



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 35/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003122203/04, 29.11.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.11.2001(30) Конвенционный приоритет:
21.12.2000 US 60/257,482

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2004

(45) Опубликовано: 10.05.2006 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 19822945 A1, 25.11.1999. DE
19822944 A1, 22.05.1998. DE 19502708 A1,
01.08.1996. DE 19600026 A1, 10.07.1997. EP
0842972 A1, 10.11.1997. EP 0543242 A1,
07.11.1992. WO 99/05204 A1, 04.02.1999. WO
98/56847 A1, 17.12.1998. RU 2065865 C1,
27.08.1996.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 21.07.2003(86) Заявка РСТ:
US 01/45091 (29.11.2001)(87) Публикация РСТ:
WO 02/50173 (27.06.2002)Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ДАФФИ Джон Д. (FR),
ГРИФФИН Уоррен Х. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ВСПЕНИВАЮЩЕГО АГЕНТА И ПОЛИМЕРНАЯ ПЕНА, СОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЙ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ФТОРУГЛЕВОДОРОД И ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям вспенивающего агента, а также к способам получения полимерных пен с использованием таких композиций вспенивающего агента, вспениваемым полимерным композициям, содержащим такие вспенивающие агенты, и к полимерным пенам, содержащим такие вспенивающие агенты. Подходящие сочетания вспенивающих агентов включают: (а) композицию, содержащую более 50% масс. от массы композиции двуокиси углерода и более 0% масс. по

меньшей мере одного фторированного углеводорода, имеющего температуру кипения выше 14°C и ниже 120°C; (б) композицию, содержащую двуокись углерода и по меньшей мере один фторуглеводород с температурой кипения выше 30°C и ниже 120°C; (в) композицию, содержащую двуокись углерода и по меньшей мере один фторуглеводород с температурой кипения выше 14°C и ниже 120°C, и по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения ниже 14°C и по меньшей мере один

дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, спиртов, кетонов и альдегидов. Полимерные пены, содержащие композиции вспенивающих агентов дополнительно содержат также блокатор инфракрасного излучения, выбранный из группы, состоящей из сажи, графита, золота, алюминия и двуокиси титана,

диспергированного в указанном полимере. Полимерные пены, полученные с использованием композиции вспенивающих агентов, имеют теплопроводность менее чем 35 мВт/м·К спустя 90 суток после приготовления. 6 н. и 10 з.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2 2 7 6 1 6 4 C 2

RU 2 2 7 6 1 6 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 35/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2003122203/04, 29.11.2001

(24) Effective date for property rights: 29.11.2001

(30) Priority:
21.12.2000 US 60/257,482

(43) Application published: 27.12.2004

(45) Date of publication: 10.05.2006 Bull. 13

(85) Commencement of national phase: 21.07.2003

(86) PCT application:
US 01/45091 (29.11.2001)(87) PCT publication:
WO 02/50173 (27.06.2002)

Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

DAFFI Dzhon D. (FR),
GRIFFIN Uorren Kh. (US)

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)

(54) FOAMING AGENT COMPOSITION AND POLYMERIC FOAM COMPRISING FLUOROHYDROCARBON LIQUID UNDER NORMAL CONDITION AND CARBON DIOXIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to the foaming agent compositions and to methods for preparing polymeric foams by using such foaming agent compositions, foaming polymeric composition comprising such foaming agents, and to polymeric foams comprising such foaming agents. The suitable combinations of foaming agents involve: (a) composition comprising above 50 wt.-% of carbon dioxide of the composition mass and above 0 wt.-% of at least one fluorinated hydrocarbon with the boiling point above 14°C but below 120°C; (b) composition comprising carbon dioxide and at least one fluorohydrocarbon with the boiling point above 30°C but below 120°C; (c) composition comprising carbon dioxide and at least one

fluorohydrocarbon with the boiling point above 14°C and below 120°C and at least one fluorohydrocarbon with the boiling point below 14°C, and at least one additional foaming agent chosen from water, alcohols, ketones and aldehydes. Polymeric foams comprising the foaming agents compositions comprise additionally the infrared radiating blocking agent chosen from the group consisting of carbon black, graphite, gold, aluminum and titanium dioxide dispersed in the indicated polymer. Polymeric foams prepared by using the foaming agents compositions show heat conductivity value less 35 mWt/m x °K later 90 days after their preparing.

EFFECT: improved and valuable properties of composition and polymeric foam.

6 cl, 6 tbl

Настоящее изобретение относится к композициям вспенивающего агента, содержащим двуокись углерода (CO₂) и жидкий при нормальных условиях фторуглеводород (ФУВ), вспениваемым полимерным композициям, включающим полимер и такие композиции вспенивающего агента, применению таких композиций для приготовления полимерной пены и к полимерной пене, содержащей остатки композиции вспенивающего агента. Жидкий при нормальных условиях ФУВ имеет температуру кипения от 14°C или выше, предпочтительно от 30°C или выше, и ниже 120°C при давлении 1 атм.

CO₂ является привлекательным вспенивающим агентом для приготовления полимерной пены благодаря тому, что он не вызывает эмиссию летучего органического соединения (ЛОС) и мало, если вообще вредит озонному слою Земли. Однако как единственный вспенивающий агент CO₂ имеет тенденцию давать полимерную пену, имеющую более высокий процент открытых ячеек, более мелкие ячейки и более высокую теплопроводность, чем требуется, в особенности при использовании в теплоизоляции. Кроме того, используя в качестве вспенивающего агента только CO₂, трудно изготовить полимерные пены, имеющие блокаторы инфракрасного излучения, такие как сажа.

Фторуглеводороды (ФУВ) также являются привлекательными компонентами вспенивающего агента, в особенности для изготовления теплоизоляционных полимерных пен. ФУВ вызывают возрастающий интерес в качестве замены хлорфторуглеводородов (ХФУВ) и хлорфторуглеродов (ХФУ), которые могут участвовать в разрушении озона. Как и CO₂, ФУВ представляет меньшую угрозу, если вообще представляет ее, для озонного слоя Земли. Кроме того, ФУВ имеют теплопроводность меньше, чем у большинства полимеров или вспенивающих агентов (отличных от ХФУВ и ХФУ), так что остатки ФУВ в полимерной пене могут снизить теплопроводность пены.

Обычно ФУВ в композициях вспенивающего агента имеют температуру кипения 14°C или менее (ФУВ(г)). К сожалению, ФУВ(г) просачиваются из полимерной пены и выходят в атмосферу, что приводит к повышению теплопроводности пены, и к эмиссии органических веществ.

В практике существует потребность в вспенивающих агентах для композиций, которые являются безопасными для окружающей среды и дают теплоизоляционную полимерную пену. Предпочтительно композиция содержит ФУВ, который остается в полимерной пене дольше, чем ФУВ(г), в результате чего возрастает замедление или снижение теплопроводности и уровень эмиссии органических веществ, наблюдаемые при использовании ФУВ(г). Более предпочтительно композиция включает CO₂ и ФУВ, который, по меньшей мере частично, компенсирует недостатки CO₂.

"Фторуглеводород" и "ФУВ" являются взаимозаменяемыми терминами и относятся к органическому соединению, содержащему водород, углерод и фтор. Соединение в основном свободно от галогенов, отличных от фтора.

"Температура кипения" относится к температуре кипения при атмосферном давлении.

"Газообразное при нормальных условиях вещество" относится к веществу, имеющему температуру кипения ниже 14°C.

Термины "жидкий при нормальных условиях фторуглеводород", "нормально жидкий ФУВ" и "ФУВ(ж)" относятся к ФУВ, имеющему температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C.

"Газообразный при нормальных условиях фторуглеводород", "нормально газообразный ФУВ" и "ФУВ(г)" являются взаимозаменяемыми терминами и относятся к ФУВ, имеющему температуру кипения ниже 14°C.

"Низкокипящий спирт" и "НКС" являются взаимозаменяемыми терминами и относятся к спирту, имеющему температуру кипения ниже 120°C.

"Низкокипящее карбонильное соединение" и "НКС" являются взаимозаменяемыми терминами и относятся к альдегиду или кетону, имеющему температуру кипения ниже 120 °C.

"Низкокипящие углеводороды" и "НКУВ" являются взаимозаменяемыми терминами и

относятся к углеводородам, включая галогенированные углеводороды, имеющим температуру кипения ниже 55°C.

"Низкокипящие простые эфиры" и "НКПЭ" являются взаимозаменяемыми терминами и относятся к простым эфирам, включая галогенированные простые эфиры, имеющим

температуру кипения ниже 55°C.

"Свежий" означает в пределах одного месяца, предпочтительно в пределах одной недели, более предпочтительно в пределах одних суток, еще более предпочтительно в пределах одного часа и наиболее предпочтительно сразу после изготовления.

Полимерная пена или композиция вспенивающего агента, которая "в основном свободна от" названного компонента или названных компонентов, относится, соответственно, к полимерной пене или композиции вспенивающего агента, которые содержат десять массовых процентов (% масс.) или менее, предпочтительно 5% масс. или менее, более предпочтительно 1% масс. или менее, еще более предпочтительно 0,5% масс. или менее и наиболее предпочтительно 0% масс. указанного компонента (компонентов) в расчете, соответственно, на массу пены или композиции вспенивающего агента.

Композиция вспенивающего агента, "состоящая в основном из" указанного компонента или компонентов, не содержит какие-либо неуказанные компоненты в таких концентрациях, которые могли бы изменить поведение композиции при изготовлении полимерной пены. Обычно композиции вспенивающего агента, "состоящие в основном из" указанного компонента или компонентов, относят к композициям, которые содержат 90% масс. или более, предпочтительно 95% масс. или более, более предпочтительно 99% масс. или более, еще более предпочтительно 99,5% масс. или более, наиболее предпочтительно 100% масс. указанного компонента (компонентов). Массовые % указаны относительно массы композиции вспенивающего агента.

В первом аспекте настоящее изобретение представляет композицию вспенивающего агента, включающую: (а) двуокись углерода и (b) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения 30°C или выше и ниже 120°C, где указанная композиция в основном свободна от низкокипящих простых эфиров и углеводородов, отличных от (b). Предпочтительным фторуглеводородом по первому аспекту является 1,1,1,3,3-пентафторбутан.

Во втором аспекте настоящее изобретение представляет композицию вспенивающего агента, включающую: (а) двуокись углерода и (b) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C, в которой более 50 процентов от массы композиции составляет двуокись углерода и в которой присутствует достаточное количество (b) для того, чтобы получить полимерную пену, имеющую улучшенное качество поверхности, более низкое содержание открытых ячеек (по методике ASTM D-6226), больший средний размер ячеек или любое сочетание данных признаков по сравнению с такой же пеной, полученной при использовании в качестве вспенивающего агента только двуокиси углерода. Предпочтительно, по меньшей мере одним углеводородом в (b) по второму аспекту является 1,1,1,3,3-пентафторбутан.

Одно предпочтительное осуществление второго аспекта дополнительно включает: (с) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения ниже 14°C, и (d) по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, спиртов, кетонов и альдегидов, где указанные спирты, кетоны и альдегиды имеют температуру кипения при атмосферном давлении ниже 120°C.

Первый и второй аспекты изобретения могут дополнительно включать добавочные раздувочные агенты, выбранные из воды и спиртов, имеющих температуру кипения ниже 120°C, в частности этанола.

В третьем аспекте настоящее изобретение представляет композицию вспенивающего агента, состоящую преимущественно из двуокиси углерода и одного фторуглеводорода, имеющего температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C. В каждом из осуществлений по первым трем аспектам двуокись углерода является предпочтительно сжиженной.

В четвертом аспекте настоящее изобретение представляет способ приготовления полимерной пены, включающий формование раздувом вспениваемой полимерной композиции в процессе, пригодном для образования полимерной пены, с использованием композиции вспенивающего агента, выбранной из группы, состоящей из композиций

5 вспенивающего агента по первым трем аспектам.

В пятом аспекте настоящее изобретение представляет полимерную пену, включающую: (а) полимер, имеющий определенные здесь ячейки; (b) двуокись углерода и (с) по меньшей мере один фторуглерод, имеющий температуру кипения 30°C или выше и ниже 120°C, где по меньшей мере часть (b) и (с) остается в указанных ячейках и

10 указанная полимерная пена в основном свободна от каких-либо низкокипящих простых эфиров или низкокипящих углеводородов, кроме фторуглерода (с).

В шестом аспекте настоящее изобретение представляет полимерную пену, включающую: (а) полимер, имеющий определенные здесь ячейки; (b) двуокись углерода; (с) по меньшей мере один фторуглерод, имеющий температуру кипения 14°C или

15 выше и ниже 120°C; (d) по меньшей мере один фторуглерод, имеющий температуру кипения ниже 14°C; (е) по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, спиртов, кетонов и альдегидов, где указанные спирты, кетоны и альдегиды имеют температуру кипения ниже 120°C; и (f) блокатор инфракрасного излучения, выбранный из группы, состоящей из сажи, графита, золота, алюминия и

20 двуокиси титана, где по меньшей мере часть (b), (с), (d) и (е) остается в указанных ячейках и (f) диспергирован в указанном полимере.

Со временем компоненты вспенивающего агента мигрируют из полимерной пены, а воздух мигрирует в полимерную пену. Поэтому предпочтительно характеризовать полимерную пену, во временных рамках представленную "свежей", наиболее

25 предпочтительно сразу после изготовления пены. Во временных рамках "свежей" вспенивающие агенты имеют меньше возможностей улетучиться из пены, а воздух имеет меньше возможностей мигрировать в пену.

В седьмом аспекте настоящее изобретение представляет вспениваемую полимерную композицию, включающую термопластичный полимер, содержащий диспергированную в нем композицию вспенивающего агента, выбранную из группы, состоящей из

30 вспенивающих агентов по первым трем аспектам настоящего изобретения.

В восьмом аспекте настоящее изобретение представляет вспениваемую полимерную композицию, включающую термопластичный полимер, содержащий диспергированный в нем блокатор инфракрасного излучения и композицию вспенивающего агента, которая

35 включает двуокись углерода и фторуглерод, имеющий температуру кипения 14°C или выше.

Настоящее изобретение отражает потребность практики в композиции вспенивающего агента, которая безопасна для окружающей среды и дает теплоизоляционную полимерную пену. Композиция содержит ФУВ(ж), который имеет тенденцию оставаться в полимерной

40 пене дольше, чем ФУВ(г), замедляя или уменьшая возрастание теплопроводности и уровни эмиссии органических соединений, наблюдаемые при использовании ФУВ(г).

Данное изобретение относится к композиции вспенивающего агента, включающей CO_2 и ФУВ(ж). Некоторые осуществления настоящего изобретения могут также включать

45 дополнительно вспенивающие агенты.

Композиции вспенивающего агента настоящего изобретения содержат CO_2 в количестве от более чем 0% масс. до, но не включительно, 100% масс. в расчете на массу композиции вспенивающего агента. Здесь CO_2 в композиции вспенивающего агента является, предпочтительно, сжиженным CO_2 . Концентрация CO_2 обычно составляет более

50 20% масс., предпочтительно более 30% масс., более предпочтительно более 40% масс. и наиболее предпочтительно более 50% масс. в расчете на массу композиции вспенивающего агента.

Желательными являются композиции вспенивающего агента, состоящие в основном (более 50% масс. в расчете на массу композиции вспенивающего агента) из CO_2 ,

поскольку CO_2 является легко доступным материалом, который безопасен для земной атмосферы. Однако опыт показывает, что получение термопластичных пен с использованием композиции вспенивающего агента, которая состоит, главным образом, из CO_2 , трудно осуществить, так как оно часто дает пену, имеющую плохое качество

5 поверхностного слоя и открытую структуру. Пены, имеющие плохое качество поверхностного слоя, имеют неприемлемый уровень нерегулярностей поверхности, таких как трещины, следы напряжений и морщины. Изготовление термопластичных пен, содержащих блокаторы инфракрасного излучения, такие как графиты и сажа, с вспенивающим агентом CO_2 является особо затруднительным и часто дает пены с более

10 мелким размером ячеек, более высоким процентным содержанием открытых ячеек и/или более разрушенными поверхностями внешнего слоя, чем у пен, изготовленных без блокаторов инфракрасного излучения.

Настоящее изобретение является результатом обнаружения того, что, включив по меньшей мере один ФУВ(ж) вместе с CO_2 , можно избежать осложнений, связанных с

15 вспенивающим агентом CO_2 . Неожиданно, включение в композицию вспенивающего агента с CO_2 одной части или более на сто частей, предпочтительно двух частей или более на сто частей, более предпочтительно трех частей или более на сто частей полимерной смолы, является достаточным для получения полимерной пены, которая имеет лучшее

качество поверхностного слоя (меньше нерегулярностей поверхности), больший средний

20 размер ячеек, более низкое содержание открытых ячеек или любое сочетание этого по сравнению с подобной пеной, приготовленной при использовании в качестве вспенивающего агента одного только CO_2 .

ФУВ(ж) являются также особо желательными при изготовлении теплоизоляционной пены. ФУВ'ы, в целом, имеют более низкую теплопроводность, чем полимеры. Поэтому

25 остаточный ФУВ в полимерной пене обычно понижает теплопроводность пены по сравнению с подобной полимерной пеной без остаточного ФУВ. ФУВ(ж) имеют более низкое давление паров, чем ФУВ(г), и потому обладают меньшей способностью проникания из полимерной пены, чем ФУВ(г). В результате композиции вспенивающего агента, содержащие ФУВ(ж), дают полимерную пену, которая показывает более медленное

30 увеличение теплопроводности во времени, чем полимерная пена, полученная с использованием ФУВ(г) вместо ФУВ(ж). Кроме того, благодаря тому, что ФУВ(ж) склонны оставаться в пене дольше, чем ФУВ(г), они дают меньший вклад в эмиссию органических веществ, чем ФУВ(г). ФУВ(ж) являются также более технологичными, чем газообразные при нормальном давлении материалы, из-за своего более низкого давления паров.

35 Например, для ФУВ(ж) не требуется сжижения под давлением, обычно используемого для газообразных при нормальном давлении материалов.

ФУВ(ж), пригодные для использования в настоящем изобретении, включают любой ФУВ, имеющий температуру кипения 14°C или выше, предпочтительно 30°C или выше, и ниже чем 120°C . Примеры подходящих ФУВ(ж) включают алифатические соединения, такие как

40 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-пентафторбутан (HFC-365mfc), 1-фторбутан, нонафторциклопентан, перфтор-2-метилбутан, 1-фторгексан, перфтор-2,3-диметилбутан, перфтор-1,2-диметилциклобутан, перфторгексан, перфторизогексан, перфторциклогексан, перфторгептан, перфторэтилциклогексан, перфтор-1,3-диметилциклогексан и перфтороктан; а также ароматические соединения, такие как

45 фторбензол, 1,2-дифторбензол, 1,4-дифторбензол, 1,3-дифторбензол, 1,3,5-трифторбензол, 1,2,4,5-тетрафторбензол, 1,2,3,5-тетрафторбензол, 1,2,3,4-тетрафторбензол, пентафторбензол, гексафторбензол и 1-фтор-3-(трифторметил)бензол. Ароматические ФУВ'ы могут быть особенно совместимыми с ароматическими полимерами и в результате остаются в полимерной пене, приготовленной из ароматического полимера,

50 дольше, чем неароматические ФУВ'ы. Поэтому ароматические ФУВ'ы могут быть привлекательными для использования с ароматическими полимерами. В целом, HFC-365mfc и HFC-245fa являются предпочтительными благодаря их возрастающей доступности и легкости применения, причем HFC-365mfc является более

предпочтительным, поскольку он имеет более высокую температуру кипения, чем HFC-245fa. Особо предпочтительными являются ФУВ(ж), имеющие температуру кипения выше 30°C, такие как HFC-365mfc, поскольку они не требуют сжижения во время процесса вспенивания.

Кроме того, в композициях по настоящему изобретению ФУВ(ж) предпочтительно имеет температуру кипения 30°C или выше, если композиция включает CO₂ и только один ФУВ(ж), и композиция в основном свободна от низкокипящих простых эфиров и низкокипящих углеводородов, отличных от ФУВ(ж).

ФУВ(ж) в композиции вспенивающего агента может иметь температуру кипения от 14°C или выше до 120°C, если: (а) более 50% масс. от композиции вспенивающего агента составляет CO₂ и композиция содержит по меньшей мере один ФУВ(ж); (b) более 50% масс. от композиции вспенивающего агента составляет CO₂ и композиция дополнительно содержит ФУВ, имеющий температуру кипения ниже 14°C, и по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, низкокипящих спиртов и низкокипящих карбонильных соединений; или (с) композиция состоит, главным образом, из CO₂ и одного ФУВ.

Концентрация ФУВ(ж) относительно общей массы композиции вспенивающего агента составляет более чем 0% масс., обычно 1% масс. или более, предпочтительно 2% масс. или более, более предпочтительно 3% масс. или более, обычно, 95% или менее. Выше 95% масс. происходит избыточная пластификация полимера, дающая плохую полимерную пену. Концентрация ФУВ(ж) относительно общей массы композиции вспенивающего агента может составлять, например, 5% масс. или более, 10% масс. или более, 25% масс. или более, 50% масс. или более или 75% масс. или более, как требуется.

Композиция вспенивающего агента может дополнительно включать по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент. Дополнительные вспенивающие агенты являются полезными для снижения плотности полимерной пены за счет увеличения суммарного мольного содержания вспенивающего агента. Предпочтительно дополнительные вспенивающие агенты позволяют увеличить количество молей вспенивающего агента без урона от по меньшей мере одного из следующего: уменьшения размера ячеек, увеличения плотности, снижения геометрической стабильности и повышения затрат.

Дополнительные вспенивающие агенты включают физические и химические вспенивающие агенты. Подходящие физические вспенивающие агенты включают воду, ФУВ(г), такие как метилфторид, дифторметан (HFC-32), перфторметан, этилфторид (HFC-161), 1,1-дифторэтан (HFC-152a), 1,1,1-трифторэтан (HFC-143a), 1,1,2,2-тетрафторэтан (HFC-134), 1,1,1,2-тетрафторэтан (HFC-134a), пентафторэтан (HFC-125), перфторэтан, 2,2-дифторпропан (HFC-272fb), 1,1,1-трифторпропан (HFC-263fb) и 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (HFC-227ea); неорганические газы, такие как аргон, азот и воздух; органические вспенивающие агенты, такие как алифатические углеводороды, имеющие от одного до девяти атомов углерода (C₁-C₉), включая метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, неопентан, циклобутан и циклопентан; полностью или частично галогенированные алифатические углеводороды, имеющие от одного до четырех атомов углерода (C₁-C₄); алифатические спирты, имеющие от одного до пяти атомов углерода (C₁-C₅), такие как метанол, этанол, н-пропанол и изопропанол; карбонилсодержащие соединения, такие как ацетон, 2-бутанон и ацетальдегид. Подходящие химические вспенивающие агенты включают азодикарбонамид, азодиизобутиронитрил, бензолсульфогидразид, 4,4-оксибензолсульфонилсемикарбазид, п-толуолсульфонилсемикарбазид, азодикарбоксилат бария, N,N'-диметил-N,N'-динитрозотерефталамид, тригидразинотриазин и бикарбонат натрия. Предпочтительные дополнительные вспенивающие агенты включают НКС, такие как метанол, этанол и изопропанол; НКК, такие как ацетон, 2-бутанон и ацетальдегид, воду и ФУВ(г).

В общем случае концентрация любого индивидуального дополнительного вспенивающего агента находится желательно ниже предела растворимости данного

вспенивающего агента в полимере, определенного с учетом присутствия остальной композиции вспенивающего агента. Опытный специалист может без излишнего экспериментирования определить подходящее количество дополнительных вспенивающих агентов для данной композиции вспенивающего агента. Дополнительные вспенивающие агенты могут составлять 20% масс. или менее, более предпочтительно 30% масс. или менее, еще более предпочтительно 40% масс. или менее и наиболее предпочтительно 60% масс. или менее от композиции вспенивающего агента. Композиция вспенивающего агента может быть в основном свободна от каких-либо дополнительных вспенивающих агентов.

ФУВ(г), CO_2 и любые дополнительные вспенивающие агенты рассчитываются на 100% композиции вспенивающего агента.

В одном примере подходящая композиция вспенивающего агента содержит от 30% масс. до 70% масс. (включительно) HFC-365mfc, где остальное до 100% составляет CO_2 .

В другом примере подходящая композиция вспенивающего агента содержит 20-30% масс. HFC-365mfc, где остальное до 100% составляет CO_2 , и по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент (предпочтительно HFC-134a, этанол или их смесь).

Настоящее изобретение относится далее к способу приготовления полимерной пены расширением полимера в процессе, пригодном для образования полимерной пены с использованием композиции вспенивающего агента по настоящему изобретению.

Обычно композиция вспенивающего агента присутствует в концентрации относительно массовой доли полимерной смолы, большей, чем ноль частей на сто (0 ч./100 ч.), и меньшей или равной 20 ч./100 ч. Композиции вспенивающего агента в количестве выше 20 ч./100 ч. в расчете на полимер дают полимерную пену, имеющую нежелательные свойства, такие как более высокая плотность чем требуется для использования в качестве изоляции. Желательной концентрацией композиции вспенивающего агента в расчете на массу полимера является 4 ч./100 ч. или более, предпочтительно 5 ч./100 ч. или более и 18 ч./100 ч. или менее.

Любой обычный процесс вспенивания пены пригоден для изготовления полимерной пены с использованием композиции вспенивающего агента по данному изобретению.

Обычно полимерную пену готовят путем пластификации полимера (обычно, пластифицируя термопластичный полимер нагревом), ввода в него композиции вспенивающего агента под начальным давлением для образования вспениваемой композиции, воздействия на вспениваемую композицию давления вспенивания, которое ниже начального давления, и предоставления вспениваемой композиции возможности расширяться в полимерную пену. Обычно термопластичный полимер пластифицируют, нагревая его до рабочей температуры около или выше температуры стеклования полимера, для того, чтобы получить термопластифицированную полимерную композицию. Для образования вспениваемой полимерной композиции к термопластифицированной полимерной композиции добавляют композицию вспенивающего агента. Компоненты композиции вспенивающего агента добавляют по отдельности или в любом числе комбинаций. Композицию вспенивающего агента вводят в пластифицированный полимер в периодическом или непрерывном процессе, таком как смешение с помощью экструдера или перемешивающего блендера. Начальное давление является достаточным для того, чтобы предотвратить существенное расширение вспениваемой полимерной композиции и тщательно диспергировать в ней вспенивающий агент. Начальное давление часто является более высоким, чем атмосферное давление (760 мм рт. ст.). Для того чтобы вызвать расширение вспениваемой полимерной композиции до полимерной пены, или понижают давление над вспениваемой композицией до давления вспенивания или транспортируют вспениваемую полимерную композицию в зону вспенивания с давлением вспенивания. Давление вспенивания является более низким, чем начальное давление, и может быть выше или ниже атмосферного давления, но обычно является атмосферным давлением. Давление вспенивания является достаточно низким, чтобы композиция вспенивающего агента могла раздуть вспениваемую полимерную композицию.

Охлаждение термопластичной вспениваемой композиции до температуры ниже рабочей перед тем, как подвергнуть вспениваемую композицию действию давления вспенивания, может улучшить свойства пены. Вспениваемую полимерную композицию можно охлаждать в экструдере или в другом перемешивающем устройстве или в отдельных

5 теплообменниках.

Квалифицированный специалист понимает, что существует много вариантов общей методики, а также другие способы получения полимерной пены, которые пригодны для настоящего изобретения. Например, патент США 4323528 описывает способ изготовления полиолефиновых пен способом аккумулирующей экструзии. Процесс аккумулирующей

10 экструзии включает: 1) смешение термопластичного материала и композиции вспенивающего агента для образования вспениваемой полимерной композиции; 2) экструдирование вспениваемой полимерной композиции в зону выдержки, поддерживаемую при температуре и давлении, которые предшествуют вспениванию вспениваемой полимерной композиции, где зона выдержки имеет мундштук,

15 определяющий открытие отверстия головки экструдера в зону более низкого давления, при котором вспенивается вспениваемая полимерная композиция, и открываемую заслонку, закрывающую мундштук головки; 3) периодическое открытие заслонки и приложение к вспениваемой композиции в основном противонаправленного механического давления с помощью движущегося плунжера для того, чтобы эжектировать ее из зоны задержки через

20 мундштук головки в зону более низкого давления; 4) приложение к вспениваемой композиции механического давления, направленного в основном параллельно (3), и 5) расширение эжектированной вспениваемой полимерной композиции в зоне более низкого давления, образуя полимерную пену.

Подходящие для использования в настоящем изобретении полимеры включают

25 термопластичные полимеры, в частности полимеры из группы, состоящей из винильных ароматических полимеров, таких как полистирол; винильных ароматических полимеров, модифицированных каучуком, таких как высокоударопрочные полистиролы (ВУППС); винильных ароматических сополимеров, таких как стирольно-акрилонитрильные или стирольно-бутадиеновые сополимеры; гидрированных винильных ароматических

30 полимеров и сополимеров, таких как гидрированный полистирол и гидрированные стирольно-бутадиеновые сополимеры; альфа-олефиновых гомополимеров, таких как полиэтилен низкой плотности, полиэтилен и полипропилен высокой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности (сополимер этилен/октен-1) и другие сополимеры этилена с сополимеризуемым мономером с моноэтиленовой ненасыщенностью, таким как альфа-

35 олефин, имеющий от 3 до 20 атомов углерода; сополимеры пропилена с сополимеризуемым мономером с моноэтиленовой ненасыщенностью, таким как альфа-олефин, имеющий от 4 до 20 атомов углерода; сополимеров этилена с винильным ароматическим мономером, таких как интерполимеры этилен/стирол; этилен-пропиленовых сополимеров; сополимеров этилена с алканом, таких как этилен-гексановый сополимер,

40 термопластичных полиуретанов (ТППУ); и их комбинаций или смесей, в особенности комбинаций полистирола и этилен-стирольного интерполимера.

Другие подходящие полимеры включают поливинилхлорид, поликарбонаты, полиамиды, полиимиды, поли(сложные)эфиры, такие как полиэтилентерефталат, сополимеры полиэфиров и модифицированные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат-гликоль

45 (ПЭТФ-Г), фенолформальдегидные смолы, термопластичные полиуретаны (ТППУ), биоразлагаемые полисахариды, такие как крахмал, и полимеры и сополимеры полимолочной кислоты.

Полимером предпочтительно является полиэтилен (ПЭ), полистирол (ПС), полипропилен (ПП) и комбинации ПС и этилен-стирольного интерполимера (ЭСИП),

50 комбинация ЭСИП и ПЭ, комбинация ЭСИП и ПП, комбинация ПС, ПЭ и ЭСИП или комбинация ЭСИП с любым одним или несколькими из полиолефиновых или этилен-альфа-олефиновых сополимеров, терполимеры или интер-полимеры, полученные с использованием металлоценового катализатора или катализатора усложненной геометрии

(таких как катализаторы INSITE™ The Dow Chemical Company, где INSITE является торговой маркой The Dow Chemical Company). Более предпочтительным полимером является ПС.

Вспениваемые полимерные композиции могут включать дополнительные добавки, такие как добавки, являющиеся общеупотребительными при изготовлении полимерной пены вспениванием. Примеры подходящих дополнительных добавок включают пигменты, модификаторы вязкости, замедлители воспламенения, блокаторы инфракрасного излучения (такие как выбранные из группы, состоящей из сажи, графита, золота, алюминия и двуокиси титана), ядрообразующие агенты, модификаторы проникания и агенты, облегчающие экструзию. Дополнительные добавки обычно диспергируют в полимере.

Настоящее изобретение дополнительно относится к полученной вспениванием полимерной пене, содержащей остатки композиции вспенивающего агента, включающие ФУВ(ж) и CO_2 . Полимерная пена может дополнительно содержать добавочные вспенивающие агенты, если они включены в композицию вспенивающего агента. Можно установить присутствие ФУВ(ж), CO_2 и любых добавочных вспенивающих агентов, используя стандартные аналитические методы, такие как газовая хроматография. Полимерные пены по настоящему изобретению особенно полезны в качестве теплоизоляторов.

Полимерные пены по настоящему изобретению могут иметь любую физическую конфигурацию, известную из практики, такую как лист, планка или сросшиеся параллельные пряди и/или листы. Предпочтительно, полимерная пена представляет собой планку, более предпочтительно планку, имеющую площадь поперечного сечения 30 см^2 или более и толщину в поперечном сечении по меньшему измерению 0,25 дюйма (6,4 мм) или более, более предпочтительно 0,375 дюйма (9,5 мм) или более, еще более предпочтительно 0,5 дюйма (12,7 мм) или более. Возможна полимерная пена, имеющая меньшее измерение до 8 дюймов (200 мм). Верхний предел для меньшего измерения ограничен возможностями оборудования для вспенивания. При наличии достаточно большого оборудования вполне достижимо меньшее измерение выше 8 дюймов (200 мм).

Полимерные пены по настоящему изобретению предпочтительно имеют плотность 10 кг/м^3 или более, обычно 25 кг/м^3 или более и обычно 100 кг/м^3 или менее, более часто 45 кг/м^3 или менее. Полимерным пенам, имеющим плотность ниже 10 кг/м^3 , обычно не хватает желаемой структурной целостности. Полимерные пены по настоящему изобретению могут иметь плотность до той плотности, исключительно, которую имеет комбинация использованных при изготовлении пены полимера и добавок.

Полимерная пена по настоящему изобретению может быть открытаячейистой (более 20% открытых ячеек) или закрытаячейистой (менее 20% открытых ячеек), но предпочтительной является пена, имеющая менее 10% открытых ячеек, так как обычно она имеет более низкую теплопроводность, чем более открытаячейистая пена. Определение содержания открытых ячеек проводили согласно методу D2856-A American Society for Testing and Materials (ASTM). Обычно полимерная пена по настоящему изобретению имеет теплопроводность 90 суток после изготовления (определенную согласно стандартному методу EN28301 при использовании температуры образца 10°C) $35 \text{ мВт/м}\cdot\text{К}$ или менее, предпочтительно $33 \text{ мВт/м}\cdot\text{К}$ или менее.

Полимерные пены по настоящему изобретению имеют средний размер ячейки более 0,05 мм, предпочтительно более 0,075 мм, более предпочтительно более 0,1 мм и менее 2 мм, предпочтительно менее 1,2 мм. Средний размер ячеек определяли, используя метод ASTM D3576 со следующими изменениями: (1) изображение пены получали, используя оптическую или электронную микроскопию, а не проекцию изображения на экран; и (2) рисовали линию известной длины, которая пересекала более 15 ячеек, а не линию длиной 30 мм.

Следующие примеры дополнительно поясняют изобретение, но не ограничивают его объем. В следующих примерах определяли: плотность - по методу ASTM D-1622, средний

размер ячеек - по методу ASTM D-3576 с ранее упомянутыми изменениями, содержание открытых ячеек - по методу ASTM D-2856 и теплопроводность - по стандартному методу EN-28301 при использовании температуры образца 10°C. Теплопроводность для каждой пены определяли или спустя 29 суток после изготовления (лямбда-29 суток), или спустя 90 суток после изготовления (лямбда-90 суток), как указано ниже. Все величины ч./100 ч. в сравнительных примерах и примерах представляют массовые части на сто массовых частей полимерной смолы. Остаточный вспенивающий агент в пене определяли, используя газовую хроматографию паровой фазы. Образец пены 5 г помещали в вакуумный шкаф, продували гелием в течение 2-3 мин, используя вакуум, и затем нагревали образец в шкафу до 160°C под вакуумом. Пробу газа из вакуумного шкафа впрыскивали в газовый хроматограф, оборудованный 2 разными колонками: (1) 5% SP 1200 плюс 1,75% бентона на хромосорбе W-HP, и (2) Hayesep Q. Температура термостата колонок была 130°C. Первая колонка разделяет летучие ароматические вещества и ненасыщенные органические вещества. Вторая колонка разделяет окись углерода, двуокись углерода и воздух. Для определения газовых компонентов на выходе из колонок использовали детектор типа Carle Series 400.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР А: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ОДНОЙ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

В 50-мм одношнековом экструдере при 200°C плавил 100 масс. частей ПС смолы (90 масс. частей ПС смолы XZ40 и 10 масс. частей смолы PS680, обе от The Dow Chemical Company) вместе с 2,8 ч./100 ч. гексабромциклододекана, 0,15 ч./100 ч. концентрата фталоцианина меди (20% масс. фталоцианина меди в ПС смоле), 0,2 ч./100 ч. стеарата бария, 0,4 ч./100 ч. линейного полиэтилена низкой плотности (DOWLEX® 2247A, DOWLEX является торговой маркой The Dow Chemical Company) и 0,15 ч./100 ч. тетранатрийпирофосфата для образования расплава полимера. ПС смола XZ40 имеет средний массовый молекулярный вес (M_w) 151000, полидисперсность (M_w/M_n) 3,1 и индекс текучести расплава (ИТР) 33 г/10 мин. ИТР определяли, используя метод ASTM D-1238 (190°C, нагрузка 5 кг). В расплав полимера впрыскивали под давлением 164 бар (16,4 мПа) 4,7 ч./100 ч. CO₂ и перемешивали. Охлаждали до 125°C и вспенивали полимерную смесь через щелевую головку экструдера (ширина 50 мм с отверстием 0,8 мм) под атмосферным давлением, образуя полимерную пену толщиной 30 мм и шириной 180 мм (Сравнительный пример А).

Свойства для сравнительного примера А приведены в таблице 1.

ПРИМЕРЫ 1-3: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И HFC-365mfc

Пены примеров 1-3 готовили по методике, подобной сравнительному примеру А, используя композицию вспенивающего агента, состоящую из CO₂ и HFC-365mfc (от Atofina) в качестве вспенивающего агента. Концентрации CO₂ и HFC-365mfc для каждого примера приведены в таблице 1. Общее число молей вспенивающего агента на 100 г ПС (моль/100 г ПС) поддерживали на уровне 0,10-0,11, стараясь держать постоянным количество молекул вспенивающего агента.

Таблица 1					
Свойство	Единицы измерения	Сравн.	Пример	Пример	Пример
		пример А	1	2	3
Концентрация CO ₂	%масс. от композиции вспенивающего агента	100	68	51	32
Концентрация HFC-365mfc	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	32	49	68
Концентрация композиции вспенивающего агента	ч./100 ч. в расчете на ПС	4,7	5,9	7,1	8,8
Суммарный вспенивающий агент	моль/100 г ПС	0,11	0,11	0,11	0,10
Остаток HFC-365mfc спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	0	30	42	49
Плотность	кг/м ³	41	40	38	38
Средний размер ячеек	мм	0,2	0,2	0,2	0,3
Содержание открытых ячеек	процент	0,8	0,7	2,2	2,7
Лямбда-90 суток	мВт/м·К	36	34	33	31

Примеры 1-3 показывают, что замена CO₂ на HFC-365mfc в композиции вспенивающего

агента для ПС пен дает ПС пену с более низкой теплопроводностью на 90-е сутки, чем у подобной пены, полученной вспениванием одним CO₂ (сравнительный пример А). Примеры 1-3 подтверждают также измеримое количество HFC-365mfc в пене спустя 90 суток после изготовления.

Пример 3 дополнительно показывает, что композиция вспенивающего агента, содержащая 32% масс. HFC-365mfc, ФУВ(ж) и 68% масс. CO₂, дает пену, имеющую больший средний размер ячеек, чем у подобной пены, приготовленной с одним только CO₂ (сравнительный пример А).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР В: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И HFC-134a

Пену готовили по процедуре, подобной сравнительному примеру А, за исключением использования композиции вспенивающего агента, состоящей из 70% масс. CO₂ и 30% масс. HFC-134a. Композиция вспенивающего агента включает 5,9 ч./100 ч. вспенивающего агента (в расчете на массу ПС) и 0,11 моль/100 г ПС вспенивающего агента. Свойства пены для сравнительного примера В приведены в таблице 2.

ПРИМЕРЫ 4-6: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА, HFC-134a И HFC-365mfc

Пены в примерах 4-6 готовили по процедуре, подобной сравнительному примеру В, за исключением замены части CO₂ и HFC-134a на HFC-365mfc. Таблица 2 содержит доли каждого компонента в композиции вспенивающего агента и параметры пены для каждого из примеров 4-6. Общее число моль/100 г ПС вспенивающего агента поддерживали на уровне 0,10-0,11, стараясь держать постоянным количество молекул вспенивающего агента.

Примеры 4-6 показывают, что замена CO₂ и HFC-134a на HFC-365mfc (ФУВ с температурой кипения выше 30°C) в композиции вспенивающего агента для ПС пен дает ПС с более низкой теплопроводностью на 90-е сутки и большим средним размером ячеек. Данные таблицы 2 для примеров 4-6 показывают также, что HFC-365mfc остается в ПС пене дольше, чем HFC-134a.

Таблица 2					
Свойство	Единицы измерения	Сравн. пример	Пример 4	Пример 5	Пример 6
		В			
Концентрация CO ₂	% масс. от композиции вспенивающего агента	70	57	55	32
Концентрация HFC-134a	% масс. от композиции вспенивающего агента	30	31	14	0
Концентрация HFC-365mfc	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	12	31	68
Концентрация композиции вспенивающего агента	ч./100 ч. в расчете на ПС	5,9	6,35	6,5	8,8
Суммарный вспенивающий агент	моль/100 г ПС	0,11	0,11	0,10	0,10
Остаток HFC-134a спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	23	26	7	0
	% от первоначальной загрузки	77	85	50	--
Остаток HFC-365mfc спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	0	11	22	49
	% от первоначальной загрузки	--	92	71	72
Плотность	кг/м ³	48	47	36	38
Средний размер ячеек	мм	0,15	0,22	0,19	0,26
Содержание открытых ячеек	процент	0	0	1	3
Лямбда-90 суток	мВт/м·К	33	30	32	31

ПРИМЕРЫ 7-9: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА И HFC-245fa

Пены в примерах 7-9 готовили по процедуре, подобной сравнительному примеру А, за исключением использования композиции вспенивающего агента, состоящей из CO₂ и HFC-245fa. Таблица 3 содержит доли компонентов композиции вспенивающего агента и свойства пены для примеров 7-9 и сравнительного примера А.

Таблица 3

Свойство	Единицы измерения	Сравн. пример	Пример 7	Пример 8	Пример 9
		A			
Концентрация CO ₂	% масс. от композиции вспенивающего агента	100	81	66	57
Концентрация HFC-245fa	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	19	34	43
Концентрация композиции вспенивающего агента	г./100 г. в расчете на ПС	4,7	5,2	5,9	6,9
Суммарный вспенивающий агент	моль/100 г ПС	0,11	0,1	0,1	0,1
Остаток HFC-245fa спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	0	6	19	24
Плотность	кг/м ³	41	39	41	40
Средний размер ячеек	мм	0,21	0,25	0,25	0,27
Лямбда-90 суток	мВт/м·К	36	34	33	34

Примеры 7-9 показывают, что частичная замена CO₂ в композиции вспенивающего агента для ПС пены на HFC-245fa, ФУВ(ж) дает ПС пену с более низкой лямбда-90 суток и большим средним размером ячеек.

Примеры 7-9 дополнительно показывают, что HFC-245fa, ФУВ(ж) в сочетании с CO₂ дает полимерную пену, имеющую больший средний размер ячеек по сравнению с пеной, приготовленной при использовании одного CO₂ в качестве вспенивающего агента.

ПРИМЕРЫ 10-11: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА, HFC-365mfc и HFC-245fa

Пены в примерах 10-11 готовили по процедуре, подобной сравнительному примеру А, за исключением использования композиции вспенивающего агента, состоящей из CO₂, HFC-365mfc и HFC-245fa. Таблица 4 содержит доли компонентов композиции вспенивающего агента и свойства пены для сравнительного примера А и примеров 10-11.

Примеры 10-11 показывают, что частичная замена CO₂ в композиции вспенивающего агента для ПС пены на HFC-365mfc и HFC-245fa, ФУВ(ж) дает ПС пену, имеющую более низкую величину лямбда-90 суток, чем у подобной пены, полученной вспениванием одним только CO₂ (сравнительный пример А).

Таблица 4				
Свойство	Единицы измерения	Сравнит. пример А	Пример 10	Пример 11
			10	11
Концентрация CO ₂	% масс. от композиции вспенивающего агента	100	74	55
Концентрация HFC-365mfc	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	17	30
Концентрация HFC-245fa	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	9	15
Концентрация композиции вспенивающего агента	г./100 г. в расчете на ПС	4,7	5,7	6,6
Суммарный вспенивающий агент	моль/100 г ПС	0,1	0,1	0,1
Остаток HFC-365mfc спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	--	17	22
Остаток HFC-245fa спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	--	0	1,5
Плотность	кг/м ³	41	41	40
Средний размер ячеек	мм	0,21	0,2	0,3
Содержание открытых ячеек	процент	0,83	1,0	2,3
Лямбда-90 суток	мВт/м·К	36	35	34

ПРИМЕРЫ 12-14: ВСПЕНИВАНИЕ ПС ПЕНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИИ ВСПЕНИВАЮЩЕГО АГЕНТА, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ЭТАНОЛ

Пены в примерах 12-14 готовили по процедуре, подобной сравнительному примеру А, за исключением использования композиции вспенивающего агента, содержащей CO₂, ФУВ и этанол. Таблица 5 содержит составы композиций вспенивающего агента и свойства для примеров 12-14.

Таблица 5				
Свойство	Единицы измерения	Пример 12	Пример 13	Пример 14
		12	13	14
Концентрация CO ₂	% масс. от композиции вспенивающего агента	51	51	53
Концентрация HFC-365mfc	% масс. от композиции вспенивающего агента	21	26	0

Концентрация HFC-245fa	% масс. от композиции вспенивающего агента	14	0	27
Концентрация HFC-134a	% масс. от композиции вспенивающего агента	0	13	0
Концентрация этанола	% масс. от композиции вспенивающего агента	14	10	20
Концентрация композиции вспенивающего агента	ч./100 ч. в расчете на ПС	7,1	7,65	7,4
Суммарный вспенивающий агент	моль/100 г ПС	0,12	0,13	0,14
Остаток HFC-365mfc спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	14	23	0
Остаток HFC-245fa спустя 90 суток после изготовления	% масс. относительно массы ПС смолы	10	9	18
Плотность	кг/м ³	33	35	34
Средний размер ячеек	мм	0,27	0,17	0,25
Содержание открытых ячеек	процент	1,5	0,9	0,6
Лямбда-90 суток	мВт/м.К	34	35	35

Примеры 12-14 показывают, что низкокипящие спирты, в частности этанол, могут быть частью композиции вспенивающего агента для ПС пен вместе с CO₂ и одним или несколькими из ФУВов, имеющих температуру кипения 14°C или выше.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР С: ПЕНА, СОДЕРЖАЩАЯ САЖУ

Полимерную композицию сравнительного примера С готовили смешением в расплаве в одношнековом 64 мм экструдере ПС смолы (M_w 168000 и M_w/M_n 2,44; ИТР 11 г/10 мин) с 5 ч./100 ч. концентрата сажи (концентрат представляет собой 50% масс. сажи AROSPERSE[®] в полистирольной смоле, AROSPERSE является торговой маркой J.M.Huber Corporation и доступен от Engineered Carbons, Inc.), 2,8 ч./100 ч.

гексабромциклододекана, 0,2 ч./100 ч. стеарата бария, 0,2 ч./100 ч. линейного полиэтилена низкой плотности DOWLEX 2247A и 0,15 ч./100 ч. тетраэтилпирофосфата для образования расплава полимера. Все величины ч./100 ч. даны относительно 100 массовых частей ПС смолы (включая и сырую ПС смолу, и смолу в концентрате сажи).

Расплав полимера нагревали до 200°C и впрыскивали 4,7 ч./100 ч. CO₂. Расплав полимера охлаждали до 123°C и экструдировали через щелевую экструзионную головку шириной 50 мм, имеющую зазор 1,8 мм. Расплав полимера растрескивался во время экструзии при формировании доски полимерной пены толщиной 25 мм и шириной 180 мм.

ПРИМЕР 15: САЖА С HFC-365mfc и CO₂

Пену в примере 15 готовили так же, как описано в сравнительном примере С, используя 0,11 моль/100 г ПС композиции вспенивающего агента, состоящей из 39% масс. CO₂ и 61% масс. HFC-365mfc (% масс. в расчете на массу композиции вспенивающего агента). Экструдировали и формировали сплошную доску толщиной 25 мм и шириной 180 мм. Полученная пена содержит 2,5 ч./100 ч. сажи и имеет плотность 52 кг/м³, содержание открытых ячеек 4,4% и не содержит поверхностных трещин.

Пример 15 показывает в свете сравнительного примера С, что HFC-365mfc может действовать как вспомогательное вещество при приготовлении содержащей сажу ПС пены с использованием в рецептуре композиции вспенивающего агента с CO₂ и при таких условиях, при которых в отсутствие HFC-365mfc во время экструзии образуются трещины.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ D, E, F И G

Полимерную композицию сравнительного примера D готовили смешением в расплаве в одношнековом 64-мм экструдере ПС смолы (M_w 168000 и M_w/M_n 2,44; ИТР 11 г/10 мин) с 15 ч./100 ч. концентрата сажи (концентрат представляет собой 33% масс. сажи SEVACARB[®] MT-LS в описанной полистирольной смоле, SEVACARB является торговой маркой Columbian Chemical Company), 2,6 ч./100 ч. гексабромциклододекана, 0,2 ч./100 ч. стеарата бария, 0,4 ч./100 ч. линейного полиэтилена низкой плотности DOWLEX 2247A и 0,2 ч./100 ч. тетраэтилпирофосфата для образования расплава полимера. Все величины ч./100 ч. даны относительно 100 массовых частей ПС смолы (включая и сырую ПС смолу, и смолу в концентрате сажи). Расплав полимера нагревали до 200°C и впрыскивали 4,8 ч./100 ч. CO₂. Расплав полимера охлаждали до 125°C и экструдировали через щелевую экструзионную головку шириной 50 мм, имеющую зазор 1 мм для образования пены сравнительного примера D.

Пены в сравнительных примерах E, F и G готовили при таких же рецептурах,

технологическом оборудовании и условиях, как в сравнительном примере D, но заменяя часть CO₂ на HFC-134a. Таблица 6 показывает концентрации CO₂ и HFC-134a в сравнительных примерах D-G.

ПРИМЕРЫ 16-18

- 5 Пены в примерах 16-18 готовили при таких же рецептурах, технологическом оборудовании и условиях, как в сравнительном примере D, заменяя часть CO₂ на HFC-365mfc в таких же мольных концентрациях, как у HFC-134a в сравнительных примерах E, F и G. Таблица 6 содержит относительные концентрации компонентов вспенивающего агента.
- 10 Сравнение сравнительных примеров E-G со сравнительным примером D выявляет мало изменений в каких-либо свойствах пены при замене CO₂ на HFC-134a. В отличие от этого, сравнение примеров 16-18 со сравнительным примером D или со сравнительными примерами E-G показывает, что среднее процентное содержание открытых ячеек резко уменьшается при использовании HFC-365mfc. Величины лямбда в примерах 16-18 также
- 15 ниже, чем в сравнительных примерах E-G.

20

25

30

Компонент/ свойство	Единицы	Сравн.	Сравн.	Сравн.	Сравн.	Пример	Пример	Пример
	измерения	пример	пример	пример	пример	16	17	18
		D	E	F	G			
CO ₂	% масс. от суммарного вспенивающего агента	100	75	59	42	67	50	33
HFC-134a	% масс. от суммарного вспенивающего агента	0	25	41	58	0	0	0
HFC-134a	мольная доля от суммарного вспенивающего агента	0	0,13	0,23	0,37	0	0	0
HFC-365mfc	% масс. от суммарного вспенивающего агента	0	0,0	0,0	0,0	33	50	67
HFC-365mfc	мольная доля от суммарного вспенивающего агента	0	0	0	0	0,13	0,23	0,37
Суммарный вспенивающий агент	ч./100 ч.	4,8	5,6	6,3	7,1	6,4	7,4	9,0
Суммарно молей вспенивающего агента	моль/100 г ПС	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Плотность пены	кг/м ³	42,5	42,8	43,6	42,9	43,3	42,6	42,9
Средний размер ячеек	мм	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,14
Среднее содержание открытых ячеек	%	50,2	40,4	21,9	51,8	6,0	11,7	6,7
Лямбда-29 суток	мВт/м.К (AT 10°C)	32,0	31,3	30,9	31,9	30,4	30,4	27,0

- 35 Примеры 16-18 показывают, что жидкий ФУВ облегчает введение сажи в термопластичную пену при использовании вспенивающего агента CO₂, достигая в то же время более низкого содержания открытых ячеек и более низкой теплопроводности, чем при использовании вспенивающего агента, содержащего только CO₂ или CO₂ с HFC-134a.
- 40 Можно ожидать результатов, подобных результатам примеров 1-18, для других описанных здесь композиций вспенивающих агентов и полимерных смол.

Формула изобретения

- 45 1. Композиция вспенивающего агента, содержащая
- (a) жидкую двуокись углерода;
- (b) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C,
- в которой более 50% от массы композиции составляет двуокись углерода и в которой концентрация (b) составляет более 0 мас.% композиции.
- 50 2. Композиция вспенивающего агента по п.1, дополнительно содержащая, по меньшей мере, один добавочный вспенивающий агент, выбранный из воды и спиртов, имеющих температуру кипения при атмосферном давлении ниже 120°C.
3. Композиция вспенивающего агента по п.1, в которой указанная композиция

вспенивающего агента содержит только один фторуглеводород.

4. Композиция вспенивающего агента по п.1, дополнительно содержащая по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения ниже 14°C.

5. Композиция вспенивающего агента по п.1, дополнительно содержащая (с) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения ниже 14°C, и (d) по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, спиртов, кетонов и альдегидов, где указанные спирты, кетоны и альдегиды имеют температуру кипения ниже 120°C.

10. Композиция вспенивающего агента по п.5, где (b) представляет 1,1,1,3,3-пентафторбутан; (с) представляет 1,1,1,2-тетрафторэтан или 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан; (d) представляет этанол.

7. Композиция вспенивающего агента по п.1, состоящая из жидкой двуокиси углерода и одного фторуглеводорода, имеющего температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C.

15. Композиция вспенивающего агента по п.1 или 7, в которой фторуглеводород представляет 1,1,1,3,3-пентафторбутан.

9. Композиция вспенивающего агента по п.1 или 7, в которой концентрация фторуглеводорода составляет 30 мас.% или выше и 50 мас.% или ниже в расчете на массу композиции вспенивающего агента.

20. Способ получения полимерной пены, включающий формование раздувом вспениваемой полимерной композиции в процессе, пригодном для образования полимерной пены, с использованием композиции вспенивающего агента, выбранной из группы, состоящей из композиций вспенивающего агента по пп.1-9.

25. Полимерная пена, содержащая (a) термопластичный полимер, имеющий определенные здесь ячейки; (b) двуокись углерода; (с) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения выше 30°C и ниже 120°C; где по меньшей мере часть (b) и (с) остается в указанных ячейках и указанная полимерная пена свободна от каких-либо низкокипящих простых эфиров или низкокипящих углеводородов, отличных от (с), и дополнительно содержащая блокатор инфракрасного излучения, выбранный из группы, состоящей из сажи, графита, золота, алюминия и двуокиси титана, диспергированный в указанном полимере.

30. Полимерная пена, содержащая (a) термопластичный полимер, имеющий определенные здесь ячейки; (b) двуокись углерода; (с) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения 14°C или выше и ниже 120°C; (d) по меньшей мере один фторуглеводород, имеющий температуру кипения ниже 14°C; (e) по меньшей мере один дополнительный вспенивающий агент, выбранный из воды, спиртов, кетонов и альдегидов, где указанные спирты, кетоны и альдегиды имеют температуру кипения ниже 120°C; (f) блокатор инфракрасного излучения, выбранный из группы, состоящей из сажи, графита, золота, алюминия и двуокиси титана, где по меньшей мере часть (b), (с), (d) и (e) остается в указанных ячейках, и (f) диспергирован в указанном полимере.

13. Полимерная пена по п.12, в которой (с) представляет собой 1,1,1,3,3-пентафторбутан.

45. Вспениваемая композиция, содержащая термопластичный полимер, содержащий диспергированную в нем композицию вспенивающего агента, выбранную из группы, состоящей из композиций вспенивающих агентов по пп.1-9.

50. Вспениваемая композиция, содержащая термопластичный полимер, содержащий диспергированный в нем блокатор инфракрасного излучения и композицию вспенивающего агента, которая включает двуокись углерода и фторуглеводород, имеющий температуру кипения 14°C или выше.

16. Вспениваемая композиция по п.15, где указанный блокатор инфракрасного излучения выбирают из сажи и графита.