(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

- Дата публикации заявки (43)2020.07.31
- Дата подачи заявки (22)2018.09.21

(51)	Int. Cl.	C08J 9/00 (2006.01)
` ,		C08K 5/04 (2006.01)
		C08L 25/06 (2006.01)
		C08J 9/18 (2006.01)
		C08J 9/20 (2006.01)
		C08J 3/22 (2006.01)
		C08J 9/16 (2006.01)
		C08J 9/14 (2006.01)

- ГРАНУЛЯТ И ПЕНА ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩИЕ ОБРАБОТАННЫЕ ЧАСТИЦЫ АНТРАЦИТА В КАЧЕСТВЕ НЕТЕПЛОПРОВОДНОЙ ДОБАВКИ, И СПОСОБ ИХ ПРОИЗВОДСТВА
- (31) 17461611.0
- 2017.09.22 (32)
- (33)EP
- (86)PCT/EP2018/075600
- WO 2019/057891 2019.03.28 (87)
- (71)Заявитель:

СИНТОС ДВОРЫ 7 СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН СПОЛКА ЯВНА (PL)

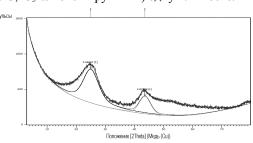
(72) Изобретатель:

Кондратович Филип Лукаш (PL)

(74)Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

Изобретение относится к применению обработанных частиц кальцинированного антрацита при производстве гранулята и пены винилароматического полимера. Обработку проводят с помощью одного или нескольких агентов, выбираемых из силанов и силоксанов, причем силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп.



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-561368EA/060

ГРАНУЛЯТ И ПЕНА ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩИЕ ОБРАБОТАННЫЕ ЧАСТИЦЫ АНТРАЦИТА В КАЧЕСТВЕ НЕТЕПЛОПРОВОДНОЙ ДОБАВКИ, И СПОСОБ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Настоящее изобретение относится к применению обработанных кальцинированного антрацита при производстве винилароматических полимерных пен, и эта обработка улучшает диспергирование частиц в матрице винилароматического полимера, и к способу приготовления соответствующей маточной смеси. Изобретение грануляту вспениваемого винилароматического также относится К обработанные частицы кальцинированного антрацита в нетеплопроводной добавки, при высоком количестве кальцинированного антрацита. Более того, изобретение относится к способам производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера в присутствии с обработанных частиц кальцинированного антрацита. Также изобретение относится к винилароматической полимерной пене, содержащей обработанные частицы кальцинированного антрацита.

Винилароматические полимеры известны и используются для получения вспененных продуктов, одобренных в разных областях применения, из которых наиболее важной областью является термоизоляция. Поэтому существует постоянно растущая потребность во вспененных винилароматических полимерах с низким коэффициентом теплопроводности (лямбда, мВт/м·К).

Общеизвестно, что добавление нетеплопроводных добавок группы теплопоглощающих агентов (например, углеродная сажа), теплорассеивающих агентов группы диоксидов кремния и оксидов титана) (например, минералы ИЗ теплоотражающих агентов (например, алюминиевые пигменты и графит) снижает коэффициент теплопроводности полимерных пен. Примеры таких типов полимерных пен собой полученные путем суспензионной представляют пены, полимеризации винилароматических мономеров (в частности стирола) и необязательно сомономеров. Другие примеры такого типа полимерных пен включают пены, полученные экструзией полистирола общего назначения или его сополимеров.

Как правило, добавление комбинации нетеплопроводных добавок, которые рассеивают (и, следовательно, удлиняют путь ИК излучения) и поглощают тепловое излучение, приводит к существенному снижению значения коэффициента теплопроводности. Однако наиболее заметный эффект является результатом добавления ИК-отражателей. Комбинация ИК-рассеивателей и ИК-отражателей может влиять на снижение концентрации типичных ИК-абсорберов (таких как углеродная сажа) и приводит к улучшению эффекта самозатухания полистирольных пен. См., например, документ WO 2015/097106 A1 (указывающий на комбинацию углеродной сажи и диоксида кремния в качестве нетеплопроводной добавки), а также документ WO 2016/113332 A1 (раскрывающий полезную и конкретную комбинацию графита и диоксида

кремния).

Основными недостатками использования углеродной сажи во вспениваемых винилароматических полимерах являются высокая загрузка, которая необходима, чтобы получить достаточно конкурентоспособное значение «лямбды», такая как от 6 до 8% масс., и высокая концентрация бромированной, придающей огнестойкие свойства добавки, свыше 1% масс., которая необходима для соответствия требованиям по огнестойкости. Другими проблемами, связанными с использованием углеродной сажи, являются слабая стабильность размеров формованных пен, деформация пеноблока во время резки и, наконец, пригорание горячих проволок. В некоторых областях применения темно-серый или черный цвет конечной теплоизоляционной плиты также является недостатком, например, для трансформаторов, когда такой материал используют в качестве рециркулируемой добавки для вспененного полистирола (ВПС (EPS)) на основе графита, так как он дает неравномерный цвет конечного пеноблока.

Когда вместо углеродной сажи используют графит в количестве, как правило, от 4 до 6% масс., некоторые проблемы, связанные с использованием углеродной сажи, преодолевают. Однако все еще необходима относительно высокая загрузка бромированной, придающей огнестойкие свойства добавки от 0,7 до 1,2% масс. Такие добавки, придающие огнестойкие свойства, являются дорогими и чувствительны к разложению (особенно, когда используют полимерный бромированный SBS каучук, такой как Emerald 3000). Другие бромированные, придающие огнестойкие свойства добавки, особенно гексабромциклододекан (ГБЦД (НВСD)), признаны загрязнителями и запрещены к применению во вспениваемом полистироле.

Еще одним недостатком углеродной сажи, и даже в большей степени графита, является стоимость таких нетеплопроводных добавок. В настоящее время высокочистые графиты, имеющие содержание углерода свыше 99% (которое требуется для хорошей стабильности процесса суспензионной полимеризации), стоят в диапазоне от 1,8 до 2,5 EUR/кг, причем большинство углеродных саж стоит свыше 1,5 EUR/кг.

Хотя технологически и экономически оправданно искать альтернативные углеродистые, нетеплопроводные добавки для винилароматических полимеров, используемых при производстве вспениваемых изоляционных пен, добавление частиц различных типов углерода требует разработки новых продуктов и новых процессов производства.

Антрацит является потенциально интересным углеродным ингредиентом. Он собой материал на наиболее представляет природный основе углерода И метаморфизованный тип угля (но все еще показывающий метаморфизм низкой степени), в котором содержание углерода часто составляет от 92 до 98% масс. Как правило, он имеет высокое содержание минеральной золы, серы и органических летучих веществ. Чтобы сделать его полезным как добавки во вспениваемые полистирольные пены в качестве поглощающей инфракрасные лучи добавки, вначале он должен быть прокален для удаления летучих веществ, которые в противном случае могут привести к низкому

уровню самозатухания, а также к технологическим проблемам. Такую форму кальцинированного антрацита с более высокой плотностью затем измельчают в порошок до микронного размера, особенно ниже среднего размера частиц 10 мкм, чтобы хорошо препятствовать излучению в ближней инфракрасной области и некоторой части средней инфракрасной области, имеющим длину волны от 0,8 до 10 мкм. Типичная цена кальцинированного антрацита ниже 500 EUR/т.

Использование антрацита в качестве нетеплопроводной добавки показано в документе DE 202010013850 U1, который упоминает частицы добавки, характеризующиеся как частично графитовые и частично имеющие турбостратный порядок. Турбостратный порядок описывает кристаллическую структуру, в которой базисные плоскости вывернуты от упорядоченного расположения. Такие материалы на основе углерода могут быть охарактеризованы расстояниями их графеновых слоев. Идеальная графитовая структура имеет решетку типа пчелиных сот с разделением 0,142 нм, а расстояние между слоями равно 0,335 нм.

В соответствии с документом DE 202010013850 U1 антрацит представляет собой существующий в природе пример такой структуры как с графитовой, так и турбостратной областями. Он имеет очень узкий пик при 18,7 нм (определенный с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (MPP (SAXS)), длина волны λ =0,1542 нм, CuK $_{\alpha}$ с вращающимся анодом), соответствующий межслоевому расстоянию 0,335 нм, и широкий интервал расположения турбостратических слоев, частично перекрытый сигналами от минеральных примесей. В зависимости от исходного материала (который мог быть зеленым антрацитом, полуантрацитом, антрацитом или метаантрацитом), может быть получен антрацит с неграфитовой структурой. Неграфитовые угли имеют среднее межслойное расстояние >0,344 нм.

В соответствии с документом US2015/0337101 A1 термическая обработка зеленого антрацита в температурном интервале от 500 до 2200°C приводит к получению неграфитового антрацитового кокса. Также документ описывает, что во вспениваемом полистироле преимущественно используют пластинчатую форму частиц, характеризующуюся так называемым аспектовым отношением, D/T (диаметр окружности частицы, D, к ее толщине, T). Отношение D/T, как сказано, является предпочтительным в интервале от 20 до 100. В публикации также упоминается использование бромированных или небромированных, придающих огнестойкие свойства добавок, в частности бромированных органических соединений. Однако документ US2015/0337101 A1 не описывает, как должна быть получена пластинчатая форма частиц.

В примерах документа US2015/0337101 A1 упоминаются комбинации частиц газокальцинированного антрацита (ГКА (GCA)) с гексабромциклододеканом (ГБЦД). Однако требуемое количество добавки, придающей огнестойкие свойства, все еще относительно высокое. Более того, при попытке получить ГКА, имеющий размеры частиц, указанные в документе US2015/0337101 A1 (4,0 мкм, 3,5 мкм, 3,0 мкм), посредством размола на струйной мельнице, требуется чрезмерно большой расход энергии и

наблюдается избыточный износ мельниц, особенно при попытке получить ГКА с более мелкими размерами частиц 3,5 мкм и 3,0 мкм. Действительно, более энергоэффективный процесс измельчения и более хорошее диспергирование в полистирольной матрице по сравнению с использованием графитовых частиц не могут быть получены при попытке следовать документу US2015/0337101 A1. Кроме того, при попытке повторить типичные процессы документа US2015/0337101 A1 заявленные пены, имеющие низкий коэффициент теплопроводности, не могут быть получены. Более того, установлено, что содержание антрацита от 3,5 до 4,0% масс., приведенное в качестве примера в документе US2015/0337101 A1, является недостаточным для достижения удовлетворительной теплопроводности в интервале плотности от 10 до 20 кг/м³, а такая плотность является типичной для высших сортов вспениваемых полистирольных пен, содержащих 6% масс. хорошо диспергированного чистого графита.

Соответственно, введение антрацита является трудным и возникают серьезные проблемы с диспергированием антрацита в полистирольной матрице. В экструзионных процессах, где используют высокие сдвигающие усилия, такая проблема менее заметна, но диспергирование частиц антрацита и теплопроводность все еще недостаточны.

Кроме того, установлено, что антрацит имеет плохую прочность сцепления со стиролом и полистиролом. При истинной плотности приблизительно 1,8 г/см³ он представляет собой тяжелый материал, и во время суспензионной полимеризации дисперсия антрацита в стироле образует осадок, и этот осадок переходит в водную фазу и в конечном итоге в систему суспензии вода-стирол. Такие проблемы обусловлены, главным образом, высоким минеральным содержанием антрацита и его скорее гидрофильными свойствами. С его способностью адсорбировать воду антрацит также вызывает серьезную нестабильность стирола в водной суспензии, когда стандартные суспензионные стабилизаторы (такие как поливиниловые спирты, гидроксиэтилцеллюлоза, поливинилпирролидон ИЛИ частицы трикальцийфосфата микронного размера) используют вместе с персульфатом кальция, додецилсульфатом или алкилбензол-сульфонатом натрия.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в создании нетеплопроводной добавки для винилароматических пен, которая может быть получена из легкодоступных исходных материалов, которая не требует большого потребления энергии при приготовлении, и которая требует меньшего количества придающей огнестойкие свойства добавки, которое следует использовать. Такая нетеплопроводная добавка должна легко перерабатываться в типичных способах производства винилароматических пен и должна одновременно давать пены с прекрасной (низкой) теплопроводностью.

Неожиданно установлено, что такая задача решается за счет использования обработанных частиц кальцинированного антрацита, когда такие частицы добавляют в количестве больше чем 10% масс. антрацита из расчета на полимер (включая добавки, но исключая пропеллент). Такое количество частиц кальцинированного антрацита вводят в суспензионный или экструзионный процесс и требуемое количество придающей

огнестойкие свойства добавки является удивительно низким. Установлено, что обработка частиц кальцинированного антрацита с помощью агентов в соответствии с изобретением уменьшает гидрофильные свойства частиц и делает их более гидрофобными и, следовательно, смешиваемыми с винилароматическим полимером и мономером во время полимеризации. Обработка в соответствии с изобретением, таким образом, позволяет хорошо диспергировать большое количество антрацита, и она особенно полезна с сортами антрацита, содержащими меньше чем 98% угля. В противоположность этому, то есть при использовании частиц кальцинированного антрацита, которые не были обработаны в соответствии с изобретением, невозможно завершить процесс суспендирования, поскольку суспензия, даже если она стабильна в начале, будет опадать через некоторое время. Установлено, что нестабильность полимеризационной суспензии наблюдается, используют хорошо диспергированную даже маточную смесь частиц кальцинированного антрацита, которые не были обработаны.

Обработанные частицы кальцинированного антрацита преимущественно вводят в виде маточной смеси во время производства гранулята. В экструзионных способах в соответствии с изобретением частицы кальцинированного антрацита могут быть введены в виде порошка, так что силанизацию проводят in situ.

При попытке повторить указания документа US2015/0337101 A1 установлено, что содержания антрацита, заявленные и приведенные в качестве примера в указанном документе, недостаточны для достижения, в интервале плотности от 10 до 20 кг/м³, желаемой теплопроводности, которая аналогична теплопроводности современных промышленных вспениваемых полистирольных пен высшего качества, содержащих хорошо диспергированный чистый графит (до 6% масс.). Антрацит содержит графитовую структуру с относительно плохой упорядоченностью и с небольшой кристалличностью по сравнению с прокаленным нефтяным коксом или чистым графитом.

Рентгеновская дифрактограмма газокальцинированного антрацита представлена на ФИГ. 1. Анализируемое расстояние между графеновыми слоями, d, составляет только приблизительно 0,357 нм с размером кристаллитов приблизительно 21 Å (что соответствует приблизительно 9 ароматическим кольцам в плоскости). Это существенно меньше в сравнении с обычным прокаленным нефтяным коксом анодного сорта:

№	Положение (°2Θ)	Межплоскостное расстояние d (Å)	h	k	1	Размер кристаллита L (Å)
1	25,6	3,47186 (002)	0	0	2	50,7 (002)
2	43,6	2,07412 (010)	0	1	0	13,5 (010)

Таким образом, антрацит менее приемлем (по сравнению с графитом) для поглощения/отражения инфракрасной энергии в степени, заявленной в документе US2015/0337101 A1. Кроме того, на измельчение антрацита до размера d_{50} меньше чем 4 мкм, как указано в документе US2015/0337101 A1, расходуется слишком много энергии.

Напротив, в соответствии с настоящим изобретением установлено, что кальцинированный антрацит в количестве больше чем удвоенное количество,

представленное в качестве примера в документе US2015/0337101 A1, приводит к теплопроводности и плотности, аналогичным значениям для современных пенных изделий на основе графита. Включение такого большого количества антрацита является особенно возможным в соответствии с настоящим изобретением, если частицы 1) предварительно обработаны силаном или силоксаном и 2) изначально интенсивно смешиваются с полимером. Обработка улучшает диспергирование частиц при экструзионных и особенно при суспензионных способах. Неожиданно использование обработанных частиц кальцинированного антрацита в соответствии с изобретением не ассоциируется со значительным ухудшением механических свойств.

В соответствии с настоящим изобретением частицы кальцинированного антрацита используют при производстве винилароматической полимерной пены для снижения теплопроводности пены, при этом теплопроводность измеряют в соответствии со стандартом ISO 8301 AMD 1:2010-08. Частицы обрабатывают одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, причем силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп. Пена содержит из расчета на массу пены (включая все добавки) от 10,1 до 25% масс. кальцинированного антрацита, и общее количество агента находится в интервале от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения используют один или несколько силанов, имеющих 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп. В другом варианте осуществления изобретения используют один или несколько силоксанов, имеющих 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп. Смеси одного или нескольких силанов и одного или нескольких силоксанов также могут быть использованы.

В первом аспекте изобретение относится к применению обработанных частиц кальцинированного антрацита.

Во втором аспекте изобретение относится к способу получения маточной смеси обработанных частиц кальцинированного антрацита.

В третьем аспекте изобретение относится к маточной смеси обработанных частиц кальцинированного антрацита.

В четвертом аспекте изобретение относится к суспензионному способу производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера.

В пятом аспекте изобретение относится к экструзионному способу производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера.

В шестом аспекте изобретение относится к грануляту вспениваемого винилароматического полимера.

В седьмом аспекте изобретение относится к вспененной винилароматической полимерной пене.

В соответствии с первым аспектом изобретение относится к применению частиц кальцинированного антрацита, причем частицы обработаны одним или несколькими

агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, и силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, при производстве винилароматической полимерной пены для снижения теплопроводности пены, причем теплопроводность измеряют в соответствии со стандартом ISO 8301 AMD 1:2010-08. Пена содержит из расчета на массу пены (включая все добавки) от 10,1 до 25% масс. кальцинированного антрацита. Общее количество агента находится в интервале от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Предпочтительно частицы кальцинированного антрацита имеют размер частиц d_{50} , определенный с помощью лазерной дифракции (прибор Fritsch, Analysette 22 MicroTec Plus, метод двух лазеров (532 нм, 940 нм) в соответствии со стандартом ISO 13320-1 и с помощью метода сухого порошка при давлении воздуха 4 бар, с преобразованием данных с использованием метода Фраунгофера), в интервале от 2 до 8 мкм, предпочтительно от 3 до 7 мкм, более предпочтительно от 3,5 до 5 мкм, особенно от 4 до 4,5 мкм.

Кальцинированный антрацит

В соответствии с настоящим изобретением требуемое количество придающей огнестойкие свойства добавки снижается за счет использования обработанных частиц кальцинированного антрацита В качестве нетеплопроводного наполнителя. Предпочтительно, чтобы кальцинированный антрацит представлял газокальцинированный антрацит или электрокальцинированный антрацит, особенно газокальцинированный антрацит. Газокальцинированный антрацит является относительно чистым углеродным материалом и имеет высокое содержанием золы.

Состав золы кальцинированного антрацита, используемого в соответствии с настоящим изобретением, например, обогащен кремнием, алюминием и железом. Содержание золы составляет предпочтительно до 5%, более предпочтительно ниже 0,5%, из расчета на массу кальцинированного антрацита. Содержание углерода и золы измеряют с использованием стандартного метода ТГА (ТGA, термогравиметрический анализ по стандарту ASTM D6370-99 в температурном интервале от 20 до 1000°С и в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10° К/мин).

Зола предпочтительного типа антрацита отличается низким содержанием кальция, натрия и калия. Как правило, сжигание антрацитового угля приводит к образованию зольной пыли класса F по ASTM, которая классифицируется как низкокальциевые минеральные отходы. С другой стороны, зола в кальцинированном антраците содержит значительные количества кремния и алюминия. Предпочтительно элементный состав золы является таким, что соотношение между элементами алюминия и кремния равно приблизительно 0,5. Определенный состав золы в (газо)кальцинированном антраците улучшает самозатухание винилароматических полимерных пен. Таким образом, обработанные улучшения частицы кальцинированного антрацита, помимо теплопроводности предпочтительно также улучшают характеристики пены, самозатухания. Это происходит потому, что газо- и электрокальцинированный антрацит имеют пониженное содержание летучего вещества (которое могло бы существенно

ухудшить самозатухание вспененных винилароматических пен). Содержание летучего вещества снижается в процессе кальцинирования.

Газокальцинированный антрацит, который предпочтительно используют в соответствии с настоящим изобретением, производят из антрацита-сырца путем кальцинирования, как правило, в вертикальной шахтной печи при температуре в интервале от 1100 до 1300°С, что приводит к очень гомогенному конечному продукту. В процессе кальцинирования нерегулярные углеродные структуры или молекулы на основе углерода преобразуются в более упорядоченные углеродные слои и проявляют графитообразные структуры.

Газокальцинированный антрацит, предпочтительно используемый в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно имеет содержание углерода в интервале от 90 до 99% масс., более предпочтительно от 95 до 99% масс., из расчета на массу кальцинированного антрацита. Содержание золы, как правило, находится в интервале от 1 до 20% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита, более предпочтительно от 3 до 7% масс. Содержание серы, как правило, находится в интервале от 0,1 до 1,5% масс., более предпочтительно от 0,2 до 1,0% масс., из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Электрокальцинированный антрацит, также предпочтительно используемый в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой углеродистый материал, произведенный путем термической обработки антрацитового угля высокого качестве в обжиговой печи с электрическим нагревом. Антрацит нагревают до температур в интервале от 1900 до 2200°С, что приводит к некоторому развитию в продукте графитовой структуры.

Электрокальцинированный антрацит, предпочтительно используемый в соответствии с настоящим изобретением, как правило, имеет содержание углерода в интервале от 90 до 99% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита, более предпочтительно от 95 до 99% масс. Содержание золы находится в интервале от 1 до 20% масс., более предпочтительно от 3 до 8% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Содержание серы кальцинированного антрацита, используемого в соответствии с настоящим изобретением, как правило, находится в интервале от 0,05 до 1,5% масс., более предпочтительно от 0,1 до 0,8% масс., из расчета на массу кальцинированного антрацита. Содержание летучих частей находится в интервале от 0,5 до 5,0% масс., более предпочтительно от 1 до 3% масс., также из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Газокальцинированный антрацит (или электрокальцинированный антрацит) при использовании в соответствии с настоящим изобретением, как правило, измельчают посредством предварительного измельчения в молотковой мельнице или любой полезной ударной мельнице, устойчивой к истиранию. Предпочтительно проводить предварительное измельчение до размера $d_{50} < 500$ мкм, особенно ниже 300 мкм, а затем,

как правило, измельчают в порошок в процессе струйного помола, чтобы получить средний размер частиц d_{50} в интервале от 2 до 8 мкм, предпочтительно от 3 до 7 мкм, более предпочтительно от 3,5 до 5 мкм, особенно от 4 до 4,5 мкм. Предварительное измельчение до среднего размера частиц d_{50} ниже 300 мкм снижает истирание в последующем процессе струйного помола.

Предпочтительным с точки зрения кальцинированного антрацита является использование антрацита, полученного из 1) зеленого антрацита, 2) антрацита, 3) полуантрацита и 4) метаантрацита, каждый из которых кальцинируют газовым или электрическим способом.

Кальцинированный антрацит используют в количестве от 10,1 до 25% масс., предпочтительно от 11 до 20% масс., более конкретно от 12 до 15% масс. из расчета на массу пены, включая все добавки. В единицах массы гранулята количество рассчитывают в пересчете на массу гранулята, включая все добавки, но исключая пропеллент.

Агент, выбираемый из силанов и силоксанов

В соответствии с изобретением частицы кальцинированного антрацита, используемые для улучшения теплопроводности винилароматических полимерных пен, обрабатывают одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, имеющих 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп. Предпочтительно силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_2 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_2 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_2 -алкокси-групп.

Предпочтительными агентами являются олигосилоксаны, такие как Dynasylan 9896 (Evonik), который представляет собой олигомерный короткоцепочечный алкилфункциональный силоксан. Dynasylan 9896 является удобной в обращении добавкой и предпочтителен вследствие его низкой летучести, высокой температуры кипения и низкой вязкости.

Во всех вариантах осуществления настоящего изобретения общее количество агента находится в пределах интервала от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита. Преимущественно общее количество агента находится в пределах интервала интервале от 0,5 до 5,0% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита, предпочтительно в пределах интервала от 0,8 до 2,5% масс., каждый из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Не привязываясь к какой-либо или не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, полагают, что агент во время смешения с кальцинированным антрацитом становится связанным на поверхности частиц кальцинированного антрацита, то есть химически связанным на неорганических (зольных) составляющих, за счет взаимодействия с одной или несколькими C_1 - C_3 -алкокси-группами при соответствующем высвобождении C_1 - C_3 -спирта. Силильные группы, прикрепленные за счет этого на поверхность частиц, лучше диспергируют частицы в мономере во время производства полимера и в конечном полимере, по всей видимости посредством одной или нескольких C_1 - C_2 0-алкильных групп.

Обработка

Для улучшения диспергирования частиц кальцинированного антрацита в винилароматическом полимере функционализацию с помощью одного или нескольких агентов, выбираемых из силанов и силоксанов, проводят в соответствии с настоящим изобретением, чтобы уменьшить гидрофильные свойства частиц. Такая обработка с помощью агента, выбираемого из силанов и силоксанов, далее будет называться «силанизацией».

Силанизация, например, может быть выполнена путем смешения в смесителе с вертикальным валом (одно- или двухвальном) или в любом типе конического высокоскоростного смесителя. При обоих типах силанизации агент разбрызгивают на частицы с использованием распылительных насадок высокого давления. Недостаток такого типа процесса силанизации состоит в том, что смеситель должен быть нагрет до достижения, по меньшей мере, 70-80°С, чтобы активировать реакцию переэтерификации алкокси-групп с ОН-группами на (поверхности) частицах кальцинированного антрацита. Кроме того, образующийся спирт должен быть испарен и уловлен в емкости для конденсации. Другим недостатком является высокая площадь поверхности частиц и требуемое количество агента, лежащее в интервале от 0,1 до 10% масс. на массу антрацита. Для достижения соответствующего смачивания частиц предпочтительно разбавлять агент в растворителе, таком как толуол или гексан. Однако это требует дополнительного оборудования для испарения и перегонки растворителя.

Таким образом, силанизация может быть проведена путем разбрызгивания вначале разбавленного агента (растворенного в растворителе, таком как толуол) на измельченный в порошок кальцинированный антрацит в условиях интенсивного перемешивания, и позднее, или одновременно, путем воздействия на смесь температуры обработки, как правило, в интервале от 60 до 90°С, для взаимодействия агента с (поверхностью) частицами антрацита и испарения растворителя. Полученный таким образом порошкообразный антрацит затем готов для приготовления маточной смеси.

Следовательно, если при производстве вспениваемого гранулята используют вариант осуществления с суспензионным способом, частицы кальцинированного антрацита могут быть обработаны агентом периодическим или непрерывным способом, по возможности объединенным с процессом струйного помола, используемого для получения мелких частиц. Размолотый кальцинированный антрацит транспортируют к нагретому смесителю (предпочтительно при температуре до 90°C) непрерывного или периодического действия, в котором 30%-ный раствор агента в растворителе, таком как толуол, разбрызгивают на порошок. Нагревание приводит к (химическому) связыванию агента на (поверхность) частицах кальцинированного антрацита и также удаляет значительное количество растворителя. После этого обработанный порошок может быть перенесен на линию экструзии и дозирован в боковой экструдер. С другой стороны, обработанный порошок мог бы быть дозирован без термической обработки, но тогда оценка риска для установки будет более сложной, поскольку потребуется

взрывозащищенные оборудование и участки.

Силанизация также может быть проведена in situ посредством процесса компаундирования и прямого приготовления маточной смеси антрацита. В таком способе агент дозируют непрерывно в экструдер. Он может быть впрыснут под давлением или по каплям в загрузочный бункер, где дозируется полимер. Интенсивное перемешивание, включающее соответствующее сдвиговое усилие, обеспечивает хорошую гомогенизацию агента, при этом повышенная температура дает быстрое взаимодействие агента с частицами. Вследствие небольшого расхода при дозировании агента нет необходимости в разбавлении растворителем. Спирт, образующийся при реакции агента с (поверхностью) частицами кальцинированного антрацита, испаряется в зоне вакуумной дегазации (наиболее часто образующийся спирт - метанол или этанол).

Температура экструзионного процесса находится в оптимальном интервале от 170 до 180° С.

Соответственно силанизация может быть проведена in situ во время приготовления маточной смеси в экструдере, предпочтительно двухшнековом экструдере с хорошими характеристиками шнека при сдвиге и смешении. Силан может быть дозирован в готовый расплав, содержащий антрацит, или может непрерывно дозироваться в основной загрузочный бункер, включающий дозирование порошка кальцинированного антрацита и полимера. В другом варианте, антрацит можно дозировать через боковой блок питания. Однако силанизация также может быть проведена путем разбрызгивания вначале агента, разбавленного растворителем, таким как толуол, на измельченный в порошок кальцинированный антрацит в условиях интенсивного перемешивания, и позднее, или одновременно, путем повышения температуры до интервала от 60 до 90°°C, чтобы ввести агент в реакцию с (поверхностью) частицами антрацита и испарить растворитель. После этого полученный таким образом измельченный антрацит готов для приготовления маточной смеси.

Предпочтительно силанизацию частиц газокальцинированного антрацита проводить во время производства маточной смеси, где агент непрерывно дозируют в экструдер. Такая методика устраняет необходимость в дополнительном оборудовании для перемешивания и силанизации, в результате снижая риск, связанный с пылью и разбавлением агента силанизация в воспламеняемых и парообразующих растворителях.

В случае вариантов осуществления экструзионного способа, который может быть выполнен в соответствии с указаниями документов WO 2016/11332A и WO 2016/113321A, на силанизацию в экструдере можно влиять посредством трех технических возможностей:

- а) Прямое впрыскивание агента в расплав с использованием нагнетательного насоса, то есть впрыскивание в боковой экструдер, где кальцинированный антрацит компаундируют при концентрации предпочтительно от 50 до 55%.
- b) Перистальтическое непрерывное добавление агента по каплям в главный загрузочный бункер бокового экструдера, где дозируют порошок антрацита и полимер.

с) Непрерывное разбрызгивание агента, разбавленного в толуоле (например, в виде 30%-ного концентрированного раствора) в непрерывный смеситель, из которого такой обработанный порошок передается напрямую в дозирующее устройство и, в конечном итоге, в боковой экструдер.

С точки зрения риска предпочтительно прямое впрыскивание агента в расплав в боковом экструдере, более предпочтительно в зоны плавления при сдвиге/смешении (где частицы кальцинированного антрацита смешивают с полимером).

Все вышеперечисленные варианты обработки частиц кальцинированного антрацита с помощью агента при выполнении соответствующим образом обеспечивают одинаковую эффективность силанизации.

Во втором аспекте изобретение относится к способу получения маточной смеси обработанных частиц кальцинированного антрацита, и этот способ включает смешение:

- 1. частиц кальцинированного антрацита,
- 2. винилароматического полимера, и
- 3. одного или несколько агентов, выбираемых из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп,

где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Предпочтительно смешение проводят в присутствии неполярного ароматического растворителя, предпочтительно неполярным ароматическим растворителем является толуол.

В третьем аспекте изобретение относится к маточной смеси, содержащей из расчета на массу маточной смеси,

- а) от 15 до 80% масс. частиц кальцинированного антрацита и
- b) от 84,5 до 19,5% масс. винилароматического полимера,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Предпочтительно количество кальцинированного антрацита в маточной смеси находится в интервале от 25 до 70% масс., предпочтительно от 35 до 65% масс., более предпочтительно от 40 до 60% масс.

Предпочтительно количество винилароматического полимера в маточной смеси находится в интервале от 74,5 до 29,5% масс., предпочтительно от 64,5 до 34,5% масс., более предпочтительно от 59,5 до 39,5% масс.

Предпочтительно винилароматический полимер в маточной смеси представляет собой полистирол, более предпочтительно полистирол имеет индекс текучести расплава (ИТР (MFI)) в интервале от 1 до 40 г/10 мин, определенный стандартным методом на

основании стандарта EN ISO 1133:2005. Наиболее предпочтительно ИТР находится в интервале от 5 до 35, в частности ИТР находится в интервале от 15 до 30.

Маточная смесь также предпочтительно содержит один или несколько липофильных поверхностно-активных веществ для дополнительного улучшения гидрофобности обработанных кальцинированного частиц антрацита. Более предпочтительно липофильное поверхностно-активное вещество представляет собой неионное поверхностно-активное вещество, наиболее предпочтительно неионное поверхностно-активное вещество имеет значение ГЛБ (HLB) в интервале от 0 до 10, особенно от 2 до 8. Как правило, такое поверхностно-активное вещество может представлять собой сложный эфир сорбитана, в частности монопальмитат или моностеарат сорбитана, или любой сложный эфир, имеющий в качестве R алкильную группу жирной кислоты предпочтительно с числом атомов С от 11 (лауриновая кислота) до 17 (стеариновая кислота). Значение ГЛБ в таком интервале понижается с ростом степени этерификации, обеспечивая более высокую гидрофобность.

Другую предпочтительную группу поверхностно-активных веществ составляют сульфосукцинаты. Сульфосукцинаты находятся в диапазоне анионных поверхностно-активных веществ и представляют собой моноалкильные и диалкильные (R) сложные эфиры сульфоянтарной кислоты. Более предпочтительно могут быть использованы сложные диалкилэфиры, такие как диизобутилсульфо-сукцинаты, которые в 10%-ном водном растворе дают рН приблизительно от 5 до 7.

В четвертом аспекте изобретение относится к способу производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера, включающему стадии:

- i) доставки, по меньшей мере, одного винилароматического мономера в реактор, и добавления в реактор
 - і1) необязательного полимерного суспендирующего вспомогательного вещества,
 - і2) частиц кальцинированного антрацита,
 - і3) одной или нескольких добавок, придающих огнестойкие свойства,
 - іі) добавления деминерализованной воды в реактор, и
- ii1) одной или нескольких солей неорганических кислот в качестве суспендирующего(их) агента(ов),
 - іі2) одного или нескольких пероксидов в качестве инициатора реакции,
 - іі3) одного или нескольких суспензионных стабилизаторов,
- iii) непрерывной полимеризации (предпочтительно до тех пор, пока концентрация винилароматического(их) мономера(ов) не будет ниже 1000 масс.ч./млн из расчета на массу полимера),
- iv) добавления одного или нескольких вспенивающих агентов во время или после полимеризации на стадии iii) с образованием гранулята, и
 - v) охлаждения и затем отделения гранулята от водной фазы,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну

или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Предпочтительно исходная вязкость на стадии i) выше чем вязкость мономера и находится в интервале от 20 до 60 мПа· сек при температуре 20°C.

В суспензионном способе по изобретению газокальцинированный или электрокальцинированный антрацит предпочтительно дозируют в готовую суспензию (но не исключительно).

Суспензионный способ (с предпочтительно от 11 до 15% масс. газокальцинированного или электрокальцинированного антрацита из расчета на общую массу полученного гранулята, включая все добавки, но исключая пропеллент) предпочтительно проводят на приведенных ниже стадиях.

- 1. Добавление холодного стирола в устойчивый к давлению реактор оборудованный турбинной мешалкой.
- 2. Добавление маточной смеси обработанных частиц кальцинированного антрацита, содержащей предпочтительно от 40 до 60% силанизированных in situ частиц кальцинированного антрацита.
- 3. Разбавление маточной смеси в пределах получаса при значительной скорости перемешивания.
- 4. Добавление холодной деминерализованной воды в соотношении к стиролу предпочтительно от 1,1 до 1,0 при существенно пониженной скорости перемешивания, так чтобы не вызвать образования эмульсии воды в стироле.
- 5. Добавление (предпочтительно полимерной бромированной) придающей огнестойкие свойства добавки, зародышеобразователя (полиэтиленового воска) и синергиста.
 - 6. Увеличение скорости перемешивания и создание суспензии.
- 7. Нагревание суспензии до 79°C и добавление пероксидов, включая пероксид низкотемпературного цикла и пероксид высокотемпературного цикла.
 - 8. Нагревание до 82°С.
 - 9. Добавление хлорида натрия.
- 10. Полимеризация в течение 15 мин и добавление стабилизатора EPSolute, который представляет собой 30%-ную концентрированную субмикрометровую эмульсию трикальцийфосфата в воде.
- 11. Продолжение полимеризации в течение 5 час в низкотемпературном цикле приблизительно при 82°C.
- 12. Повышение температуры до 100°C с дозированием вспенивающего агента или при дозировании вспенивающего агента после достижения температуры 100°C.
- 13. Дополнительная полимеризация в течение 1 час при 100°C в присутствии вспенивающего агента.
 - 14. Повышение температуры до 125°C.

- 15. Полимеризация в течение от 1 до 3 час при $125^{\circ}\mathrm{C}$ в высокотемпературном цикле.
 - 16. Охлаждение массы до 35°С или меньше.
 - 17. Центрифугирование полимерных частиц от воды и добавление антистатика.
 - 18. Сушка частиц в сушилке с кипящим слоем.
- 19. Нанесение на частицы покрытия с помощью смеси стеарата цинка или магния, моностеарата глицерина и тристеарата глицерина.

Предпочтительно проводить разбавление маточной смеси антрацита в холодном стироле, имеющем комнатную температуру, чтобы исключить пары стирола и термическую полимеризацию, и, следовательно, образование олигомеров (особенно димеров, тримеров стирола), которые позднее могли бы уменьшить стабильность суспензии. Время разбавления 30 мин является оптимальным для получения гомогенного раствора полимера и мономера с хорошо суспендированными частицами кальцинированного антрацита.

Предпочтительно добавлять маточную смесь насколько можно концентрированной. Когда, например, 12% масс. кальцинированного антрацита должно быть добавлено с использованием 50%-ной концентрированной маточной смеси, 24% маточной смеси добавляют к стирольном мономеру. Что касается маточной смеси, то содержание золы в кальцинированном антраците, содержание агента силан/силоксан и/или содержание растворителя может быть учтено, если желательно, чтобы скорректировать содержание углерода антрацита в конечной винилароматической полимерной пене. Однако всякий раз, когда делается ссылка на количество или процентное содержание «по массе кальцинированного антрацита», это относится к общей массе кальцинированного антрацита (включая углерод, серу, минерал и т.д.).

Предпочтительно, чтобы первым пероксидом, который отвечает за инициирование полимеризации в низкотемпературном цикле при 82°C, был *трет*-бутилперокси-2-этилгексаноат. В соответствии с настоящим изобретением предпочтительно использовать любой пероксид, предпочтительно пероксид, который активен в температурном интервале от 70 до 100°C, в том числе бензоил-пероксид. Первый пероксид предпочтительно используют в интервале концентраций от 0,1 до 0,6% масс., предпочтительно от 0,3 до 0,5% масс.

Предпочтительно, чтобы вторым пероксидом, который отвечает за инициирование полимеризации в высокотемпературном цикле при 125°C, был *трет*-бутилперокси-(2-этилгексил)карбонат или трет-амилперокси-(2-этилгексил)карбонат. В соответствии с настоящим изобретением можно использовать любой пероксид, который соответствующим образом является активным при температурах в интервале от 100 до 130°C. Второй пероксид предпочтительно используют в интервале концентраций от 0,05 до 0,4% масс., предпочтительно от 0,1 до 0,3% масс.

В дополнение к этому дикумилпероксид предпочтительно используют в качестве синергиста для полимерной, бромированной, придающей огнестойкие свойства добавки.

Синергист используется в предпочтительной концентрации от 0,5 до 1,5% масс.

Зародышеобразователь используют в предпочтительном интервале от 0,01 до 0,3% масс. Может быть использован низкомолекулярный полиэтиленовый воск, имеющий среднечисленную молекулярную массу в интервале от 500 до 3000 г/моль и показатель полидисперсности от 1 до 4 (предпочтительно до 3). Однако также предпочтительно использовать этиленпропиленовые сополимеры для регулирования распределения размеров ячеек.

В соответствии с настоящим изобретением низкотемпературный цикл стадии суспензионной полимеризации предпочтительно проводят при температуре в интервале от 75 до 95°С, предпочтительно от 78 до 85°С. В зависимости от скорости перемешивания и конструкции реактора, а также от содержания первого пероксида, предпочтительно проводить полимеризацию в таких температурных условиях в течение приблизительно от 2 до 6 час, предпочтительно от 4 до 5 час.

В соответствии с настоящим изобретением высокотемпературный цикл предпочтительно проводят при температуре в интервале от 95 до 135°С и его предпочтительно проводят на двух стадиях. Первую стадию предпочтительно проводят при температуре в интервале от 95 до 110°С в течение приблизительно от 0,5 до 3 час, предпочтительно от 98 до 105°С в течение от 1 до 2 час. Вторую стадию предпочтительно проводят при температуре в интервале от 110 до 135°С в течение от 0,5 до 5 час, предпочтительно от 115 до 130°С в течение от 0,5 до 3 час.

В соответствии с настоящим изобретением для улучшения размера ячеек и его распределения, а также для снижения образования любого дефекта в гомогенности вспененной структуры, добавляют соль. Предпочтительны соли из группы хлоридов и сульфатов хорошо растворимые в воде. Предпочтительно могут быть использованы недорогие соли, такие как хлорид натрия или хлорид кальция. Предпочтительно добавлять соль в две порции или, по меньшей мере, в одну порцию в начале процесса суспензионной полимеризации. Количество первой порции предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 4,9%, тогда как количество второй порции предпочтительно находится в интервале от 4,9 до 0,1%, и общая предпочтительная концентрация соли в водной фазе составляет меньше 5%.

В соответствии с настоящим изобретением вспенивающий агент предпочтительно добавляют в реактор после завершения первого цикла или во время завершения первого цикла. Однако можно добавлять вспенивающий агент также при проведении или после проведения первой ступени второго температурного цикла, что также способствует увеличению средней молекулярной массы конечного полимера. Добавление вспенивающего агента при проведении или после проведения первой ступени второго цикла также будет создавать намного более высокое давление в реакторе, следовательно, такая методика возможна только с реакторами, выполненными для рабочих давлений больше чем 15 бар.

Предпочтительным вспенивающим агентом является н-пентан, более

предпочтительны его бинарные смеси с изопентаном, где содержание изопентана находится в интервале от 5 до 50%, предпочтительно от 10 до 30%.

В соответствии аспектом суспензионного способа по настоящему изобретению установлено, что не только добавление кальцинированного антрацита в виде маточной смеси и профиль процесса играют роль, но также и стабилизация системы. Неожиданно найдено, что добавление субмикрометровой водной эмульсии одного трикальцийфосфата, то есть без присутствия ионного поверхностно-активного вещества в качестве состабилизатора системы Пикеринга, дает стабильную суспензию с контролируемым средним размером частиц и достаточным распределением частиц по размерам, кроме того, без образования пыли с размером ниже 200 мкм. Предпочтительно никакое ионное поверхностно-активное вещество не используют, и это исключает нестабильность и образование упомянутой полимерной пыли, а также частиц большего размера (свыше 2,5 мм в диаметре).

Таким образом, предпочтительно суспензионный стабилизатор содержит водный раствор фосфата кальция, более предпочтительно суспензионный стабилизатор не содержит какие-либо анионные поверхностно-активные соединения и высокомолекулярные соединения, наиболее предпочтительно водный раствор фосфата кальция представляет собой водный раствор трикальцийфосфата, имеющий концентрацию в пределах интервала от 15 до 45% масс., предпочтительно в пределах интервала от 20 до 40% масс.

Кроме того, предпочтительно, чтобы водный раствор фосфата кальция содержал фосфат с размером частиц d_{50} меньше чем 4 мм, более предпочтительно меньше чем 3 мкм, в частности меньше чем 2 мкм.

Такую субмикрометровую водную эмульсию трикальцийфосфата производит компания Chemische Fabrik Budenheim KG (Budenheim, Германия) под торговым наименованием EPSolute Instant S. Она представляет собой 30%-ную концентрированную эмульсию, содержащую $Ca_5(PO_4)_3OH$ со средним размером частиц (d_{50}) ниже 1,0 мкм. Типичное содержание кальция равно 12%, а типичное содержание фосфора равно 5%.

В соответствии с настоящим изобретением водную эмульсию трикальцийфосфата EPSolute) предпочтительно добавляют (предпочтительно реактор начале суспензионной полимеризации вспениваемого винилароматического полимера, предпочтительно полистирола. Концентрация может меняться в зависимости от объема реактора, типа перемешивающего устройства, типа реактора, отношения стирола к воде и требуемого среднего размера частиц. Предпочтительная концентрация водной эмульсии трикальцийфосфата находится в интервале от 0,01 до 0,5%, предпочтительно от 0,05 до 0,4%, более предпочтительно от 0,08 до 0,3%.

Также установлено, что начальная вязкость органической фазы влияет на стабильность суспензии. Начальная вязкость связана с содержанием кальцинированного антрацита в органической фазе и в маточной смеси, хотя относительное количество добавленной маточной смеси регулирует начальную вязкость органической фазы. Эта

вязкость также находится в зависимости от параметра индекса текучести расплава винилароматического полимера, используемого для приготовления маточной смеси (обработанного) кальцинированного антрацита.

В соответствии с настоящим изобретением приемлемая стабильность суспензии достигается, когда вязкость органической фазы находится в интервале от 10 до 100 мПа· сек, предпочтительно от 20 до 80 мПа· сек, более предпочтительно от 20 до 60 мПа· сек.

В первом аспекте изобретение относится к способу производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера, включающему стадии:

- і) подачи компонента первого полимера, содержащего винилароматический полимер, в первый смеситель;
- ii) подачи компонента первой добавки а) в первый смеситель с получением первой смеси из компонента первого полимера и компонента первой добавки;
- iii) подачи компонента второго полимера b), содержащего винилароматический полимер, во второй смеситель;
- iv) подачи компонента второй добавки b) во второй смеситель с получением второй смеси из компонента второго полимера и компонента второй добавки, где технологические условия во втором смесителе являются более жесткими, чем технологические условия во первом смесителе, за счет создания более высокого сдвигающего усилия;
 - v) объединения первой и второй смесей с получением третьей смеси;
- vi) впрыскивания вспенивающего агента c) в третью смесь с получением четвертой смеси;
 - vii) перемешивания четвертой смеси; и
 - viii) гранулирования четвертой смеси с получением гранулята,

где компонент первой добавки содержит a1) добавку, придающую огнестойкие свойства,

где компонент второй добавки содержит b1) частицы кальцинированного антрацита, где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

В экструзионном способе по изобретению (предпочтительно газо- или электро-) кальцинированный антрацит вначале компаундируют в боковом экструдере и затем дозируют в основной экструдер. Способ позволяет отдельное добавление компонентов первой и второй добавки в смесь, которую сразу же заряжают пропеллентом и гранулируют, чтобы получить вспениваемый гранулят. Благодаря раздельному добавлению компонентов первой и второй добавки способ в соответствии с изобретением является очень гибким и дает возможность переработки добавок, которые имеют очень

разные технологические требования, особенно с точки зрения их стабильности при технологических условиях, которые необходимы, так чтобы компоненты разных добавок могли наилучшим образом проявлять их желаемые функции. Говоря точнее, если обработанные частицы кальцинированного антрацита необходимо хорошо диспергировать, то придающая огнестойкие свойства добавка, как правило, чувствительна к температуре.

Кроме того, хотя и могут быть использованы частицы газокальцинированного антрацита (ГКА), которые были обработаны агентом, в другом варианте добавление агента может быть проведено в главный загрузочный бункер бокового экструдера вместе с порошком ГКА и полимером.

В соответствии с изобретением объединение v) представляет собой предпочтительно подачу второй смеси в первый смеситель с получением третьей смеси. В этом предпочтительном варианте осуществления производство первой смеси происходит вверх по потоку от точки введения второй смеси в первый смеситель.

Наиболее предпочтительно объединение происходит в первом смесителе с получением третьей смеси. Таким образом, в этом наиболее предпочтительном варианте осуществления второй смеситель представляет собой боковой экструдер, который подает вторую смесь в первый смеситель, где вторую смесь вводят в первый смеситель ниже по потоку от производства первой смеси, и объединенные потоки первой и второй смеси остаются в первом смесителе, с получением третьей смеси в первом смесителе.

Первый смеситель

Предпочтительными условиями в первом смесителе являются:

- і) технологическая температура в интервале от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 230°C, более предпочтительно от 160 до 210°C, наиболее предпочтительно от 170 до 200°C; и
- ii) технологическое давление в интервале от 30 до 100 бар, более предпочтительно в интервале от 50 до 90 бар.

Предпочтительным типом первого смесителя является двухшнековый смеситель с вращением в одном направлении. Особенно предпочтителен тип экструдера 32D/40 мм, снабженный шнеком, который располагает перемешивающими элементами в количестве от 2 до 6 в последней зоне цилиндра. Также допустимы другие размеры длины xD и диаметров шнека.

Второй смеситель

Предпочтительными условиями во втором смесителе являются:

- технологическая температура в интервале от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 230°C, более предпочтительно от 160 до 210°C;
- технологическое давление в интервале от 1 до 100 бар, предпочтительно от 5 до 70 бар, более предпочтительно от 10 до 50 бар;
- скорость шнека такая, чтобы создать подходящее сдвигающее усилие; скорость должна быть установлена на подходящем уровне предпочтительно, лежащем в интервале

от 100 до 2000 об/мин, более предпочтительно от 500 до 1500, наиболее предпочтительно от 600 до 1200 об/мин;

- с точки зрения скорости сдвига: за счет наиболее предпочтительной скорости и при одинаковой конфигурации замешивающих элементов подходящую скорость сдвига создают в интервале от 1/5 до 1/100 сек⁻¹, предпочтительно от 1/10 до 1/80 сек⁻¹, более предпочтительно от 1/20 до 1/60 сек⁻¹.

В процессе компаундирования во втором смесителе тепло генерируется за счет сдвига, и это может повышать температуру плавления приблизительно на 10-70°С в требуемой зоне обработки. Этот эффект является полезным и способствует деагломерации и деагрегации частиц кальцинированного антрацита и, в конечном итоге, реакции (прививки) с агентом.

В качестве второго смесителя предпочтителен двухшнековый экструдер с вращением в одном направлении. Он представляет собой в частности экструдер 54D/25 мм, снабженный шнеками, сконструированными для создания высоких сдвигающих усилий. Также допустимы другие размеры длины хD и диаметров шнека.

В предпочтительном варианте осуществления на стадии vi) впрыскивание проводят в третью смесь, причем третья смесь представляет собой расплав.

Винилароматический полимер, используемый в соответствии с изобретением, основан на одном (или нескольких) винилароматическом(их) мономере(ах), предпочтительно стироле, и необязательно на одном или нескольких сомономерах, то есть представляет собой гомополимер или сополимер.

Предпочтительно винилароматический полимер или сополимер в компонентах первого и второго сополимера имеет среднечисленную молекулярную массу в интервале от 40 до 150 кг/моль.

Компонент первого полимера

Компонент первого полимера может представлять собой винилароматический полимер, имеющий индекс расплава от 4 до 20~г/10~мин, измеренный в соответствии со стандартом ISO 1133.

Компонент второго полимера

Компонент второго полимера может представлять собой винилароматический гомополимер или предпочтительно сополимер с п-*трет*-бутилстиролом или альфаметилстиролом для повышенного перехода в стеклообразное состояние (чтобы улучшить термическую стабильность термоизоляционных плит), имеющий индекс расплава в интервале от 4 до 30 г/10 мин, который измеряют в соответствии со стандартом ISO 1133.

Первая смесь

Помимо компонента первого полимера первая смесь в конечном итоге будет содержать компонент первой добавки а). Компонент первой добавки а) предпочтительно содержит одну или несколько добавок из числа:

- а1) зародышеобразователя,
- а2) придающей огнестойкие свойства добавки и

а3) синергиста.

Различные составляющие компонента первой добавки а) могут быть добавлены в разных местах в первый смеситель, давая первую смесь. Одна или несколько из этих составляющих от a1) до a3) могут быть даже добавлены снизу по потоку от введения второй смеси. Однако предпочтительно, чтобы составляющие a1)-a3), если они присутствуют в грануляте, все были введены перед введением второй смеси исходя из их обычно более ограниченной (термической) стабильности по сравнению с составляющими компонента второй добавки b).

Например, может присутствовать система придающей огнестойкие свойства добавки, которая обычно представляет собой комбинацию двух типов соединений, а именно: a2) бромированного алифатического, циклоалифатического, ароматического или полимерного соединения, содержащего, по меньшей мере, 50% масс. брома, и второго соединения (так называемого синергетического соединения, a3)), которое может представлять собой бикумил (то есть, 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан) или 2-гидроперокси-2-метил-пропан, или дикумилпероксид, гидропероксид кумола или 3,4-диметил-3,4-дифенилбутан.

Общее содержание системы добавки, придающей огнестойкие свойства, то есть, а2) плюс а3), находится, как правило в интервале от 0,1 до 5,0% масс. относительно общей массы винилароматического полимера (включая твердое вещество и, если они есть, жидкие добавки, но исключая пропеллент), предпочтительно между 0,2 и 3% масс. Отношение масса-к-массе соединения брома а2) к синергетическому соединению а3) находится предпочтительно в интервале от 1:1 до 15:1, обычно в интервале от 3:1 до 10:1, особенно от 2:1 до 7:1.

Компонент второй добавки b)

Предпочтительно компонент второй добавки b) содержит порошок кальцинированного антрацита.

В шестом аспекте изобретение относится к грануляту вспениваемого винилароматического полимера, содержащему из расчета на массу гранулята (включая все добавки, но исключая пропеллент):

- а) от 10,1 до 25% масс. частиц кальцинированного антрацита и
- b) меньше чем 0,8% масс. придающей огнестойкие свойства добавки,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

В грануляте количество кальцинированного антрацита предпочтительно находится в интервале от 10,3 до 21% масс., предпочтительно от 10,5 до 17% масс., более предпочтительно от 11 до 15% масс. из расчета на массу гранулята, включая все добавки, но исключая пропеллент.

В грануляте количество компонента придающей огнестойкие свойства добавки b) предпочтительно находится в интервале в интервале от 0.3 до 0.75% масс., предпочтительно от 0.4 до 0.75% масс., более предпочтительно от 0.5 до 0.65% масс. из расчета на массу гранулята, включая все добавки, но исключая пропеллент.

В седьмом аспекте изобретение относится к вспененной винил-ароматической полимерной пене, содержащей из расчета на массу пены (включая добавки):

- а) от 10,1 до 25% масс. частиц кальцинированного антрацита, и
- b) меньше чем 0,8% масс. придающей огнестойкие свойства добавки,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента находится в интервале от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

Придающая огнестойкие свойства добавка

В соответствии с настоящим изобретением используемую добавку, придающую огнестойкие свойства, предпочтительно выбирают из группы бромированных, придающих огнестойкие свойства добавок. Нет строгих ограничений с точки зрения типа молекулы или макромолекулы. Важным является содержание активного брома, и это содержание, как правило, будет находиться в интервале от 40 до 80% масс. из расчета на массу молекулы или макромолекулы. Кроме того, бромированная, придающая огнестойкие свойства добавка при контакте полимера с пламенем должна легко высвобождать (активный) бром, что требует, чтобы химическая структура молекулы была выбрана соответствующим образом. Бром, как правило, легко высвобождается из алифатических частей.

В соответствии с настоящим изобретением требуемое содержание активного брома во вспениваемом винилароматическом полимере является низким, и (бромированную) придающую огнестойкие свойства добавку, как правило, дозируют в количестве от 0,1 до 0,8%, предпочтительно от 0,2 до 0,60% из расчета на массу пены, включая все добавки. По отношению к грануляту такое количество базируется на количестве гранулята, включая все добавки, но исключая пропеллент. Как в суспензионном, так и в экструзионном способе использование от 0,5 до 0,65% масс. бромированной, придающей огнестойкие свойства добавки является достаточным, предпочтительно полимерной бромированной добавки, придающей огнестойкие свойства, которая признана как более экологически безопасное решение, чем гексабромциклододекан (ГБЦД).

В данной области техники часто считается более приемлемым характеризовать добавки в грануляте и в пене со ссылкой на свойства добавок, используемых изначально. Более того, всякий раз, когда в данном описании изобретения ссылка делается на количество добавки «по массе винилароматического полимера», это относится к количеству добавки в расчете на массу полимерного компонента, включая (твердые и, если они есть, жидкие) добавки, но исключая пропеллент.

Кроме того, и без привязки к какой-либо теории или без ограничения ею, считается, что при проведении обработки (силанизации) частиц кальцинированного антрацита в соответствии с изобретением один или несколько агентов, выбираемых из силанов и силоксанов, химически взаимодействуют с поверхностью частиц.

Обработку в соответствии с изобретением предпочтительно проводят при температуре выше комнатной температуры (25°С), и следствием является то, что из обработанных частиц, например, количество агента, используемого при обработке, не может быть определено напрямую, что, в частности имеет место в случае маточной смеси, гранулята и конечной пены, содержащей обработанные частицы. Поэтому количество агента, используемого для обработки, приводят в описании настоящего изобретения относительно исходного материала при обработке, в виде общего количества агента из расчета на массу кальцинированного антрацита. Кроме того, масса (и процентное содержание) кальцинированного антрацита дается в описании настоящего изобретения как не включающая количество (и процентное содержание) агента, даже когда обработанные частицы присутствуют в маточной смеси, грануляте или пене.

Если не указано иное, все проценты приведены из расчета на массу. Преимущества настоящего изобретения становятся более очевидными из приведенных ниже примеров.

Примеры

А. Попытка повторения документа US2015/0337101 A1

Как упоминалось выше, частицы антрацита не могут быть измельчены эффективно, если следовать указаниям документа US2015/0337101 A1. Помол кальцинированного антрацита с помощью противоточной струйной мельницы, как установлено, не дает частицы, имеющие пластинчатую форму. При экспертизе, относящейся к документу EP 2953999 (EP аналог документа US2015/0337101 A1), для измельчения предложено использование спиральной струйной мельницы (но не противоточной струйной мельницы). Однако помол кальцинированного антрацита с помощью спиральной струйной мельницы также не будет давать частицы, имеющие пластинчатую форму, как показано в приведенных ниже экспериментах:

- а) Измельчение газокальцинированного антрацита (ГКА) проводят с использованием спиральной струйной мельницы, модель SJ15-CR/ER120, со встроенным ротором-сортировщиком. Исходный материал ГКА, используемый для испытаний на помол, имеет тонину помола 0-20 мм. Целевой средний размер частиц d_{50} выбирают в интервале от 4,4 до 4,6 мкм, предпочтительно 4,5 мкм. Такой размер частиц достигается путем применения следующих параметров процесса помола: скорость сортировщика 7000 об/мин, давление измельчающего воздуха 7,3 бар, температура воздуха (измельчающий горячий газ) 118°C. В принципе возможность измельчения подтверждается (однако происходит критичное истирание ротора-сортировщика).
- b) Конечный материал имеет средний размер частиц d_{50} 4,5 мкм, измеренный с использованием прибора CILAS 1064L (жидкостной метод). Данные по d_{50} подтверждают с использованием прибора Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus (жидкостной метод), с

результатом d_{50} 4,5 мкм (среднее по четырем измерениям).

- с) Форму частиц определяют путем получения изображений сканирующего микроскопа (SEM), используя прибор Phenom PRO (10 кВ). Для этих целей порошок ГКА обрабатывают ультразвуком 5 мин в водной суспензии и затем переносят в центрифугу «спин-коатер» (3000 об/мин) на кремниевую подложку, предварительно смоченную в растворе кислой «пираньи» $1:1~(H_2SO_4:H_2O_2)$. Затем образец покрывают золотом путем напыления в течение 120~ сек за один цикл. Это дает изображения SEM прекрасного разрешения. Изображения SEM приведены в Приложении В к настоящему документу (ФИГ. 3-58).
- d) Эти изображения SEM показывают, что частицы антрацитового кокса, размолотые с использованием спиральной струйной мельницы, имеют неправильную, а не продолговатую или пластинчатую форму, что является результатом, аналогичным результату с антрацитовым коксом, измельченным с использованием противоточной струйной мельницы.

Более того, пример 2 документа US2015/0337101 A1, относящийся к полимеризации в суспензии, не может быть повторен на основании информации документа US2015/0337101 A1 в отсутствии какого-либо указания, например, на момент добавления антрацита. Кроме того, в документе US2015/0337101 A1 нет указания на концентрацию пероксида, тип или количество используемого поверхностно-активного вещества, или на температуру реакции, или на молекулярную массу полученного полимера.

В. Сравнительный пример

В реактор из нержавеющей стали (оборудованный турбинной мешалкой и системой пентана) добавляют дозирования стирол И последовательно зародышеобразователь (0,1% масс.), 1% масс. полимерной, бромированной, придающей огнестойкие свойства добавки и 30%-ную концентрированную маточную смесь газокальцинированного антрацита (5,5% масс. антрацита, средний размер частиц d₅₀ 4,4 мкм) и растворяют 30 мин при 70°C. Затем добавляют деминерализованную холодную воду (в объемном отношении 2:1 к органической фазе) и непрерывно перемешивают. Температуру повышают до 82°C и дозируют пероксиды следующим образом: *температуру* повышают до 82°C и дозируют пероксиды следующим образом: бутил-2-этилпероксигексаноат (0,3% масс.), трет-бутилперокси-2-этилгексилкарбонат (0,1% масс.) и дикумилпероксид (0,8% масс.). Реакцию продолжают 6 час при этой температуре. Затем температуру повышают до 90°С. Стабильность суспензии достигается через 0,5 час. Затем температуру дополнительно повышают до 120°C и в реактор вводят 5,5% смеси пентана с изопентаном (80/20%). Процесс завершают через 2 час при температуре 120°C и массу быстро охлаждают до 30°C. Полистирольные бусины извлекают из реактора вместе с водой. Бусины центрифугируют и сушат, и, наконец, покрывают в концентрации 0,35% масс. смесью стеарата магния с моностеаратом глицерина и тристеаратом глицерина.

Покрытые бусины вспенивают и формуют, чтобы измерить теплопроводность

соответствии со стандартом ISO 8301 (приблизительно 33,25 мВт/м*K при плотности пены приблизительно 16 кг/м 3).

С. Суспензионный способ

Кальцинированный антрацит используют в соответствии с изобретением в количестве 12,72% масс. (пример 2) относительно 6,36% масс. (пример 1) кальцинированного антрацита в полимере, соответственно. Это показывает, что содержание кальцинированного антрацита свыше 10% масс. является обязательным, если желательно достичь коэффициент теплопроводности, аналогичный коэффициенту теплопроводности, как правило, достигаемому с количеством графита от 4 до 6% масс. Промышленные типы ВПС (EPS) на основе графита также приобретают и анализируют.

Кроме того, проведены опыты в суспензии (В и С) с использованием трикальцийфосфата субмикрометрового размера в 30%-ной концентрированной эмульсии в воде (так называемый EPSolute) в качестве суспензионного стабилизатора.

Маточную смесь 1 готовят путем силанизации при смешении порошка кальцинированного антрацита с использованием силанизирующего агента Dynasylan 9896 в виде 30%-ного концентрированного раствора в толуоле. Затем частицы силанизированного антрацита сушат в печи в течение 2 час, чтобы провести реакцию (на поверхности частиц) и чтобы частично испарить толуол, и затем компаундируют с полимером. Маточная смесь 1 содержит 53 масс.ч. частиц кальцинированного антрацита, 45 масс.ч. полимера и 2 масс.ч. Dynasylan 9896.

Маточную смесь 2 готовят путем проведения силанизации чистым силанизирующим агентом in situ (путем впрыскивания в экструдер). Маточную смесь 2 готовят из количеств кальцинированного антрацита, полимера и силанизирующего агента, описанных для маточной смеси 1, за исключением того, что Dynasylan 9896 используют в виде чистого вещества (вместо раствора в толуоле). Маточную смесь 3 готовят в соответствии с методикой, описанной выше для маточной смеси 1, но без сушки. Маточную смесь 4 готовят in situ, но с впрыскиванием 30%-ного концентрированного раствора силанизирующего агента в толуоле.

Приведенный ниже перечень показывает распределение частиц по размерам гранулята, который был получен в примере 2, со средним размером частиц 1,3 мм (данные также представлены на ФИГ. 2):

МКМ	%	МКМ	%	МКМ	%
100	0,088	1000	8,336	1900	0,13
200	0,014	1100	13,871	2000	0,053
300	0,036	1200	19,214	2100	0,034
400	0,102	1300	19,585	2200	0,035
500	0,183	1400	15,081	2300	0,034
600	0,361	1500	9,304	2400	0,032

700	0,83	1600	4,463	2500	0,034
800	1,841	1700	1,659	2600	0,104
900	4,106	1800	0,47		

D. Экструзионный способ

Экструзия является предпочтительной для достижения хорошей дисперсии и проведена, чтобы показать влияние содержания кальцинированного антрацита на теплопроводность и самозатухание пен. В процесс дозируют только кальцинированный антрацит (не силанизированный), так как установка может выполнять компаундирование in situ. Также отмечено положительное влияние силанизации на механические свойства.

Как в суспензионном, так и в экструзионном способах смесь н-пентана и изопентана (80/20) используют в качестве вспенивающего агента в концентрации приблизительно 5,5% масс. В обоих типах способов (опыты C, D), Dynasylan 9896 используют для силанизации кальцинированного антрацита.

Для получения пен используют только бусины с размером частиц в интервале от 0,8 до 1,6 мм и покрывают смесью стеарата цинка и моно- и тристеарата глицерина. Измеряют следующие свойства изготовленных пен:

- теплопроводность в соответствии со стандартом ISO 8301;
- механические свойства (прочность на сжатие и на изгиб) в соответствии со стандартом EN 13163;
- тесты на самозатухание в соответствии со стандартами EN ISO 11925-2 и DIN 4102 B2; и
- содержание полимерной пыли с использованием анализатора Camsizer P4 (Retsch).

Таблица 1. Примеры суспензионного способа от 1 до 9 (МС=маточная смесь №)

Компонент	При мер 1	При мер 2	При мер 3	Прим ер 4	При мер 5	При мер 6	При мер 7	При мер 8	При мер 9
Порошок ГКА*				6% ^{b, d}	12% ^b				
ΓΚΑ (MC1) ^a	12% b (6,36	24% ^b (12,7 2)	24% ^c (12,7 2)			24% ^b (12,7 2)			
Emerald 3000*	0,65 %	0,65 %	0,65 %	0,65%	0,65 %	0,65 %	0,65 %	0,60 %	0,5%
Polywax 1000*	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
ДКП (DCP)*	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%
ДВБ (DVB)*	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %	0,002 %
ТАПЭГК (ТАРЕНС)*	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Peroxan PO*	0,41 %	0,41 %	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
NaCl***	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%

В начале	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%
В конце									
EPSolute*	0,08 %	0,12 %	0,12 %	0,08%	0,12 %	0,12 %	0,12 %	0,12 %	0,12 %
ДСН (SDS)*						10 ч/млн			
АБС (ABS)*							10 ч/млн		
ТКФ (ТСР)* добавлен после достижения стабильности	0,01	0,01	0,01 %	0,01%	0,01	0,01	0,01 %	0,01	0,01 %
Spolostan 4P* добавлен после достижения стабильности	0,001	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001

^{*} количество антрацита из расчета на всю органическую фазу

ДСН (SDS) - додецилсульфат натрия

АБС (ABS) - алкилбензолсульфонат натрия

Таблица 2. Примеры суспензионного способа от 10 до 12.

Компонент	Пример 10	Пример 11	Пример 12
	24%		
ΓΚΑ (MC 2) ^a	силанизированн		
•	ого (12,72)		
		24%	
ΓΚΑ (MC 3) ^a		силанизированно	
		го (12,72)	
			24%
ΓΚΑ (MC 4) ^a			силанизированно
			го (12,72)
Emerald 3000*	0,65%	0,65%	0,65%
Polywax 1000*	0,1%	0,1%	0,1%
ДКП (DCP)*	1,2%	1,2%	1,2%
ТАПЭГК (ТАРЕНС)*	0,2%	0,2%	0,2%
Peroxan PO*	0,41%	0,41%	0,41
NaCl *** в начале/в конце	0,5%/4,0%	0,5%/4,0%	0,5%/4,0%
EPSolute *	0,08%	0,12%	0,12%
ДСН (SDS)*			
АБС (ABS)*			

^{**} количество из расчета на стирольный мономер

^{***} количество из расчета на воду

^а количество маточной смеси (в скобках: количество антрацита), каждое из расчета на конечный гранулят, включая добавки, но исключая пропеллент

ь используют силанизированный антрацит

^с используют несиланизированный антрацит

^d сравнительный

ТКФ (TCP)* добавлен после достижения стабильности	0,01%	0,01%	0,01%
Spolostan 4P * добавлен после достижения	0.001%	0,001%	0,001%
после достижения стабильности	0,001 %	0,001 %	0,00176

^{*} количество из расчета на всю органическую фазу

Таблица 3. Примеры экструзионного способа от 13 до 16.

Компонент	Пример 13	Пример 14	Пример 15 ⁴	Пример 16 ⁴
Полистирол с ИТР 8 г/10 мин	Да	Да	Да	Да
¹ ГКА силанизированный (получен разбрызгиванием 30%-ного раствора силанизирующего агента на порошок в непрерывном смесителе, и при дозировании в боковой экструдер)	12% антрацита ²			
ГКА силанизированный in situ (силан добавлен в основной загрузочный бункер бокового цилиндра вместе с полимером и порошком ГКА)		12% антрацита ²		
ГКА несиланизированный			12% антрацита ²	6% антрацита ³
Emerald 3000 (на полимер)	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Polywax 2000 (на полимер)	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Бикумил (на полимер)	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%

¹ В обоих примерах (13 и 14) используют 1% масс. Dynasylan из расчета на массу кальцинированного антрацита

Пример 1 (сравнительный)

В холодный экспериментальный реактор из нержавеющей стали устойчивый к давлению (общий объем V=600 л) вводят следующие компоненты:

- 1. стирольный мономер в количестве 204,30 кг,
- 2. маточную смесь (53%-ную) с газокальцинированным антрацитом и силанизированным, 28,68 кг,
 - 3. проводят интенсивное перемешивание 30 мин,

^{**} количество из расчета на стирольный мономер

^{***} количество из расчета на воду

^а количество маточной смеси (в скобках: количество антрацита), каждое из расчета на конечный гранулят, включая добавки, но исключая пропеллент

 $^{^2}$ В этих примерах (13-15) количество антрацита составляет 12% масс. из расчета на конечный гранулят, включая добавки, но исключая пропеллент

³ В примере 16 количество антрацита составляет 6% масс. из расчета на конечный гранулят, включая добавки, но исключая пропеллент

⁴ Сравнительный

- 4. скорость перемешивания снижают и добавляют 260 кг деминерализованной воды,
- 5. затем дозируют следующие ингредиенты: Polywax 1000-0,239 кг, Emerald 3000-1,55 кг, дикумилпероксид (ДКП (DCP)) 2,87 кг, дивинилбензол (ДВБ (DVB)) 0,0053 кг,
 - 6. скорость перемешивания повышают и расплав нагревают до 82°C,
- 7. при 79°C вводят следующие пероксиды: Peroxan PO (трет-бутилперокси-2-этилгексаноат) 0,91 кг, и ТАПЭГК (ТАРЕНС) (*трет*-амилперокси-2-этилгексилкарбонат) 0,48 кг,
 - 8. через 15 мин после достижения 82°C добавляют 0,637 кг EPSolute и 1,3 кг NaCl,
- 9. суспензию выдерживают 340 мин при температуре 82°C, пока не будет достигнута стабильность (исходя из того, что полимерные бусины достаточно полимеризованы, так что не слипаются друг с другом и тяжелее воды),
- 10. затем добавляют стандартный трикальцийфосфат в количестве 0,2 кг вместе с неионным поверхностно-активным веществом Spolostan 4P 0,0024 кг, также добавляют NaCl 10,4 кг,
 - 11. реактор закрывают и добавляют вспенивающий агент 14,0 кг,
- 12. затем температуру повышают до 100° С и суспензию выдерживают 1 час при этих условиях,
- 13. затем температуру повышают до $125^{\circ}\mathrm{C}$ и суспензию выдерживают при этой температуре 2 час, и,
- 14. наконец, суспензию охлаждают до 35°C или меньше, извлекают из реактора, центрифугируют и бусины сушат в сушилке с кипящим слоем до достижения содержания воды 0,15%.

Пример 2

В этом опыте следуют методике, описанной выше для примера 1, но вместо 12% маточной смеси к стиролу добавляют 24% (57,36 кг) и концентрацию EPSolute увеличивают до 0,12%, 0,956 кг. Этот пример сравним с примером 1 и показывает различия в коэффициенте теплопроводности.

Пример 3 (сравнительный)

В примере 3 используют 53%-ную концентрированную маточную смесь с несиланизированным антрацитом, чтобы показать влияние отсутствия обработки в соответствии с изобретением на стабильность суспензии и теплопроводность конечной пены. Чтобы достичь длительной суспензионной стабильности без присутствия силанизирующего агента, выполнен другой порядок суспендирования, то есть обратное дозирование воды: вначале воду добавляют в реактор с суспендирующим агентом, а позднее готовую органическую фазу (маточную смесь, разбавленную стиролом) вводят в водную фазу. Концентрации ингредиентов и другие операции такие же, как в примере 2.

Пример 4 (сравнительный)

Этот пример аналогичен сравнительному примеру 1 и показывает, что добавление кальцинированного антрацита в форме маточной смеси (как в сравнительном примере 1)

является выгодным для более хорошего (более низкого) коэффициента теплопроводности, что соответствует лучшему диспергированию частиц антрацита в полимере. Также для стабильности суспензии полезно, если исходная вязкость расплава органической фазы выше, чем вязкость мономера, и находится в интервале приблизительно от 20 до 60 мПа· сек относительно вязкости стирола 0,76 при температуре 20°С. В этом случае для стабилизации суспензии должны быть добавлены дополнительные порции EPSolute.

Пример 5

Этот пример сравним с примерами 4 и 2, снова показывая, что даже более высокое содержание кальцинированного антрацита В полимере может улучшать не без теплопроводность очень сильно улучшенного диспергирования через компаундирование с полимером. Кроме того, также для стабильности суспензии выгодно, если исходная вязкость расплава органической фазы выше, чем вязкость мономера, и она находится в интервале приблизительно от 20 до 60 мПа сек относительно вязкости стирола 0,76 при температуре 20°C. В этом случае для стабилизации суспензии должны быть добавлены дополнительные порции EPSolute.

Пример 6 и 7

Эти примеры проводят, чтобы показать, что при предпочтительных условиях и когда реализовано высокое содержание гидрофильного кальцинированного антрацита, использование дополнительных ионных поверхностно-активных веществ (которое известно из систем стабилизации Пикеринга) не является полезным для получения суспензии, которая свободна от полимерной пыли со средним размером частиц ниже 200 мкм. Таким образом, такие поверхностно-активные вещества устраняют, чтобы преодолеть эту проблему. Такая методика также очень выгодна с точки зрения стоимости производства и охраны окружающей среды, так как высокое содержание пыли (так называемые некондиционные материалы) в противном случае могут повысить стоимость производства. Отходы также могут быть получены в результате процессов переработки водных отходов, которые впоследствии должны быть сожжены. Использование только EPSolute в способе по изобретению исключает такие проблемы, и эта методика неожиданно отличается от использования обычных систем Пикеринга.

Примеры 8 и 9

Эти примеры выполнены, чтобы показать, что оптимальная концентрация бромированной, полимерной, придающей огнестойкие свойства добавки при производстве путем суспензионной полимеризации, составляет 0,65%. Чтобы соответствовать установленным стандартам самозатухания по DIN и EN, возможно содержание даже ниже 0,6%, а точнее в экструзионном способе, где стандарты самозатухания удовлетворяются при использовании всего лишь 0,5% бромированной, полимерной, придающей огнестойкие свойства добавки.

Примеры 10, 11 и 12

Эти примеры выполнены с использованием (50%-ной концентрированной) маточной смеси кальцинированного антрацита, однако маточная смесь приготовлена по

разным технологическим методикам 2, 3 и 4. Сравнение показывает, как способ получения маточной смеси может повлиять на свойства конечной пены.

Пример 13

В этом примере материал готовят на тандемной линии производительностью 100 кг/час, имеющей боковой, основной и охлаждающий экструдеры, следуя экструзионному способу, представленному в документах WO2016/113332A и WO 2016/113321A. Материал силанизируют непрерывным способом с использованием концентрированного 30%-ного раствора силанизирующего агента в толуоле. В экструзионном способе используют только 0,5% бромированной, полимерной, придающей огнестойкие свойства добавки. Концентрация кальцинированного антрацита в боковом экструдере равна 50%. Придающую огнестойкие свойства добавку, бикумил и зародышеобразователь дозируют, как они есть, в основной экструдер. Пентановую смесь впрыскивают на конце основного экструдера.

Пример 14

Это пример повторяет пример 13, но вместо использования частиц газокальцинированного антрацита (ГКА), который был обработан силаном, проводят добавление силана в основной загрузочный бункер бокового экструдера вместе с порошком ГКА и полимером.

Примеры 15 и 16 (сравнительные)

Эти примеры показывают, в экструзионном способе, влияние добавления 12% и 6% масс. несиланизированного антрацита на свойства конечной пены, главным образом, с точки зрения теплопроводности и механических свойств.

Результаты

Таблица 4. Параметры композита вспененной пены при плотности приблизительно $15.0~{\rm kr/m}^3$

Примеры	1*	2	3*	4*	5	6	7	8	9	10
Теплопроводность (мВт/м·К)	33,1	30,7	31,3	33,4	31,0	30,8	30,6	30, 7	30, 7	31,
Огнестойкость (EN ISO 11925-2)	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Огнестойкость (DIN 4102 B2)	+	+	+	+	+	+	+	ı	ı	+
Прочность на сжатие при деформации 10% (кПа)	75	70	60	65	68	71	69	72	73	67
Прочность на изгиб (кПа)	150	145	130	136	143	142	141	14 6	147	140
Содержание полимерной пыли (<200 мкм) (%)	0,10	0,10	0,29	1,97	2,96	14,8 0	7,64	0,1 0	0,1 0	0,2

- (+) Проходит
- (-) Не проходит
- * Сравнительный

Таблица 5. Параметры композита вспененной пены при плотности приблизительно $15,0~{\rm kr/m}^3.$

Примеры	11	12	13	14	15*	16*	ВП С ¹	$ \begin{array}{ c c } \hline B\Pi \\ C^2 \end{array} $
Теплопроводность (мВт/м·К)	30,8	30,6	30,6	30,7	30,9	33,0	31,2	30,4
Огнестойкость (EN ISO 11925- 2)	+	+	+	+	+	+	+	+
Огнестойкость (DIN 4102 B2)	+	+	+	+	+	+	+	+
Прочность на сжатие при деформации 10% (кПа)	70	71	70	71	58	73	74	71
Прочность на изгиб (кПа)	143	145	144	143	127	149	160	160
Содержание полимерной пыли (<200 мкм) (%)	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

(+) Проходит

 $B\Pi C^1$ - сравнительный, промышленный $B\Pi C$ с 4,5% графита (по анализу)

 $\mathrm{B\Pi C}^2$ - сравнительный, промышленный ВПС с 6% графита (по анализу)

ВПС (EPS) - вспененный полистирол

^{*} Сравнительный

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение частиц кальцинированного антрацита, причем частицы обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, и силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп,

при производстве винилароматической полимерной пены для снижения теплопроводности пены, которую измеряют в соответствии со стандартом ISO 8301 AMD 1:2010-08.

причем пена содержит из расчета на массу пены (включая все добавки) от 10,1 до 25% масс. кальцинированного антрацита,

где общее количество агента находится в интервале от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

- 2. Применение по п. 1, в котором частицы кальцинированного антрацита имеют размер частиц d_{50} , который определяют лазерной дифракцией, в интервале от 2 до 8 мкм, предпочтительно 3 до 7 мкм, более предпочтительно от 3,5 до 5 мкм, особенно от 4 до 4,5 мкм.
- 3. Применение по п. 1 или 2, в котором кальцинированный антрацит представляет собой газокальцинированный антрацит или электрокальцинированный антрацит.
- 4. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_2 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_2 -алкильных групп.
- 5. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором общее количество агента находится в пределах интервала от 0,5 до 5,0% масс., предпочтительно в пределах интервала от 0,8 до 2,5% масс. каждый из расчета на массу кальцинированного антрацита.
- 6. Способ получения маточной смеси обработанных частиц кальцинированного антрацита, и этот способ включает смешение:
 - а) частиц кальцинированного антрацита,
 - b) винилароматического полимера и
- с) одного или нескольких агентов, выбираемых из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп,

где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

- 7. Способ по п. 6, в котором смешение проводят в присутствии неполярного ароматического растворителя, при этом предпочтительно неполярным ароматическим растворителем является толуол.
 - 8. Маточная смесь, содержащая из расчета на массу маточной смеси
 - а) от 15 до 80% масс. частиц кальцинированного антрацита и
 - b) от 84,5 до 19,5% масс. винилароматического полимера,
 - где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими

агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

- 9. Маточная смесь по п. 8, в котором количество кальцинированного антрацита находится в интервале от 25 до 70% масс., предпочтительно от 35 до 65% масс., более предпочтительно от 40 до 60% масс.
- 10. Маточная смесь по п. 6 или 7, в котором количество винилароматического полимера находится в интервале от 74,5 до 29,5% масс., предпочтительно от 64,5 до 34,5% масс., более предпочтительно от 59,5 до 39,5% масс.
- 11. Маточная смесь по любому из пунктов 8-10, в котором винилароматический полимер представляет собой полистирол,

при этом предпочтительно полистирол имеет индекс текучести расплава (ИТР (MFI)) в интервале от 1 до 40 г/10 мин,

предпочтительно где ИТР находится в интервале от 5 до 35, особенно где ИТР находится в интервале от 15 до 30.

- 12. Способ производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера, включающий стадии:
- i) доставки, по меньшей мере, одного винилароматического мономера в реактор и добавления в реактор
 - і1) необязательной полимерной суспензионной вспомогательной добавки,
 - і2) частиц кальцинированного антрацита,
 - і3) одной или нескольких добавок, придающих огнестойкие свойства,
 - іі) добавления в реактор деминерализованной воды и
- ii1) одной или нескольких солей неорганических кислот в качестве суспендирующего(их) агента(ов),
 - іі2) одного или нескольких пероксидов в качестве инициатора реакции,
 - іі3) одного или нескольких суспензионных стабилизаторов,
- iii) продолжения полимеризации (предпочтительно до концентрации винилароматического(их) мономера(ов) ниже 1000 масс.ч./млн из расчета на массу полимера),
- iv) добавления одного или нескольких вспенивающих агентов при проведении полимеризации или после полимеризации на стадии iii) с получением гранулята, и
 - v) охлаждения и затем отделения гранулята от водной фазы,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где общее количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита,

предпочтительно где начальная вязкость на стадии і) выше чем вязкость мономера

и находится в интервале от 10 до 100 мПа· сек при температуре 20°С.

13. Способ по п. 12, в котором суспензионный стабилизатор содержит водный раствор фосфата кальция,

при этом предпочтительно суспензионный стабилизатор не содержит каких-либо анионных поверхностно-активных соединений и высокомолекулярных соединений,

при этом более предпочтительно водный раствор фосфата кальция представляет собой водный раствор трикальцийфосфата, имеющий концентрацию в пределах интервала от 15 до 45% масс., предпочтительно в пределах интервала от 20 до 40% масс.

- 14. Способ производства гранулята вспениваемого винилароматического полимера, включающий стадии:
- і) подачи компонента первого полимера, содержащего винилароматический полимер, в первый смеситель;
- ii) подачи компонента первой добавки а) в первый смеситель с получением первой смеси из компонента первого полимера и компонента первой добавки;
- ііі) подачи компонента второго полимера b), содержащего винилароматический полимер, во второй смеситель;
- iv) подачи компонента второй добавки b) во второй смеситель с получением второй смеси из компонента второго полимера и компонента второй добавки, где технологические условия во втором смесителе являются более жесткими, чем технологические условия в первом смесителе, за счет создания более высокого сдвигающего усилия;
 - у) объединения первой и второй смесей с получением третьей смеси;
- vi) впрыскивания вспенивающего агента c) в третью смесь с получением четвертой смеси;
 - vii) перемешивания четвертной смеси; и
 - viii) гранулирования четвертой смеси с получением гранулята,

где компонент первой добавки содержит a1) придающую огнестойкие свойства добавку,

где компонент второй добавки содержит b1) частицы кальцинированного антрацита, где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

- 15. Гранулят вспениваемого винилароматического полимера, содержащий из расчета на массу гранулята (включая все добавки, но исключая пропеллент)
 - а) от 10,1 до 25% масс. частиц кальцинированного антрацита и
 - b) меньше чем 0,8% масс. придающей огнестойкие свойства добавки,

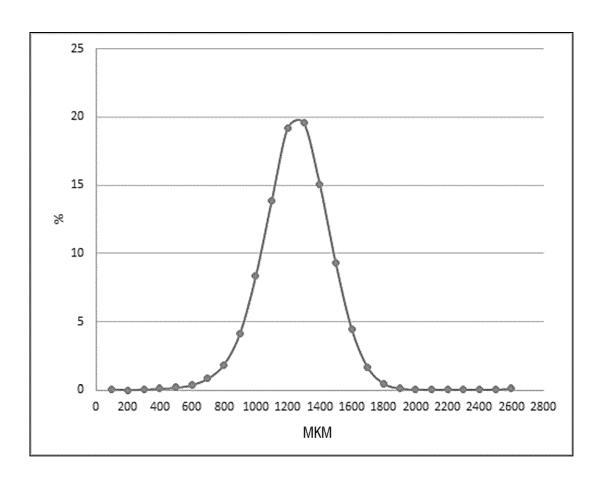
где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну

или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

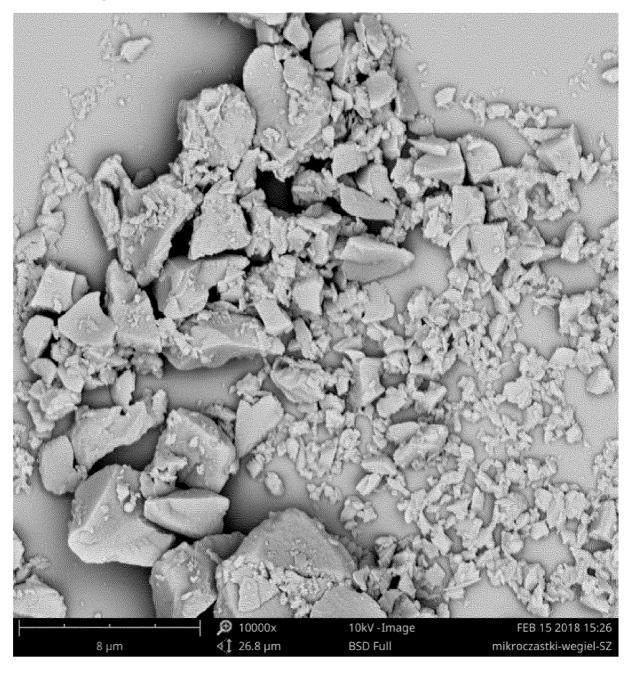
- 16. Гранулят вспениваемого винилароматического полимера по п. 15, в котором количество кальцинированного антрацита находится в интервале от 10,3 до 21% масс., предпочтительно от 10,5 до 17% масс., более предпочтительно от 11 до 15% масс.
- 17. Гранулят вспениваемого винилароматического полимера по п. 15 или 16, в котором количество компонента придающей огнестойкие свойства добавки b) находится в интервале от 0.3 до 0.75% масс., предпочтительно от 0.4 до 0.75% масс., более предпочтительно от 0.5 до 0.65% масс.
- 18. Гранулят вспениваемого винилароматического полимера по любому из пунктов 15-17, в котором придающая огнестойкие свойства добавка представляет собой полимерную, бромированную, придающую огнестойкие свойства добавку.
- 19. Пена вспененного винилароматического полимера, содержащая из расчета на массу пены (включая добавки)
 - а) от 10,1 до 25% масс. частиц кальцинированного антрацита и
 - b) меньше чем 0,8% масс. придающей огнестойкие свойства добавки,

где частицы кальцинированного антрацита обработаны одним или несколькими агентами, выбираемыми из силанов и силоксанов, где силан или силоксан имеют 1) одну или несколько C_1 - C_3 -алкокси-групп и 2) одну или несколько C_1 - C_{30} -алкильных групп, и где количество агента составляет от 0,1 до 10% масс. из расчета на массу кальцинированного антрацита.

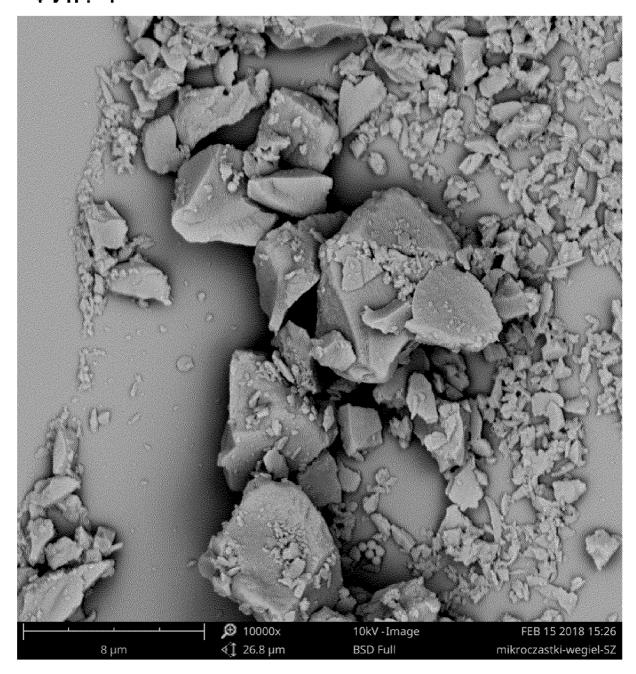
ФИГ. 2 Распределение частиц по размерам бусин ВПС примера 2



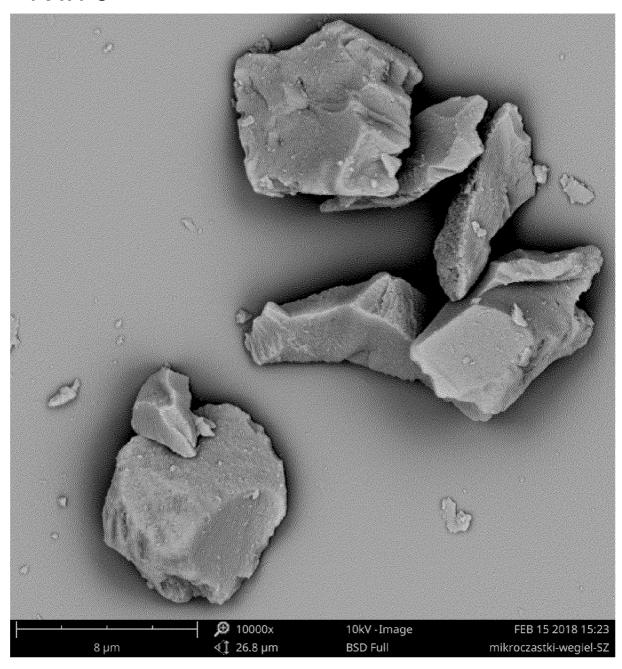
ФИГ. 3



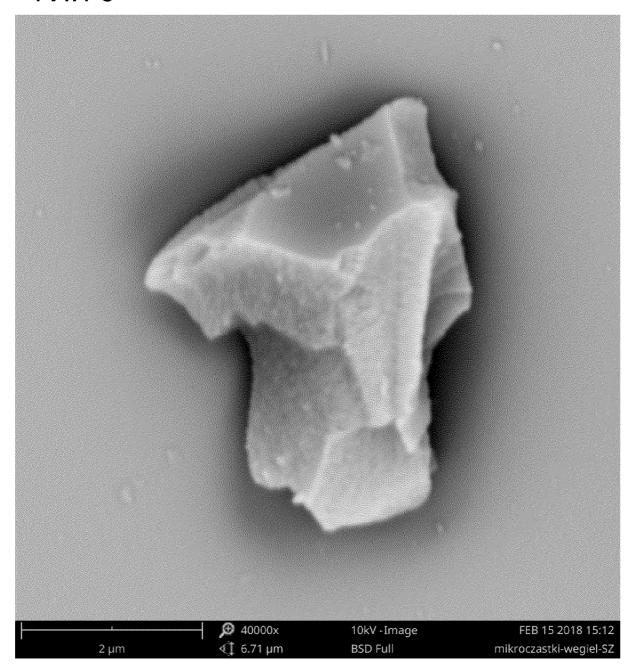
ФИГ. 4



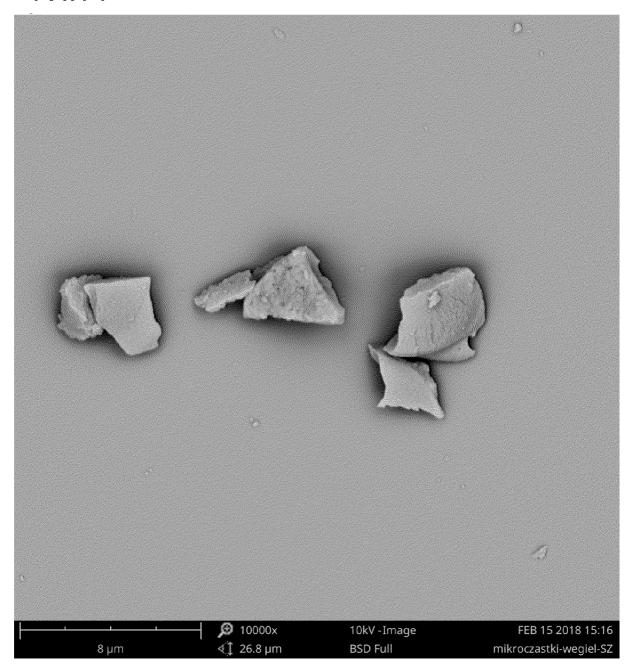
ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8

