,0 мас.%, из расчета на массу полимера.

5. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором фосфат кальция имеет размер частиц от 1 до 18 мкм, предпочтительно от 2 до 15 мкм.

6. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором количество фосфата кальция составляет от 0,5 до 10 мас.%, предпочтительно от 1 до 5 мас.% из расчета на массу полимера.

7. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором фосфат кальция представляет собой трикальцийфосфат.

8. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором углеродная сажа имеет поверхность по БЭТ, измеренную в соответствии со стандартом ASTM 6556, от 41 до 200 м²/г, предпочтительно от 45 до 150 м²/г, в частности от 50 до 100 м²/г.

9. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором количество углеродной сажи составляет от 0,2 до 12,0 мас.%, предпочтительно 0,5 до 9,0 мас.%, более предпочтительно от 1,0 до 8,0 мас.%, например от 2,0 до 7,0 мас.%, в частности от 3,0 до 6,0 мас.%, например приблизительно 5,0 мас.% из расчета на массу полимера.

10. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором комбинация дополнительно содержит:

с) наночастицы оксида металла, причем наночастицы имеют 90% частиц размером менее чем 100 нм из расчета на стандартное измерение по методу БЭТ,

где оксид металла предпочтительно представляет собой оксид цинка, оксид магния или их смесь,

более предпочтительно где оксидом металла является оксид цинка.

11. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором полимер на основе винилароматического мономера представляет собой сополимер на основе винилароматического мономера и одного или нескольких сомономеров.

12. Применение по п.11, в котором винилароматический мономер представляет собой стирол и сомономер представляет собой стерически затрудненный стирол, предпочтительно п-трет-бутилстирол, где предпочтительно сомономер на основе стирола содержит до 99 мас.%, п-трет-бутилстирольного сомономера, более предпочтительно 2-50 мас.% п-трет-бутилстирольного сомономера, в частности 5-25 мас.%, п-трет-бутилстирольного сомономера.

13. Компаундированная маточная смесь для получения вспениваемых полимерных гранулятов, причем маточная смесь содержит:

- i) а) диоксид кремния и/или фосфат кальция,
- б) углеродную сажу,
- ii) стирольный гомо- или сополимер,

где общее количество компонента i) в маточной смеси составляет от 10 до 60 мас.% и где компонент i) покрыт одним или более силанами во время компаундирования маточной смеси, и где

a1) диоксид кремния является аморфным и имеет поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г, распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм,

a2) фосфат кальция имеет размер частиц 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции;

и б) углеродная сажа имеет поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556, и

содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D 1619.

14. Маточная смесь по п.13, в которой маточная смесь дополнительно содержит с) наночастицы оксида металла, причем наночастицы имеют 90% частиц размером менее чем 100 нм, исходя из стандартного измерения методом БЭТ, и предпочтительно менее чем 50 нм, и

iii) стирольный мономер.

15. Способ получения вспениваемых полимерных гранулятов, включающий следующие стадии:

i) подача винилароматического полимера или сополимера в экструдер,

ii) добавление а) диоксида кремния и/или фосфата кальция и б) углеродной сажи,

iii) инжектирование вспенивающего агента в расплав полимера или сополимера,

iv) экструдирование гомогенной смеси и

v) гранулирование смеси в подводном грануляторе с получением гранулята, где

a1) диоксид кремния является аморфным и имеет

поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г,

распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм и

диоксид кремния, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,

a2) фосфат кальция имеет размер частиц от 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции, и

фосфат кальция, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и

б) углеродная сажа имеет

поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556 и

содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D 1619, и

углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.% из расчета на массу полимера.

16. Способ по п.15, дополнительно включающий добавление термостабилизатора и пламегасителя на этапе ii).

17. Способ получения вспениваемых полимерных гранулятов, включающий следующие стадии:

i) получение смеси, содержащей

i1) по меньшей мере один суспендирующий агент, который представляет собой соль неорганической кислоты,

i2) по меньшей мере один стабилизатор суспензии, выбранный из группы анионных поверхностно-активных соединений и/или высокомолекулярных соединений, и

i3) воду,

ii) добавление винилароматического мономера к смеси и последующее добавление

ii2) нетеплопроводного наполнителя,

ii3) антипирена,

ii4) пламегасителя и

ii5) по меньшей мере одного пероксида в качестве инициатора реакции, и последующая полимеризация в суспензионной фазе,
 iii) продолжение полимеризации и
 iv) добавление вспенивающего агента во время или после стадии полимеризации,
 v) охлаждение, а затем отделение гранулята от воды,
 причем а) диоксид кремния и/или фосфат кальция и б) углеродную сажу вводят на стадии ii) и/или на стадии iii), и

где

a1) диоксид кремния является аморфным и имеет поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г,
 распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм и диоксид кремния, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,

a2) фосфат кальция имеет размер частиц от 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции и

фосфат кальция, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и

b) углеродная сажа имеет поверхность по методу БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556 и

содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D 1619, и

углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.% из расчета на массу полимера.

18. Способ по п.17, дополнительно включающий добавление одного или нескольких сомономеров к смеси и последующее добавление iii) полимерной суспензионной добавки на этапе ii).

19. Способ получения вспениваемого полимерного гранулята, включающий стадии:

i) подача непрерывно в реактор преполимеризации в массе или в первый реактор из каскада реакторов потока:

i1) винилароматического мономера,

i2) по меньшей мере, раствора одной добавки,

ii) продолжение полимеризации в реакторе преполимеризации или последовательности каскада реакторов,

iii) добавление нетеплопроводных наполнителей:

a) диоксида кремния и/или фосфата кальция и б) углеродной сажи с наноксидом металла или без него,

iv) дегазация полимера,

v) подача полимера в расплавленном состоянии в экструдер,

vi) инжектирование вспенивающего агента,

vii) экструдирование гомогенной полимерной смеси и

viii) гранулирование в подводном грануляторе с получением гранулята,

где

a1) диоксид кремния является аморфным и имеет поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г,
 распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм и диоксид кремния, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,

a2) фосфат кальция имеет размер частиц от 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции, и

фосфат кальция, если его используют, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и

b) углеродная сажа имеет

поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556 и

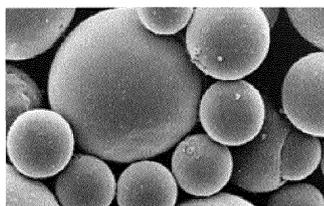
содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн, измеренное в соответствии со стандартом ASTM D 1619, и

углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.% из расчета на массу полимера.

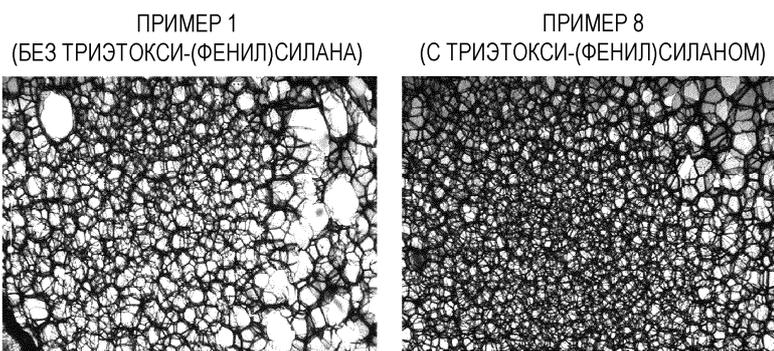
20. Способ по п.19, в котором поток на этапе i) дополнительно содержит по меньшей мере один сомономер, предпочтительно п-трет-бутилстирол, и/или i3) рециркулированный мономер, и/или способ дополнительно содержит добавление дополнительных добавок, предпочтительно пламегасителя на этапе iii), и/или на этапе v) полимер подают в расплавленном состоянии в экструдер непосредственно из установки полимеризации, и/или способ дополнительно содержит добавление после этапа v) антипиреновой системы, включающей синергист и термостабилизаторы.

21. Вспениваемый полимерный гранулят, содержащий:
- a) диоксид кремния и/или фосфат кальция,
 - b) углеродную сажу,
 - c) полимер на основе винилароматического мономера и
 - d) вспенивающий агент, где
 - a1) диоксид кремния является аморфным и имеет поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г, распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм и диоксид кремния, если использован, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,
 - a2) фосфат кальция имеет размер частиц 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции, и фосфат кальция, если использован, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и
 - b) углеродная сажа имеет поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556, содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн при измерении в соответствии со стандартом ASTM D1619 и углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.%, из расчета на массу полимера.
22. Гранулят по п.21, в котором полимер на основе винилароматического мономера представляет собой сополимер на основе винилароматического мономера и одного или нескольких сомономеров, и/или вспениваемый полимерный гранулят является получаемым способом по любому из пп.15-19, предпочтительно вспениваемый полимерный гранулят дополнительно содержит одну или более добавок, выбранных из графита, нефтяного кокса, графитированной сажи, оксидов графита и графена.
23. Вспененная полимерная пена, содержащая:
- a) диоксид кремния и/или фосфат кальция,
 - b) углеродную сажу и
 - c) полимер на основе винилароматического мономера, где
 - a1) диоксид кремния является аморфным и имеет поверхность по БЭТ от 3 до 80 м²/г, распределение частиц по размерам в пределах интервала от 3 до 1000 нм и диоксид кремния, если использован, присутствует в количестве от 0,1 до менее чем 2 мас.% из расчета на массу полимера,
 - a2) фосфат кальция имеет размер частиц 0,1 до 20 мкм, как измерено методом лазерной дифракции, фосфат кальция, если использован, присутствует в количестве от 0,1 до 10 мас.% из расчета на массу полимера, и
 - b) углеродная сажа имеет поверхность по БЭТ от более чем 40 и до 250 м²/г при измерении в соответствии со стандартом ASTM 6556, содержание серы в интервале от 50 до 20000 ч/млн при измерении в соответствии со стандартом ASTM D1619 и углеродная сажа присутствует в количестве от 0,1 до 12 мас.% из расчета на массу полимера, причем пена имеет плотность от 10 до 30 кг/м³ и теплопроводность от 25 до 35 мВт/К·м.
24. Пена по п.23, в которой полимер на основе винилароматического мономера представляет собой сополимер на основе винилароматического мономера и одного или нескольких сомономеров, и/или пена является получаемой посредством вспенивания вспениваемого полимерного гранулята по п.21.

ЦЕНОСФЕРЫ



Фиг. 1



Фиг. 2