

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010147920/05, 30.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.04.2008 US 61/047,765

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2012 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 20.09.2013 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2008/030399 A1, 13.03.2008. SPIEGEL
A.M. Determining and correcting "moment bias" in
gradient polymer elution chromatography. Journal
of Chromatography A. 2003, vol.96, №1-2, p.p.45-
51. JP 05039323 A, 19.02.1993. US 6103775 A,
15.08.2000. RU 2247756 C2, 10.03.2005. RU
2276164 C2, 10.05.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.11.2010(86) Заявка РСТ:
US 2009/038718 (30.03.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/131795 (29.10.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ХУД Лоренс С. (US),
КОСТЕ Стефан (US),
ХИШЕН Вильям А. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)(54) ПЕНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА-АКРИЛОНИТРИЛА С
ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ АСИММЕТРИЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерному пеноматериалу, включающему композицию на основе термопластичных полимеров, где 75 или более процентов по массе всех негалогенированных полимеров в полимерном пеноматериале составляют композицию сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющую распределение содержания

полимеризованного акрилонитрила с положительной асимметрией, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного акрилонитрила и среднее содержание сополимеризованного акрилонитрила 20 массовых процентов или менее. Описан способ получения полимерного пеноматериала,

включающий вспенивание полимерной композиции при давлении, более низком, чем давление смещения. Технический результат - получение полимерного пеноматериала с минимальными поверхностными дефектами

даже в случае использования порообразующего средства, включающего воду, и при более высоких температурах щеки экструзионной целевой головки. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 7 табл., 5 пр.

RU 2 4 9 3 1 8 1 C 2

RU 2 4 9 3 1 8 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08J 9/12 (2006.01)*C08L 25/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010147920/05, 30.03.2009**(24) Effective date for property rights:
30.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:
25.04.2008 US 61/047,765(43) Application published: **27.05.2012 Bull. 15**(45) Date of publication: **20.09.2013 Bull. 26**(85) Commencement of national phase: **25.11.2010**(86) PCT application:
US 2009/038718 (30.03.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/131795 (29.10.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KhUD Lorens S. (US),
KOSTE Stefan (US),
KhIShEN Vill'jam A. (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhISi (US)**(54) POSITIVE SKEW STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER-BASED FOAM MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a polymer foam material which includes a composition based on thermoplastic polymers, where 75 wt % or more of all non-halogenated polymers in the polymer foam material make up a composition of styrene-acrylonitrile copolymers, having polymerised acrylonitrile content distribution with a positive skew, a positive percent difference between the mean and the median copolymerised acrylonitrile content

distribution, and mean copolymerised acrylonitrile content of 20 wt % or less. Described is a method of producing foam material, which involves foaming a polymer composition at pressure below the mixing pressure.

EFFECT: obtaining polymer foam material with minimal surface defects even when using a blowing agent containing water and at higher temperatures of the cheek of the slit die.

10 cl, 7 tbl, 5 ex

Указание перекрестной ссылки

Эта заявка притязает на преимущество Предварительной Заявки США: U.S. Provisional Application No. 61/047765, поданной 25 апреля 2008 г.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Область техники, к которой относится Изобретение

Изобретение относится к пеноматериалу на основе экструдированного полимера стирола-акрилонитрила и к способу получения такого пеноматериала.

Описание материалов, использованных при экспертизе заявки

Подвергается критическому рассмотрению получение экструдированного полимерного пеноматериала, который имеет желательное качество поверхностного слоя, при использовании воды в качестве порообразующего средства. Вода имеет тенденцию вызывать нежелательные поры-кратеры (также называемые как газовые пузырьки), которые могут разрушать поверхность пеноматериала. Ссылки известного уровня техники предлагают некоторые пути для снижения нежелательных эффектов водного порообразующего средства при получении экструдированного пеноматериала.

В международной публикации PCT WO 2008140892 раскрыто, что применение сополимера стирола-акрилонитрила (SAN), имеющего коэффициент полидисперсности менее чем 2,5, в комбинации с порообразующим средством, включающим воду и фторированное соединение, может в результате давать полимерный пеноматериал, имеющий хорошее качество поверхностного слоя, который не содержит газовых пузырьков.

Патент Соединенных Штатов (USP) 5380767 раскрывает то, что повышение растворимости в воде стироловой полимерной композиции или включение в стироловую полимерную композицию добавки, которая улучшает растворимость в воде стироловой полимерной композиции, может давать в результате мономодальный пеноматериал с закрытыми порами из стиролового полимера даже с водным порообразующим средством.

Желательно дополнительно улучшить уровень техники получения пеноматериала на основе экструдированного термопластичного полимера с использованием водного порообразующего средства по сравнению с этими известными способами.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Неожиданно, авторы настоящего изобретения обнаружили, что композиции сополимеров SAN, характеризующиеся наличием положительной асимметрии распределения содержания сополимеризованного акрилонитрила (AN), положительной разности между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного AN и среднего содержания сополимеризованного AN 20 массовых процентов или менее, дают в результате полимерный пеноматериал, имеющий меньше поверхностных дефектов, чем подобный полимерный пеноматериал (сходные содержание открытых пор, плотность и коэффициент полидисперсности полимера), приготовленный аналогичным образом, но с использованием композиции сополимеров SAN, имеющей характеристики, выходящие за пределы этих диапазонов, особенно в случае использования порообразующего средства, включающего воду, и в особенности в случае изготовления экструзионным способом при температуре щеки экструзионной щелевой головки выше 100 градусов Цельсия. Композиции сополимеров SAN, имеющие положительную асимметрию распределения содержания AN, положительную разность между средним и медианным содержанием сополимеризованного AN и среднее содержание

сополимеризованного AN, составляющее 20 массовых процентов или менее, обеспечивают желательное преимущество над другими сополимерами SAN, посредством предоставления возможности изготавливать полимерные пеноматериалы, имеющие немного поверхностных дефектов, с использованием более широкого диапазона температур щеки экструзионной щелевой головки в сравнении с ранее возможным. Делая это удивительное открытие, авторы изобретения обнаружили неожиданную тенденцию, заключающуюся в возможности изготавливать полимерный пеноматериал с минимальными поверхностными дефектами даже в случае использования порообразующего средства, включающего воду, и при более высоких температурах щеки экструзионной щелевой головки, путем сдвигания асимметрии распределения содержания AN в сополимере SAN в более положительный диапазон, с особенно желательным качеством поверхности, имеющим место в том случае, когда сополимер SAN имел положительную асимметрию распределения содержания AN.

В первом аспекте настоящее изобретение представляет собой полимерный пеноматериал, включающий композицию на основе термопластичных полимеров, имеющий поры, установленные в таковом, где 75 или более процентов по массе всех негалогенированных полимеров в полимерном пеноматериале составляет композиция сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющая распределение содержания полимеризованного акрилонитрила с положительной асимметрией, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного AN, и среднее содержание сополимеризованного AN, составляющее 20 массовых процентов или менее.

Желательные варианты осуществления первого аспекта дополнительно включают одну из следующих характеристик или любую комбинацию из двух или более следующих характеристик: композиция сополимеров стирола-акрилонитрила содержит 0,5 массовых процентов или менее, исходя из общей массы композиции сополимеров стирола-акрилонитрила, сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющих содержание сополимеризованного акрилонитрила более чем 30 массовых процентов; композиция сополимеров стирола-акрилонитрила составляет 95 процентов по массе или более всех негалогенированных полимеров в композиции на основе термопластичных полимеров; наличие менее чем 30%-ого содержания открытых пор и плотности 64 килограмма на кубический метр или менее; наличие среднего размера вертикальных пор 0,15 миллиметров или более и 0,35 миллиметров или менее; и полимерный пеноматериал имеет, по меньшей мере, одну поверхность, и 80% или более любой части поверхности размером 200 квадратных сантиметров, которая находится по центру на поверхности пеноматериала и занимает до 80% относительно размеров поверхности пеноматериала, не имеет видимых дефектов.

Во втором аспекте настоящее изобретение представляет собой способ получения полимерного пеноматериала, включающий следующие стадии: (а) обеспечение вспениваемой полимерной композиции при температуре смешения и давлении смешения, где вспениваемая полимерная композиция содержит композицию на основе термопластичных полимеров и порообразующее средство; и (б) подвергание вспениваемой полимерной композиции воздействию давления, более низкого, чем давление смешения, и обеспечение ей условий для расширения с превращением в полимерный пеноматериал; где 75 процентов или более по массе всех негалогенированных полимеров во вспениваемой полимерной композиции составляет композиция сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющая распределение

содержания полимеризованного акрилонитрила с положительной асимметрией в распределении содержания AN, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного AN, и среднее содержание сополимеризованного AN, составляющее 20 массовых процентов или менее.

Желательные варианты осуществления второго аспекта дополнительно включают одну из следующих характеристик или любую комбинацию из двух или более следующих характеристик: композиция сополимеров стирола-акрилонитрила содержит 0,5 массовых процентов или менее, исходя из общей массы композиции сополимеров стирола-акрилонитрила, сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющих содержание сополимеризованного акрилонитрила более чем 30 массовых процентов; способ представляет собой экструзионный способ получения пеноматериала, и стадия (b) включает выдавливание вспениваемой полимерной композиции через экструзионную щелевую головку в зону с более низким давлением по сравнению с давлением смещения, и, где экструзионная щелевая головка имеет температуру щęki экструзионной головки, которая составляет 100 градусов Цельсия или выше; полимерный пеноматериал имеет, по меньшей мере, одну основную поверхность и ширину и дополнительно характеризуется 80%-ми или более любой части размером 200 квадратных сантиметров любой основной поверхности пеноматериала, которая находится по центру основной поверхности пеноматериала и занимает до 80% ширины пеноматериала, не имеющими видимых дефектов; температура щęki экструзионной щелевой головки составляет 110 градусов Цельсия или выше; композиция сополимеров стирола-акрилонитрила составляет 95 процентов по массе или более всех негалогенированных полимеров в полимерном пеноматериале; полимерный пеноматериал дополнительно характеризуется наличием менее чем 30%-ого содержания открытых пор и плотности 64 килограмма на кубический метр или менее; полимерный пеноматериал дополнительно характеризуется наличием среднего размера вертикальных пор 0,15 миллиметров или более и 0,35 миллиметров или менее; полимерный пеноматериал имеет, по меньшей мере, одну основную поверхность и ширину, и дополнительно характеризуется 80%-ми или более любой части размером 200 квадратных сантиметров любой основной поверхности пеноматериала, которая находится по центру на основной поверхности пеноматериала и которая занимает до 80% относительно ширины поверхности пеноматериала, не имеющими видимых дефектов; и порообразующее средство включает воду.

Способ настоящего изобретения является полезным в получении пеноматериалов настоящего изобретения. Пеноматериалы настоящего изобретения являются полезными в качестве теплоизоляционных материалов, особенно в строительстве и в производстве строительных материалов и конструкций.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Термины

«ASTM» означает «Американское Общество Испытания Материалов», и его используют для обозначения конкретного способа испытания. Присоединенный через дефис индекс в номере испытания обозначает год утверждения способа испытания. При отсутствии такого индекса в номере способа испытания, способ испытания относится к наиболее употребительному способу до даты приоритета этого документа.

«Газовый пузырек» и «поры-кратеры» являются взаимозаменяемыми и относятся к пустотам размером, равным диаметрам составных пор, которые легко видны невооруженным глазом. Образование газового пузырька может привести к

разрушению поверхности пеноматериала в ходе расширения пеноматериала и посредством этого вызвать дефекты на поверхности пеноматериала. Газовые пузырьки, которые разрушают поверхность пеноматериала, обычно возникают на поверхности пеноматериала в виде лунок, раковин или кратеров, которые, как

правило, больше, чем средний размер пор пеноматериала.
 «Состав акрилонитрила» или «состав AN», «концентрация полимеризованного акрилонитрила» и «концентрация полимеризованного AN» являются взаимозаменяемыми, и каждый из этих терминов относится к количеству сополимеризованного акрилонитрила в полимерной молекуле в массовом проценте, исходя из массы полимера.

«Распределение содержания акрилонитрила», «распределение содержания сополимеризованного акрилонитрила», «распределение концентрации полимеризованного акрилонитрила», «распределение концентрации полимеризованного AN» и «содержание сополимеризованного AN» являются взаимозаменяемыми, и каждый из этих терминов относится к распределению составов сополимеризованного акрилонитрила относительно накопления полимеров, содержащих акрилонитрил. Иллюстрируют распределение содержания AN относительно накопления полимеров с использованием графика с X-осью, отражающей состав акрилонитрила (AN) в массовых процентах, и с Y-осью, отражающей массовую долю, относительно накопления полимеров.

Определяют распределение содержания AN для состава образцов SAN с использованием градиентной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Растворяют состав образцов в смеси растворителей, состоящей из 70 объемных процентов (объем.%) дихлорметана и 30 объем.% циклогексана, с получением 1,0-процентного по массе (масс.%) раствора SAN в растворителе. Фильтруют этот раствор с использованием 0,2-микрометрового политетрафторэтиленового (PTFE) фильтра (Fischer Scientific). Впрыскивают пять микролитров в жидкостной хроматограф (модель Agilent 1200 с детектором на диодной матрице) с получением адсорбционного фракционирования всех компонентов, находящихся в составе образцов. Используют колонку LunaTM CN, заполненную трехмикрометровыми частицами (Luna представляет собой товарный знак Phenomenx, Inc.). Выполняют элюирование с использованием смеси дихлорметана, ацетонитрила и циклогексана при скорости потока один миллилитр в минуту, где исходный состав представляет собой 100 масс.% циклогексана. Осуществляют линейную корректировку с доведением состава до 83 масс.% дихлорметана и 17 масс.% ацетонитрила в течение периода времени двадцать пять минут. Устанавливают детектор для отслеживания УФ-поглощения на 260 нанометрах с опорной длиной волны 360 нанометров. Получают калибровочную кривую для определения содержания сополимеризованного AN с использованием восьми сополимеров SAN, имеющих различные составы акрилонитрила с узким распределением, где составы колеблются в диапазоне от 5,3 до 36,9 масс.% акрилонитрила. Уравнение типичной калибровочной кривой представляет собой следующее:

$$AN_i = -10,24 + 0,0197t + 4,436 \times 10^{-6}t^2$$

где AN_i представляет собой содержание сополимеризованного акрилонитрила для фракции i элюирования в масс.%, и t представляет собой время элюирования для фракции i элюирования, где масс.% представляет собой массовый процент относительно массы всего полимерного образца, подвергаемого анализу.

«Асимметрия», или «коэффициент асимметрии», представляет собой одну меру

нарушения симметрии для распределения. Распределение, имеющее нулевую асимметрию, является симметричным относительно его среднего значения (например, гауссово распределение или нормальное распределение). Отрицательная асимметрия соответствует распределению, имеющему хвост, или концентрацию, увеличивающуюся до более высоких измеряемых значений, на более низкой стороне кривой распределения в сравнении с более высокой стороной кривой распределения, что является причиной того, что распределение имеет большее медианное значение, чем среднее значение. Положительная асимметрия соответствует распределению, имеющему хвост, или концентрацию, увеличивающуюся до более высоких измеряемых значений, на более высокой стороне кривой распределения, что является причиной того, что распределение имеет среднее значение большее, чем медианное значение. В соответствии с идеями настоящего изобретения, сополимеры, имеющие положительную асимметрию в распределении содержания AN, имеют больший средний состав AN, по сравнению с медианным составом AN. В этом документе, «асимметрия» или «коэффициент асимметрии» относится к асимметрии в распределении содержания AN в сополимерах SAN, если не указано иное. «Хвост» может включать один или более пиков значений концентрации, и он не ограничивается непрерывным снижением измеряемой концентрации.

Асимметрия или коэффициент асимметрии распределения может быть охарактеризован(а) фактором асимметрии (S), определяемым:

$$S = \kappa_3 / \kappa_2^{3/2}$$

где κ_2 и κ_3 представляют собой второй и третий моменты, соответственно, относительно распределения, которое определено ниже:

$$\kappa_2 = \sum_i [AN_i - \langle AN \rangle]^2 \Delta w_i / \sum_i \Delta w_i$$

$$\kappa_3 = \sum_i [AN_i - \langle AN \rangle]^3 \Delta w_i / \sum_i \Delta w_i$$

где

$$\langle AN \rangle = \sum_i AN_i \Delta w_i / \sum_i \Delta w_i$$

и

$\langle AN \rangle$ = средний состав акрилонитрила в образце в процентах по массе.

AN_i = состав акрилонитрила для фракции i элюирования в процентах по массе.

Δw_i = нормализованная по площади массовая доля сополимера в фракции i элюирования.

где процент по массе относится к массе, равной общей массе образца (то есть, массе полимерного образца, подвергаемого анализу).

Другим средством измерения или охарактеризовывания коэффициента асимметрии или нарушения симметрии распределения является использование разности, выраженной в процентах, между средним значением и медианным значением распределения. Например, в отношении содержания сополимеризованного AN эта разность, выраженная в процентах, ($\Delta\%$) составляет:

$$\Delta\% = ((\langle AN \rangle / AN_0) - 1) \times 100\%$$

где

$\langle AN \rangle$ = средний состав акрилонитрила в образце в процентах по массе.

AN_0 = медианное содержание AN, выраженное в процентах по массе, определяемое как содержание AN, где 50 масс.% сополимеров SAN имеют более высокое содержание сополимеризованного AN, и 50 масс.% сополимеров SAN имеют более низкое

содержание сополимеризованного AN.

«Основная» поверхность пеноматериала представляет собой поверхность пеноматериала, имеющую наибольшую площадь плоской поверхности (площадь поверхности, проецируемой на плоскость).

Пеноматериал имеет измерение «ширина», которое параллельно наименьшему измерению, определяющему основную поверхность пеноматериала. Если пеноматериал имеет квадратную основную поверхность, тогда ширина параллельна одному из наименьших измерений основной поверхности. В случае экструдированного термопластичного пеноматериала, ширина обычно лежит перпендикулярно направлению экструзии при получении пеноматериала. Направление экструзии представляет собой направление, в котором пеноматериал движется, проходя по экструзионной головке при вспенивании.

«Видимый дефект» на поверхности пеноматериала представляет собой нарушение сплошности поверхности пеноматериала, которое имеет размер нескольких пор и которое можно увидеть невооруженным человеческим глазом. «Видимый дефект» может обеспечить непосредственный доступ к двум или более порам пеноматериала через поверхность пеноматериала. Дефекты появляются непосредственно при образовании пеноматериала и обычно имеют неправильную форму (например, несимметрично сформованный контур замкнутой фигуры). Дефекты отличаются от специально измельченных желобков или пластинок, введенных в пеноматериал после образования пеноматериала, которые обычно имеют правильную форму. В качестве примера, газовый пузырек, который нарушает поверхность, может быть видимым дефектом.

Пеноматериал относится к категории, имеющей «поверхность пеноматериала высокого качества», если 80% или более любой части размером 200 квадратных сантиметров поверхности пеноматериала, которая находится по центру на поверхности пеноматериала и занимает до 80% измерений поверхности пеноматериала (например, ширины и длины для основной поверхности), не имеют видимых дефектов. Центрирование части поверхности пеноматериала на поверхности пеноматериала выполняют для избежания включения в оценку краев пеноматериала. Измеряют протяженность площади, не имеющей дефектов, на основной поверхности образцов пеноматериала с использованием программного обеспечения «ImageJ», которое общедоступно в компании National Institute of Health (доступно, например, на веб-сайте в Интернете <http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Используют «скользящее» (то есть, низкий угол падения луча) освечивание образца пеноматериала для обнаружения изъянов на поверхности в световом пятне. Накапливают изображения с использованием аппаратуры Dage MTI CCD-72 посредством 20-миллиметровой линзы (объектив) Nikon. Анализируют изображение на предмет доли поверхности, которая не имеет поверхностных изъянов. Такой способ измерения минимизирует ошибку человека при измерении видимых дефектов на поверхностях образца пеноматериала.

«Температура щеки экструзионной щелевой головки» относится к температуре части экструзионной щелевой головки, где вспениваемая композиция контактирует с экструзионной щелевой головкой в последний момент, когда она выходит из экструзионной щелевой головки. Щека экструзионной щелевой головки представляет собой последнюю часть экструзионной щелевой головки, с которой вспениваемая полимерная композиция контактирует прежде, чем выйти из экструзионной щелевой головки. Щеки экструзионной щелевой головки нагревают с помощью потока рециркуляции горячего масла. Температура щеки экструзионной щелевой головки

равна температуре масла, выходящего из экструзионной щелевой головки. Желательно, вспениваемая композиция, экструдруемая через экструзионную щелевую головку, имеет температуру поверхности, равную температуре щеки экструзионной щелевой головки на выходе из экструзионной щелевой головки.

Способ

Способ настоящего изобретения требует обеспечения вспениваемой полимерной композиции, содержащей композицию на основе термопластичных полимеров и порообразующее средство. 75 процентов или более по массе (масс.%), предпочтительно 90 масс.% или более, еще более предпочтительно 95 масс.% или более и возможно 100 масс.% всех негалогенированных полимеров во вспениваемой полимерной композиции составляют композицию сополимеров стирола-акрилонитрила (SAN), имеющую распределение сополимеризованного акрилонитрила (AN) с положительной асимметрией, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного AN, и среднее содержание сополимеризованного AN, составляющее 20 массовых процентов или менее. Это представляет собой необычную композицию сополимеров SAN. Хотя есть коммерчески доступные полимеры SAN, имеющие положительную асимметрию и даже положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного AN, однако авторам настоящего изобретения не удалось найти среди них какие-либо сополимеры SAN, которые бы имели среднее содержание сополимеризованного AN 20% или менее. Еще это представляет собой такой полимер, который, как обнаружили авторы изобретения, является необходимым в способе настоящего изобретения для получения пеноматериала настоящего изобретения - пеноматериала на основе сополимеров SAN, имеющего плотность 64 килограмма на кубический метр или менее, средний размер пор 0,15 миллиметров или более и один миллиметр или менее, и хорошее качество поверхностного слоя.

Композиция сополимеров SAN состоит из одного или двух или более типов сополимера SAN. Сополимер SAN в композиции сополимеров SAN может представлять собой блоксополимер, статистический сополимер, линейный, разветвленный сополимер или любую комбинацию таких типов сополимеров SAN. Компоненты полимеризованного AN желательно составляют 25 процентов по массе (масс.%) или менее, обычно 20 масс.% или менее, чаще обычного 15 масс.% или менее, исходя из общей массы композиции сополимеров SAN. Кроме того, компоненты полимеризованного AN составляют пять масс.% или более, предпочтительно десять масс.% или более, исходя из общей массы композиции сополимеров SAN.

Композиция сополимеров SAN желательно содержит немного вовсе не содержит сополимер SAN, имеющий содержание AN более чем 30 масс.%. Сополимеры, имеющие высокие уровни AN, повышают вязкость сополимерной композиции, что ухудшающим образом приводит к большему падению технологического давления во время вспенивания. Вспененные изделия с большими площадями поперечного сечения более трудно изготовить в том случае, когда имеет место сильное падение технологического давления. Желательно, композиция сополимеров SAN настоящего изобретения содержит менее чем 0,5 масс.%, предпочтительно, 0,2 масс.% или менее, еще более предпочтительно, 0,1 масс.% или менее и, наиболее желательно, 0 масс.% сополимеров SAN, имеющих содержание AN более чем 30 масс.%.

Композиция сополимеров SAN имеет распределение полимеризованного AN с положительной асимметрией. Это означает, что асимметрия распределения

полимеризованного AN составляет более чем ноль, и желательно 0,1 или более, предпочтительно 0,5 или более. Обычно, распределение полимеризованного AN имеет асимметрию, которая равна трем или менее.

5 Сополимер SAN желательно имеет выраженную в процентах разность между средним и медианным составом AN, которая является положительной, которая предпочтительно составляет один процент (%) или более. Сополимер SAN также обычно имеет выраженную в процентах разность между средним и медианным составом AN, которая составляет пять % или менее, предпочтительно четыре % или
10 менее, и может составлять два % или менее.

Композиция на основе термопластичных полимеров может содержать дополнительные термопластичные полимеры в дополнение к композиции сополимеров SAN, или может не содержать полимеры, отличные от композиции сополимеров SAN. Дополнительные термопластичные полимеры могут включать
15 любой один термопластичный полимер или любую комбинацию термопластичных полимеров, выбранных из следующего: стироловые полимеры и сополимеры, этиленовые полимеры и сополимеры и фторэластомеры.

Подходящие порообразующие средства включают любое одно порообразующее
20 вещество или любую комбинацию из двух или более порообразующих веществ, выбранных из следующего: неорганические газы, такие как диоксид углерода, аргон, азот и воздух; органические порообразующие вещества, такие как вода, алифатические и циклические углеводороды, имеющие от одного до девяти углеродов, включающие метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, неопентан,
25 циклобутан и циклопентан; полностью и частично галогенированные алканы и алкены, имеющие от одного до пяти углеродов, которые, предпочтительно, не содержат хлора (например, 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),
30 перфторэтан, 2,2-дифторпропан (HFC-272fb), 1,1,1-трифторпропан (HFC-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa) и 1,1,1,3,3-пентафторбутан (HFC-365mfc)); алифатические спирты, имеющие от одного до пяти углеродов, такие как метанол, этанол, н-пропанол и изопропанол; карбонил-
35 содержащие соединения, такие как ацетон, 2-бутанон и ацетальдегид; эфир-содержащие соединения, такие как диметиловый эфир, диэтиловый эфир, метил-этиловый простой эфир; карбоксилатные соединения, такие как метилформиат, метилацетат, этилацетат; карбоновая кислота и химические порообразующие
40 вещества, такие как азодикарбонамид, азодиизобутиронитрил, бензолсульфогидразид, 4,4-оксибензол-сульфонил-семи-карбазид, п-толуолсульфонил-семи-карбазид, азодикарбоксилат бария, N,N'-диметил-N,N'-динитрозотерефталамид, тригидразино-триазин и бикарбонат натрия.

Желательно, порообразующее средство представляет собой водное
45 порообразующее средство, что означает, что оно содержит воду. Желательно, порообразующее средство содержит 0,5 массовых частей или более, предпочтительно 0,8 массовых частей или более воды, в расчете на 100 массовых частей композиции на основе термопластичных полимеров.

50 Вспениваемая полимерная композиция может дополнительно содержать добавку, включающую одну или более одной добавки, выбранной из: веществ, ослабляющих инфракрасное излучение

(например, углеродная сажа, графит, металлические пластинки, диоксид титана);

глин, таких как природные поглощающие глины

(например, каолинит и монтмориллонит) и синтетические глины; зародышеобразующих веществ (например, тальк и силикат магния); добавок, придающих огнеупорные свойства (например, бромированные добавки, придающие
5 огнеупорные свойства, такие как гексабромциклододекан и бромированные полимеры и сополимеры, добавки, придающие огнеупорные свойства, содержащие трехвалентный фосфор, такие как трифенилфосфат, и наборы добавок, придающих огнеупорные свойства, которые могут включать синергически действующие вещества, такие как, например, дикумил и поликумил); смазывающих веществ (например,
10 стеарат кальция и стеарат бария); и из поглотителей кислоты (например, оксид магния и пирофосфат тетранатрия). Предпочтительный набор добавок, придающих огнеупорные свойства, включает комбинацию гексагалогенциклододекана (например, гексабромциклододекан) и бис(2,3-дибромпропиловый эфир) тетрабромбисфенола-А.

15 Обеспечивают вспениваемую полимерную композицию при температуре смешения и давлении смешения и затем предусматривают вспенивание путем подвергания вспениваемой полимерной композиции воздействию давления вспенивания, которое является ниже, чем давление смешения, и путем обеспечения вспениваемой полимерной композиции условий для расширения с превращением в полимерный
20 пеноматериал. Температура смешения находится на уровне температуры размягчения или выше температуры размягчения полимерной композиции, температуры, при которой композиция на основе термопластичных полимеров способна деформироваться и расширяться под давлением порообразующего средства при
25 подвергании воздействию давления вспенивания. Давление смешения является достаточно высоким, чтобы предотвратить поддающееся наблюдению (невооруженным глазом) вспенивание вспениваемой полимерной композиции. Давление вспенивания является ниже, чем давление смешения, и является достаточно
30 низким для того, чтобы позволить вспениваемой полимерной композиции расширяться под давлением вспенивающего вещества. Обычно давление вспенивания представляет собой атмосферное давление.

В его самом широком охвате, способ настоящего изобретения включает периодические способы (такие как способы получения пеноматериала с
35 использованием вспененных гранул), полупериодические способы (такие как способы с использованием накопительной экструзии) и непрерывные способы, такие как непрерывные экструзионные способы получения пеноматериала. Желательно, способ представляет собой полупериодический или непрерывный экструзионный способ.
40 Наиболее предпочтительно способ представляет собой экструзионный способ.

Способ получения пеноматериала с использованием вспененных гранул представляет собой периодический способ, который требует приготовления вспениваемой полимерной композиции путем внедрения порообразующего средства в
45 гранулы полимерной композиции (например, пропитывание гранул из композиции на основе термопластичных полимеров порообразующим средством под давлением). Каждая гранула становится вспениваемой полимерной композицией. Часто, хотя не обязательно, вспениваемые гранулы подвергают, по меньшей мере, двум стадиям расширения. Первоначальное расширение происходит под действием нагревания
50 гранул до температуры, превышающей температуру их размягчения, и в результате обеспечения условий порообразующему средству расширять гранулы. Второе расширение часто выполняют с большим количеством гранул в форме и при подвергании гранул воздействию пара для дополнительного их расширения и для

соединения их друг с другом оплавлением. Перед вторым расширением на поверхность гранул обычно наносят связывающее вещество для облегчения связывания гранул друг с другом. Получающийся в результате пеноматериал на основе вспененных гранул имеет характерную непрерывную сеть со структурой полимерных оболочек по всему пеноматериалу. Сеть со структурой полимерных оболочек соответствует поверхности каждой индивидуальной гранулы и охватывает группы пор по всему пеноматериалу. Эта сеть имеет более высокую плотность, чем часть пеноматериала, содержащая группы пор, которые эта сеть охватывает. Способы с использованием накопительной экструзии и с использованием обычной экструзии дают в результате пеноматериалы, которые не содержат сеть с такой структурой полимерных оболочек.

Накопительная экструзия представляет собой полунепрерывный экструзионный способ, который включает: 1) смешение термопластичного материала и композиции порообразующих веществ с образованием вспениваемой полимерной композиции; 2) экструдирование вспениваемой полимерной композиции в зону выдержки, поддерживаемую при температуре и давлении, которые не дают вспениваемой полимерной композиции вспениваться; где зона выдержки имеет экструзионную щелевую головку, определяющую проем отверстия в зону с более низким давлением, при котором вспениваемая полимерная композиция вспенивается, и открываемый литник, закрывающий отверстие экструзионной щелевой головки; 3) периодическое открывание литника с практически одновременным прикладыванием механического давления посредством подвижного плунжера к вспениваемой полимерной композиции для выталкивания ее из зоны выдержки через отверстие экструзионной щелевой головки в зону с более низким давлением, и 4) обеспечение выталкиваемой вспениваемой полимерной композиции условий для расширения с образованием пеноматериала. Патент США: USP 4 323528, включенный в этот документ путем ссылки, раскрывает, в контексте с изготовлением полиолефиновых пеноматериалов, такой способ, который также еще можно легко адаптировать к пеноматериалу на основе ароматического полимера.

В обычном экструзионном способе приготавливают вспениваемую полимерную композицию термопластичного полимера с порообразующим средством в экструдере путем нагревания композиции на основе термопластичных полимеров до ее размягчения, путем смешения композиции порообразующих веществ вместе с композицией размягченных термопластичных полимеров при температуре смешения и давлении смешения, которое предотвращает поддающееся наблюдению расширение порообразующего средства в сколь-нибудь значительной степени (предпочтительно, которое предотвращает любое расширение порообразующего средства) и затем путем выдавливания вспениваемой полимерной композиции через экструзионную щелевую головку в зону с условиями окружающей среды, имеющими температуру и давление ниже температуры и давления смешения. При выдавливании вспениваемой полимерной композиции в зону с более низким давлением, порообразующее средство расширяет термопластичный полимер с превращением в пеноматериал на основе термопластичных полимеров. Желательно, охлаждать вспениваемую полимерную композицию после смешения и до выдавливания ее через экструзионную щелевую головку. В непрерывном способе выдавливают вспениваемую полимерную композицию при фактически постоянной скорости в зону с более низким давлением для обеспечения условий протекания практически непрерывного вспенивания.

Одним из неожиданных преимуществ, которые обеспечивает термопластичная

полимерная композиция настоящего изобретения, является то, что она позволяет приготовить пеноматериал на основе экструдированного термопластичного полимера, имеющий поверхность высокого качества, предпочтительно основную поверхность высокого качества, при использовании водного порообразующего средства в более широком диапазоне температур щеки экструзионной щелевой головки по сравнению с иными возможными, в частности, при более высокой температуре щеки экструзионной щелевой головки по сравнению с иными возможными. Например, полимерный пеноматериал, имеющий поверхность высокого качества, можно получить экструзионным способом настоящего изобретения с использованием температур щеки экструзионной щелевой головки 100 градусов Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) или выше, даже 105°C или выше, даже 110°C или выше. В результате, доступным является более широкое технологическое окно, что улучшает возможность оператора производить продукт из пеноматериала высокого качества, несмотря на изменение при регулировании температур щеки экструзионной щелевой головки и повышать производительность технологической установки.

Желательно, способ настоящего изобретения дает в результате пеноматериал, имеющий площадь поперечного сечения, по меньшей мере, 50 см^2 , предпочтительно, 75 см^2 или более, еще более предпочтительно, 100 см^2 или более.

Пеноматериал

Способ настоящего изобретения позволяет получить полимерный пеноматериал настоящего изобретения. В его самом широком охвате, полимерный пеноматериал настоящего изобретения, имеющий поры, установленные в нем, содержит композицию на основе термопластичных сополимеров, где композиция термопластичных полимеров является такой же, какая описана для способа настоящего изобретения, включая различные варианты осуществления композиции на основе термопластичных полимеров, которые описаны для способа настоящего изобретения. Полимерный пеноматериал настоящего изобретения желательно имеет поверхность пеноматериала высокого качества.

Полимерный пеноматериал желательно имеет плотность 64 килограмма на кубический метр (кг/м^3) или менее, более предпочтительно, 48 кг/м^3 или менее, еще более предпочтительно, 35 кг/м^3 или менее и может иметь плотность 30 кг/м^3 или менее. Определяют плотность пеноматериала в соответствии со способом D-1622-03 согласно стандартам ASTM.

Полимерный пеноматериал может быть открытоячеистым (может иметь открытые поры) или закрытоячеистым (может иметь закрытые поры), но предпочтительно закрытоячеистым. Открытоячеистый пеноматериал имеет содержание открытых пор 30% или более, на основании способа D6226-05 в соответствии со стандартом ASTM. Закрытоячеистый пеноматериал имеет содержание открытых пор менее чем 30%, на основании способа D6226-05 в соответствии со стандартом ASTM. Желательно, пеноматериал настоящего изобретения имеет содержание открытых пор 2 0% или менее, предпочтительно, 10% или менее, более предпочтительно, 5% или менее, еще более предпочтительно, 1% или менее и может иметь содержание открытых пор 0% согласно способу 6226-05 в соответствии со стандартами ASTM.

Поры полимерного пеноматериала желательно имеют средний размер пор, или средний размер вертикальных пор, 0,15 миллиметров или более и один миллиметр или менее, предпочтительно, 0,5 миллиметров или менее, более предпочтительно, 0,35 миллиметров или менее согласно способу D-3576-04 в соответствии со стандартами ASTM. Полимерный пеноматериал может иметь мультимодальное

(включая бимодальное) или мономодальное распределение по размеру пор. Размер вертикальных пор относится к величине поры в вертикальном направлении. Вертикальное направление соответствует направлению толщины пеноматериала, которое перпендикулярно основной поверхности пеноматериала.

Полимерный пеноматериал может содержать добавки, аналогичные вспениваемой полимерной композиции. Например, полимерный пеноматериал может содержать одну или более одной добавки, выбранной из: веществ, ослабляющих инфракрасное излучение (например, углеродная сажа, графит, металлические пластинки, диоксид титана); глин, таких как природные поглощающие глины (например, каолинит и монтмориллонит) и синтетические глины; зародышеобразующих веществ (например, тальк и силикат магния); добавок, придающих огнеупорные свойства (например, бромированные добавки, придающие огнеупорные свойства, такие как гексабромциклододекан и бромированные полимеры и сополимеры, добавки, придающие огнеупорные свойства, содержащие трехвалентный фосфор, такие как трифенилфосфат, и наборы добавок, придающих огнеупорные свойства, которые могут включать синергически действующие вещества, такие как, например, дикумил и поликумил); смазывающих веществ (например, стеарат кальция и стеарат бария); и поглотителей кислоты (например, оксид магния и пирофосфат тетранатрия). Предпочтительный набор добавок, придающих огнеупорные свойства, включает комбинацию гексагалогенциклододекана (например, гексабромциклододекан) и бис(2, 3-дибромпропиловый эфир) тетрабромбисфенола-А.

Полимерные пеноматериалы настоящего изобретения являются особенно полезными в качестве теплоизоляционных материалов. Например, размещение полимерного пеноматериала настоящего изобретения между двумя средами, которые отличаются по температуре, предназначено способствовать термическому изолированию одной среды от другой. Полимерные пеноматериалы также могут работать в качестве акустических ослабителей.

Примеры

Следующие примеры предназначены для иллюстрирования вариантов осуществления настоящего изобретения. В этом документе «pph» относится к массовым частям на 100 массовых частей полимерной композиции, если не указано иное.

Приготавливают образцы пеноматериалов из смол, которые охарактеризованы в таблице 1. Подают одну из полимерных смол со скоростью 200 фунтов в час в экструдер при температуре смешения приблизительно 200°C с получением полимерного расплава. Добавляют к расплаву следующие добавки: 0,15 pph (массовых частей на 100 массовых частей полимерной композиции) стеарата бария, 0,3 pph линейного полиэтилена низкой плотности (полиэтилен с брендом DOWLEX®; DOWLEX представляет собой товарный знак компании The Dow Chemical Company), 0,2 pph талька (тальк Varog-R MISTRON®, MISTRON представляет собой товарный знак компании Luzenac America Inc., Corporation) и 0,90 pph добавки, придающей огнеупорные свойства, (SAYTEX® HP-900, SAYTEX представляет собой товарный знак компании Albemarle Corp.), 0,03 pph термостабилизатора (THERM-CHEK® 832, THERM-CHEK представляет собой товарный знак компании Ferro Corp.), 0,02 pph антиокислителя NAUGARD® XL-1 (NAUGARD представляет собой товарный знак компании Chemtura Corp.).

Таблица 1				
Свойство	Единицы измерения	Смола 1	Смола 2	Смола 3

Среднемассовая молекулярная масса (Mw)	Граммы на моль	128750	130500	134567
Среднечисловая молекулярная масса (Mn)	Граммы на моль	54850	55850	57400
Коэффициент полидисперсности (Mw/Mn)		2,35	2,34	2,34
Компонент смолы с Mw <25000	Масс. %	9,05	8,7	8,33
Компонент смолы с Mw >1000000	Масс. %	0	0	0
Медианное значение %AN (AN0)	Масс. %	15,5	16,0	16,2
Среднее значение %AN <AN>	Масс. %	15,1	15,9	16,8
Δ%	%	-2,8	0,3	3,7
Коэффициент асимметрии		-1,30	-0,42	0,89
Сополимер SAN с >30 масс. % AN	Масс. % всех сополимеров SAN	0,0	0,0	0,0

Добавляют к полимерному расплаву, когда он еще находится в экструдере, следующие порообразующие вещества в следующих концентрациях: 7,5 ррh 1,1,1,2-тетрафторэтана (HFC-134a); 1,2 ррh диоксида углерода и 0,9 ррh воды, с получением вспениваемой полимерной композиции. Охлаждают вспениваемую полимерную композицию до температуры вспенивания 130°C и выдавливают вспениваемую смесь через экструзионную щелевую головку в зону с атмосферным давлением.

Приготавливают пеноматериалы с использованием трех различных температур щęki экструзионной щелевой головки: 90°C, 100°C и 110°C. Получающиеся в результате пеноматериалы представляют собой образцы пеноматериала, которые служат в качестве сравнительных примеров или примеров настоящего изобретения, в зависимости от полимерной смолы.

Определяют плотность пеноматериала в соответствии с методикой, изложенной в способе D-1622-03 согласно стандартам ASTM.

Определяют средний размер вертикальных пор в соответствии с методикой, изложенной в способе D-3576-04 согласно стандартам ASTM.

Определяют содержание открытых пор в соответствии с методикой, изложенной в способе D-6226-05 согласно стандартам ASTM.

Сравнительный пример А (смола 1)

Приготавливают образцы сравнительного примера А с использованием смолы 1. Приготавливают образец сравнительного примера А (i) с использованием температуры щęki экструзионной щелевой головки 90°C, образец сравнительного примера А (ii) с использованием температуры щęki экструзионной щелевой головки 100°C и образец сравнительного примера А (iii) с использованием температуры щęki экструзионной щелевой головки 110°C. Таблица 2 представляет свойства образцов сравнительного примера А.

Таблица 2				
Сравнительный пример	Единицы измерения	A(i)	A(ii)	A(iii)
Температура щęki экструзионной щелевой головки	(°C)	90	100	110
Плотность (с учетом структуры оболочек)	(кг/м ³)	32,5	33,5	32,7
Средний размер вертикальных пор	(мм)	0,24	0,27	0,24
Площадь поперечного сечения	(см ²)	76,8	74,2	79,4
Содержание открытых пор	%	0	1,1	2,8
Поверхность пеноматериала высокого качества	Да (Y) или нет (N)	Y	Y	N

Каждый из образцов сравнительного примера А имеет мономодальное распределение по размеру пор. Образцы сравнительного примера А, изготовленные при температуре щęki экструзионной щелевой головки 90°C и 100°C, также имеют поверхность пеноматериала высокого качества. Однако, образец сравнительного примера А, изготовленный при температуре щęki экструзионной щелевой головки

110°C, не имеет поверхности пеноматериала высокого качества.

Сравнительный пример В (смола 2)

Приготавливают образцы сравнительного примера В с использованием смолы 2. Приготавливают образец сравнительного примера В(i) с использованием температуры
 5 щеки экструзионной щелевой головки 90°C, образец сравнительного примера В(ii) с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 100°C и образец сравнительного примера В(iii) с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 110°C. Таблица 3 представляет свойства образцов сравнительного
 10 примера В.

Таблица 3				
Сравнительный пример	Единицы измерения	В(i)	В(ii)	В(iii)
Температура щеки экструзионной щелевой головки	(°C)	90	100	110
15 Плотность (с учетом структуры оболочек)	(кг/м ³)	33,6	34,4	32,8
Средний размер вертикальных пор	(мм)	0,24	0,24	0,24
Площадь поперечного сечения	(см ²)	75,5	73,5	84,5
Содержание открытых пор	%	1,1	0,8	2,9
Поверхность пеноматериала высокого качества	Да (Y) или нет (N)	Y	Y	N

20 Каждый из образцов сравнительного примера В имеет мономодальное распределение по размеру пор. Образцы сравнительного примера В, изготовленные при температуре щеки экструзионной щелевой головки 90°C и 100°C, также имеют поверхность пеноматериала высокого качества. Однако, образец сравнительного
 25 примера В, изготовленный при температуре щеки экструзионной щелевой головки 110°C, не имеет поверхности пеноматериала высокого качества. Образец сравнительного примера В(iii) при оценке качества является ближе к такой категории, как имеющий поверхность пеноматериала высокого качества, по сравнению с образцом сравнительного примера А(iii), что показывает то, что повышение величины
 30 асимметрии в смоле SAN имеет тенденцию улучшать качество поверхностного слоя, и то, что высшее качество поверхностного слоя по-прежнему не достигается с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 110°C.

Пример 1 (смола 3)

35 Приготавливают образцы примера 1 с использованием смолы 3. Приготавливают образец примера 1(i) с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 90°C, образец примера 1(ii) с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 100°C и образец примера 1(iii) с использованием температуры щеки экструзионной щелевой головки 110°C. Таблица 4 представляет
 40 свойства образцов примера 1.

Таблица 4				
Пример 1	Единицы измерения	1(i)	1(ii)	1(iii)
Температура щеки экструзионной щелевой головки	(°C)	90	100	110
45 Плотность (с учетом структуры оболочек)	(кг/м ³)	33,5	34,0	33,6
Средний размер вертикальных пор	(мм)	0,26	0,28	0,28
Площадь поперечного сечения	(см ²)	74,2	77,4	78,1
Содержание открытых пор	%	0,6	0,3	2,6
Поверхность пеноматериала высокого качества	Да (Y) или нет (N)	Y	Y	N

50 Каждый из образцов примера 1 имеет мономодальное распределение по размеру пор, и каждый из образцов Примера 1 относится к категории, имеющей поверхность пеноматериала высокого качества - даже образцы, приготовленные при температуре

щеки экструзионной щелевой головки 110°C.

Примеры образцов на основе смесей

Подходящие композиции сополимеров SAN могут представлять собой смеси индивидуальных сополимеров SAN, даже смеси с сополимерами SAN, которые выходят за пределы подходящей композиции сополимеров SAN, при условии, что смесь относится к категории подходящей композиции сополимеров SAN.

В таблице 5 представлены для сравнения свойства шести смол на основе сополимеров SAN. В таблице 6 описаны композиции сополимеров SAN для примеров образцов на основе смесей в единицах массовых процентов каждой смолы, в расчете, исходя из общей массы композиции сополимеров SAN, и с учетом характеристик состава акрилонитрила.

Таблица 5							
Свойство	Единицы измерения	Смола 4	Смола 5	Смола 6	Смола 7	Смола 8	Смола 9
Среднемассовая молекулярная масса (Mw)	Граммы на моль	122000	145000	129000	140000	117000	125000
Среднечисловая молекулярная масса (Mn)	Граммы на моль	53400	65800	57000	61000	51000	54000
Коэффициент полидисперсности (Mw/Mn)		2,28	2,21	2,27	2,28	2,29	2,32
Медианное значение %AN (AN ₀)	Масс.%	15,6	15,9	15,9	11,1	20,4	18,0
Среднее значение % AN <AN>	Масс.%	15,6	16,0	15,8	11,0	20,3	18,0
Δ%	%	0,1	0,7	-0,2	-0,35	-0,26	0,02
Коэффициент асимметрии		0,28	1,06	0,34	-0,99	-0,44	0,15

Таблица 6				
Смола	Композиция примера 2 (масс.%)	Композиция примера 3 (масс.%)	Композиция примера 4 (масс.%)	Композиция примера 5 (масс.%)
4				40
5				40
6	60	60	20	
7	20		80	
8	20	10		20
9		30		
Медианное значение %AN (AN ₀)	15,80	16,40	11,37	15,81
Среднее значение %AN <AN>	15,84	16,91	12,02	16,58
Δ%	0,24	3,13	5,69	4,84
Коэффициент асимметрии	0,26	0,51	0,82	1,10
Масс.% сополимеров SAN с >30 масс.% AN	0,1	0,0	0,0	0,1

Приготавливают образцы примеров 2-5 способом, аналогичным способу приготовления предыдущих образцов пеноматериала, с получением трех образцов пеноматериалов для каждого примера, обозначенных индексом (i) для температуры щеки экструзионной щелевой головки 90°C, индексом (ii) для температуры щеки экструзионной щелевой головки 100°C и индексом (iii) для температуры щеки экструзионной щелевой головки 110°C. Таблица 7 представляет характеристики каждого образца пеноматериала примеров 2-5.

Таблица 7						
Пеноматериал	Температура щеки экструзионной щелевой головки (°C)	Плотность (с учетом структуры оболочек) (кг/м ²)	Средний размер пор (мм)	Площадь поперечного сечения (см ²)	Содержание открытых пор (%)	Поверхность пеноматериала высокого качества (да/нет)

2(i)	90	30,6	0,24	73,3	3,9	Да
2(ii)	100	30,9	0,23	72,9	4,0	Да
2(iii)	110	30,8	0,22	75,5	4,5	Да
3(i)	90	31,4	0,24	79,0	3,6	Да
3(ii)	100	31,1	0,24	78,6	4,4	Да
3(iii)	110	31,1	0,27	76,3	4,3	Да
4(i)	90	32,4	0,22	77,3	4,4	Да
4(ii)	100	31,9	0,24	75,5	4,7	Да
4(iii)	110	31,6	0,24	78,6	4,4	Да
5(i)	90	30,6	0,28	82,5	3,3	Да
5(ii)	100	30,6	0,28	82,9	2,0	Да
5(iii)	110	30,4	0,30	80,1	2,8	Да

Каждый из образцов примеров 2-5 имеет мономодальное распределение по размеру пор и неожиданно показывает поверхность пеноматериала высокого качества, даже в случае использования температуры щеки экструзионной щелевой головки 110°C.

Сравнительные примеры и примеры вариантов осуществления изобретения иллюстрируют то, что путем увеличения положительного аспекта асимметрии распределения содержания AN в сополимере SAN большие части основной поверхности образцов пеноматериала не имеют дефектов. Примеры 1-5 дополнительно показывают то, что использование композиции сополимеров SAN, имеющей положительную асимметрию распределения содержания AN, предусматривает изготовление полимерного пеноматериала, имеющего поверхность пеноматериала высокого качества, даже при использовании температуры щеки экструзионной щелевой головки выше 100°C, даже при температуре щеки экструзионной щелевой головки 110°C. Пример 1 иллюстрирует этот неожиданный результат с одним сополимером SAN в композиции сополимеров SAN. Примеры 2-5 иллюстрируют этот неожиданный результат со смесью сополимеров SAN, составляющей композицию сополимеров SAN.

Формула изобретения

1. Полимерный пеноматериал, включающий композицию на основе термопластичных полимеров, имеющий поры, установленные в таковом, где 75 или более процентов по массе всех негалогенированных полимеров в полимерном пеноматериале составляют композицию сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющую распределение содержания полимеризованного акрилонитрила с положительной асимметрией, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного акрилонитрила, и среднее содержание сополимеризованного акрилонитрила 20 массовых процентов или менее.

2. Полимерный пеноматериал по п.1, где композиция сополимеров стирола-акрилонитрила содержит 0,5 массовых процентов или менее, исходя из общей массы композиции сополимеров стирола-акрилонитрила, сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющих содержание сополимеризованного акрилонитрила более чем 30 массовых процентов.

3. Полимерный материал по п.1, где композиция сополимеров стирола-акрилонитрила составляет 95 процентов по массе или более всех негалогенированных полимеров в композиции на основе термопластичных полимеров.

4. Полимерный пеноматериал по п.1, дополнительно характеризующийся наличием менее чем 30%-го содержания открытых пор и плотности 64 кг/м³ или менее.

5. Способ получения полимерного пеноматериала, включающий следующие стадии:

а. обеспечение вспениваемой полимерной композиции при температуре смешения и давлении смешения, где вспениваемая полимерная композиция содержит композицию на основе термопластичных полимеров и порообразующее средство, которое

б. подвергание вспениваемой полимерной композиции давлению, более низкому, чем давление смешения, и обеспечение ей условий для расширения с превращением в полимерный пеноматериал; где 75 процентов или более по массе всех негалогенированных полимеров во вспениваемой полимерной композиции составляют композицию сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющую распределение содержания полимеризованного акрилонитрила с положительной асимметрией в распределении содержания акрилонитрила, положительную разность, выраженную в процентах, между средним и медианным распределением содержания сополимеризованного акрилонитрила, и среднее содержание сополимеризованного акрилонитрила 20 массовых процентов или менее.

6. Способ по п.5, где композиция сополимеров стирола-акрилонитрила содержит 0,5 массовых процентов или менее, исходя из общей массы композиции сополимеров стирола-акрилонитрила, сополимеров стирола-акрилонитрила, имеющих содержание сополимеризованного акрилонитрила более чем 30 массовых процентов.

7. Способ по п.5, где способ представляет собой способ получения пеноматериала экструдированием, и стадия (b) включает выдавливание вспениваемой полимерной композиции через экструзионную щелевую головку в зону с более низким давлением, чем давление смешения, и, где экструзионная щелевая головка имеет температуру щеки экструзионной щелевой головки, которая составляет 100°C или более.

8. Способ по п.7, где температура щеки экструзионной щелевой головки составляет 110°C или более.

9. Способ по п.5, где композиция сополимеров стирола-акрилонитрила насчитывает 95 процентов по массе или более всех негалогенированных полимеров в полимерном пеноматериале.

10. Способ по п.5, где полимерный пеноматериал дополнительно характеризуется наличием менее чем 30%-го содержания открытых пор и плотности 64 кг/м³ или менее.