

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/28

C08F 2/32

C08F212/00

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195747.6

[45]授权公告日 2002年1月9日

[11]授权公告号 CN 1077584C

[22]申请日 1996.6.3 [24]颁证日 2002.1.9

[21]申请号 96195747.6

[30]优先权

[32]1995.6.7 [33]US [31]08/484,727

[86]国际申请 PCT/US96/10168 1996.6.3

[87]国际公布 WO96/40823 英 1996.12.19

[85]进入国家阶段日期 1998.1.22

[73]专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72]发明人 托马斯·A·戴马雷 约翰·C·戴尔

[56]参考文献

US 5387207 1995.2.7 A61F13/15

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 张平元

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

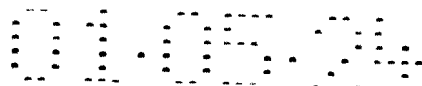
[54]发明名称 由高内相乳液制备的用于隔能的泡沫材料

[57]摘要

本申请涉及用作保温材料的可压缩的聚合物泡沫材料。这些聚合物泡沫是通过聚合某些具有相对高比率的水相/油相,本领域通常称为高内相乳液或“HI PEs”的油包水乳液来制造的。本发明中所用的泡沫材料包括一通常疏水的、挠性的、半挠性的或刚性的具有相互连通的开孔的非离子聚合物泡沫结构。这些泡沫结构具有:a)每泡沫体积的比表面积为至少约0.01m<sup>2</sup>/cc;(b)膨胀的密度小于约0.05g/cc;和(c)膨胀厚度与压缩厚度的比率至少约3:1;其中当泡沫被压缩到其起始膨胀厚度的33%,然后在无人限制下保持在其表面上,该泡沫在22℃的温度下21天后再膨胀不超过50%。在一优选的实施方案中,当泡沫加热到其T<sub>g</sub>或更高温度下时,它将在1天内或更短时间内再膨胀到其起始厚度的90%。本发明还涉及制备可压缩的聚合物泡沫材料的方法,包括聚合水相与油相的体积重量比在20:1至250:1的范围内的油包水乳液。

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1、可压缩的聚合物泡沫作为隔能材料的应用，其中可压缩的聚合物泡沫材料通过包括以下步骤的方法而制得：

5 (A)由下列形成油包水乳液：

(1)油相，包含：

(a)80%至98%重量的单体组分，该组分包含：

10 (i)20%-45%重量的基本不溶于水的、能形成  $T_g$  为  $35^\circ\text{C}$  或更低的均聚物的单官能单体，该单体选自  $\text{C}_4\text{-C}_{14}$  烷基丙烯酸酯、芳基-和烷芳基丙烯酸酯、 $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  烷基苯乙烯；

15 (ii)20%-50%重量的基本不溶于水的能赋予相当于由苯乙烯所提供的韧性的单官能共聚单体，它选自包括  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  烷基苯乙烯的基于苯乙烯的共聚单体，和甲基丙烯酸甲酯，其中在  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  烷基苯乙烯的情况下，可包括在单体组分中的量将是(i)和(ii)的合并量；并且

(iii)2%-50%重量的基本不溶于水的的多官能交联剂，选自二乙烯基苯；和

20 (iv)0%-15%重量的基本不溶于水的的多官能交联剂，选自二醇的二丙烯酸酯；以及

(b)2%至20%重量的乳化剂组分，该乳化剂可溶于油相中并且适于形成稳定的油包水乳液；

(2)含有0%至20%重量的水溶性电解质的水相；和

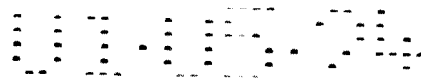
(3)水相与油相的体积-重量比在20:1至250:1的范围内；以及

25 (B)聚合在油包水乳液的油相中的单体组分以形成聚合的泡沫材料，由此该方法还包括下列步骤：

(C)将聚合物泡沫材料进行清洗并脱水，以提供干疏水泡沫，并且其中所形成的泡沫的玻璃化温度  $T_g$  在  $30^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$  之间。

30 2、根据权利要求1的可压缩聚合物材料的应用，其中水相包含基于水相重量浓度为0.2%至20%的电解质。

3、根据权利要求2的可压缩的聚合物材料的应用，其中电解质选自氯



化钙、氯化钠、硫酸钠和硫酸镁。

- 4、根据权利要求3的可压缩的聚合物材料的应用，其中电解质包含氯化钙，并且洗涤步骤包括洗涤水的应用，该洗涤水包含碳酸氢钠溶液，用于将任何少量的残余氯化钙转化为非吸湿的碳酸钙，从而使聚合物泡沫材料基本上是非可润湿的。

- 5、根据权利要求3或4的可压缩的聚合物材料的应用，其中聚合物泡沫材料的氯化钙含量小于1%。

# 说 明 书

## 由高内相乳液制备的用于隔能的泡沫材料

5       本申请涉及适合用作保温材料的微多孔的、开孔的聚合物泡沫材料。本申请尤其涉及由高内相乳液制备的泡沫材料，它可以被压缩成薄的状态并可在使用现场膨胀。

有效且高能的保温材料的开发是具有相当高的商业意义的主题。对例如用来降低任何装置、结构或容器的热损失(或吸收)速率的隔热材料来说，更  
10 是如此。泡沫被广泛用作保温材料。描述泡沫的这种用途和性能的参考文献包括 Oertel, G.的“Polyurethane Handbook”(聚氨酯手册), Hanser Publishers, Munich, 1985 ; Glicksman, L.R.在“Low Density Cellular Plastics”(低密度多孔塑料); Hilyard, N. C. 和 Cunningham, A. 编辑, Chapman & Hall, London, 1994 和 Gibson, L. J.; Ashby, M. F. “Cellular Solids, Structure and Properties”(多孔状  
15 固体、结构和性质), Pergamon Press, Oxford, 1988。术语“隔能材料(保温材料)”是指降低能量从一个位置到另一个位置的传递的任何材料。该能量可以包括热能, 声能和/或机械类型的能量。隔热是相当重要的, 它涉及到保温介质的热传导。

“理想的”保温介质是真空。但是, 在要隔热的区域形成和维持抽空  
20 的空间可能是不实际的, 尤其是对较大的体积来说。要求承受作用在真空容器上的大气压所需的结构的完整性是一个问题。

一种常用的保温介质是具有被提供完整性的固体包围的多孔区域的泡沫或多孔材料。泡沫用作保温材料的功能是将空气包围在其中并减少热传导。通常, 泡沫的特征不仅在于其密度(近似于泡沫中开孔/固体结构的比率),  
25 还在于其结构中孔或气泡(cell)的大小。

任何泡沫的热传导依赖于四个特征:

1. 通过孔的对流;
2. 通过气体的传导;
3. 通过聚合物的传导; 和
- 30 4. 通过气泡壁和经过气泡空隙的热辐射。

通过保温介质的孔的气体的运动而进行的对流在气泡尺寸小于约 4mm 的泡沫中可以忽略不计。在小于 10mm 的气泡中，通过孔的对流受到抑制。大多数泡沫的气泡要比这些尺寸小得多。

5 通过气体的传导通常要占多达系统的热传导的 2/3。因此，优选充填有低传导率气体的泡沫，虽然气体通常会随时间的推移而与空气交换。通过固体聚合物的传导对低密度泡沫来说是可以忽略不计的(如小于约 0.08g/cc)。

热辐射可以占泡沫的热传导的 1/4 至 1/3(参见 Glicksman, L. R.; Torpey, M.; Marge, A., *J. Cell. Plastics*(泡沫塑料杂志), 1992, 28, 571 和 DeVos, R.; Rosbotham, D.; Deschaght, *J. ibid.* 1994, 30, 302.)。辐射热传递极大依赖于泡沫的气泡尺寸,因而随气泡尺寸(优选  $\leq 100\mu\text{m}$ )减少。Kodama 等(*ibid*, 1995, 31, 24)报道了一系列聚氨酯泡沫(“PUFs”)在密度为 0.052g/cc 时平均气泡尺寸从 350um 降到 200um 时 k 因子(隔热能力的度量)的改善。Doerge 报道说,密度低于约 0.037g/cc 的泡沫,由于气泡尺寸的增大(通常在这些较低密度的情况下发生),显示出导热能力的增加(Doerge, H. P. *ibid*, 1992, 28, 115),这部分是由于气泡壁透明度和气泡壁裂口(允许低传导率气体填料的快速扩散)的增加。最好的保温硬泡沫是充填有具有低热传导系数的气体(或根本就没有气体)具有最小可能的气泡的低密度泡沫(对闭合气泡 PUFs 而言,约 0.03 ~ 0.07g/cc)。因此,希望制造出既具有低密度又具有非常小的气泡(如  $\leq 100\mu\text{m}$ )的泡沫。这种泡沫显然不能用现有文献中所述的发泡法制造。

20 器具工业(如电冰箱,水加热器等)中所用的制造保温泡沫的历史方法是使用含氯氟烃(CFCs)作为物理发泡剂,尤其是对基于聚氨酯和多异氰酸酯起始材料的泡沫而言。已报道的关于 CFCs 和臭氧层孔洞之间的联系已显著减少了其生产而增加了对替代产品和/或制造泡沫的方法的需求。然而,与用 CFCs 制造的保温材料相比,用替代的发泡剂如二氧化碳或戊烷生产的保温材料功效较低。这是由于难以形成象 CFC 发泡泡沫所能形成的相同的精细的微结构和密度。参见例如, Moore, S.E. *J. Cell. Plastics* 1994, 30, 494 和 U.S.5,034,424(Wenning 等人), 1991 年 7 月 23 日。还请参见 Oertel, 第 273 页; Gibson and Ashby, 第 7 章, p201。

30 聚氨酯泡沫可能是这一应用中使用最广的一类。加工过程中所用的化学物质存在一定的劣势,包括光稳定性差(见 Valentine, C.; Craig, T.A.; Hager, S.L. *J. Cell. Plastics* 1993, 29, 569),泡沫中不可避免存在的不需要的化学残余

物(见 1980 年 7 月 8 日授予 Kehr 等的 U.S.4,211,847 和 1984 年 3 月 27 日授予 Guthrie 等的 U.S.4,439,553, 描述了如何尽可能地降低这些残余物), 和在燃烧过程中由于组份中氮原子的存在而产生的有毒气体(见 Hartzell, G.E. *J. Cell. Plastics*. 1992, 28, 330)。这在包括公共运输如可能着火的船只、汽车、火车或飞机等事故中会产生特定的问题。伤害和死亡可能仅仅是因为吸入了这些有毒气体。见 Gibson and Ashby Chapter 8, p212。将这种泡沫扔到要焚烧的废物流中时, 这也是一个问题。

建筑保温工业已广泛使用发泡的聚苯乙烯刚性板(除了玻璃棉和发泡的纤维素保温材料外)。苯乙烯泡沫板之所以有用是因为它是刚性的因而在安装过程中可以钉钉, 并且是憎水的以提供耐湿性(否则降低了其保温价值), 而且是相对便宜的。见 Oertel p277。这种材料也广泛用作饮料杯和食品容器。这些材料的气泡尺寸通常在 300 ~ 500 $\mu\text{m}$  范围内。较小气泡的聚苯乙烯泡沫已用 Chemtech 1991, 290 和 1992 年 7 月 7 日授权的 U.S.5,128,382(Elliott 等人) 中所述的热引导的相分离法(TIPS)制造, 此处引入作为参考。

在一些保温用途中(如房屋的阁楼的保温), 为了方便使用以卷筒的形式提供保温材料是理想的。这样的卷筒越紧密, 施用、携带和储存越方便。包装的紧密性和重量的降低也导致生产者和销售者的销售成本的降低, 包括储存时每单位保温卷筒所需的较少的存放空间。

对更薄的保温材料的需求与保持较厚的截留空气层以提供有效的保温的需要相反。一种避免这种难题的方法是提供一种压缩状态的材料, 该材料在施用后逐渐再膨胀。一个实例是近来由 Owens-Corning Corp. 销售的 Miraflex<sup>TM</sup> 产品, 它以最终膨胀厚度的约一半的厚度被运输和使用。

可以压缩状态运输、然后在使用场所膨胀的泡沫是公知的。USP5387207(Dyer 等人, 1995 年 2 月 7 日颁发), 公开了在与含水的体液接触时膨胀的相当薄的聚合物泡沫。但是, 当加热时或用对保温材料有用的其它方式活化时, 这些泡沫并不膨胀。USP4778225(Edwards 等人, 1988 年 11 月 29 日颁发), 公开了在少于 120 秒内从 50 % 压缩弹性返回到其起始厚度的 90 % 的泡沫。这样的泡沫不如本发明的泡沫那样有用地实施其功能, 因为它们会膨胀得太快而不会在任何储存时期处于薄的状态。而且, 可膨胀的泡沫未被认为具有保温用途。优选的是, 本发明的压缩的泡沫在较长的储存期处于薄的状态, 在使用现场施用后能相当快地再膨胀以恢复其全部的保温能

力。这样的再膨胀由例如热来引发，因为在多数情况下通常不存在水。

制造商业上有吸引力的用作保温材料的聚合物保温泡沫的一个重要问题是经济性。泡沫的经济性取决于将单体转化成可用的聚合物泡沫的费用和所用单体的量和价格。降低这种保温泡沫的成本，尤其是降低所用单体的总量的努力，能使得非常难以得到所希望的保温和机械性能。如上所述，影响保温材料的经济性的另一个重要因素是为最终使用而运输保温材料相关的成本。

相应地，希望能够制造一种开孔的保温聚合物泡沫材料，它(1)根据使用要求具有足够的刚性或挠性；(2)能够制造成具有相对小的气泡尺寸以限制因辐射引起的热传导；(3)能不用氯氟烃或其它会引起不希望的环境问题的气体而得以制备；(4)使用前能够以压缩状态或薄的状态被制造和运输并在施用后能膨胀；(5)结构中不含燃烧时会释放出有毒气体的化学结合的氮；和(6)能经济制造而不损害所希望的保温和机械性能至无法接受的程度。

本发明涉及用作保温材料的聚合物泡沫材料。这些聚合物泡沫是通过聚合某些具有相对高比率的水相/油相，本领域通常称为“HIPEs”的油包水乳液来制造的。如此处所用，由聚合这种乳液所得到的聚合物泡沫材料此后称作“HIPE 泡沫”。这些聚合物泡沫材料包括一通常为憎水的、挠性的或半挠性的、具有相互连通的开孔的非离子聚合物泡沫结构。这些泡沫结构具有：

- (a) 每泡沫体积的比表面积为至少约  $0.01\text{m}^2/\text{cc}$ ；
- (b) 膨胀的密度小于约  $0.05\text{g}/\text{cc}$ ；和
- (c) 膨胀厚度与压缩厚度的比率至少约 3:1；

其中当泡沫被压缩到其起始膨胀厚度的 33 %，然后保持其表面无人限制时，该泡沫在环境温度( $22\text{ }^\circ\text{C}$ )下 21 天后再膨胀不超过 50 %。

优选的是，当本发明的泡沫加热到其  $T_g$  或更高温度时，在一天或更短时间内将再膨胀到其起始厚度的 90 %。

本发明提供了由含有不连续的水相和连续的油相(其中水相/油相比率为至少约 20: 1)的 HIPE 聚合而成的低密度、可压缩的保温泡沫。水相通常含有一电解质和一水溶性引发剂。油相通常由可被自由基聚合的基本上不溶于水的单体、乳化剂和其它下述可选组份组成。选择单体以使所得到的聚合物泡沫具有所希望的性能，如最终使用足够的机械完整性和经济性。优选的是，最终泡沫的玻璃化转变温度( $T_g$ )在约  $30\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$  之间。

本发明还涉及通过聚合具有相对少量的油相和相对多量的水相的特定的油包水乳液或 HIPE 得到这些低密度、可压缩的保温泡沫的方法。该方法包括下列步骤:

A)由下列物质形成油包水乳液:

5 1)油相, 包括:

a)约 80 至约 98wt.%(重量%)的能形成 Tg 为约 30 °C ~ 约 90 °C 的共聚物的单体组份, 该单体组份包括:

i) 约 20 至约 45wt.%的一种基本上不溶于水的能形成 Tg 为约 35 °C 或更低的均聚物的单官能单体;

10 ii) 约 20 至约 50wt.%的一种基本上不溶于水的能提供与苯乙烯所提供的韧度大致相等的韧度的单官能共聚单体;

iii) 约 2 至约 50wt.%的基本上不溶于水的选自由二乙烯基苯及其结构类似物组成的组的第一多官能交联剂; 和

15 iv) 0 至约 15wt.%的基本上不溶于水的选自由二醇的二丙烯酸酯及其结构类似物组成的组的第二多官能交联剂; 和

b)约 2 至约 20wt.%的一种乳化剂组份, 该乳化剂能溶于油中且适用于形成稳定的油包水乳液; 和

2)含有约 0 至约 20wt.%的水溶性电解质的水相; 和

3)水相与油相的体积重量比在 20:1 至 250:1 的范围内; 和

20 B)聚合在油包水乳液的油相中的单体组份以形成聚合物泡沫材料, 该泡沫材料具有:

(1) 每泡沫体积的比表面积为至少约  $0.025\text{m}^2/\text{cc}$ ;

(2) 膨胀的密度小于约  $0.05\text{g}/\text{cc}$ ;和

(3) 膨胀厚度与压缩厚度的比率至少约 3:1;

25 其中当泡沫被压缩到其起始膨胀厚度的 33 %, 然后在保持其表面无人限制时, 该泡沫在环境温度(22 °C)下 21 天后再膨胀不超过 50 %。

优选的是, 当本发明的泡沫加热到其 Tg 或更高温度时, 在一天或更短时间内将再膨胀到其起始厚度的 90 %。

30 可以随后对聚合物泡沫材料进行重复洗涤和脱水以提供一能成形为所希望的形状的干燥、憎水的泡沫。通常, 该成形包括切成相对薄的片状。可以将这些片材, 例如连续通过压辊压缩成较薄的状态, 并绕成卷状。这些片

材将保持在相对低的受压状态直至展开按要求施用，并加热到其活化温度(通常约为聚合物的 Tg)或让其经过一相对长的时间，例如几个星期、几个月或几年，这视环境温度和可能存在的任何限制力(如来自包装)而定。

5 图1所示为呈膨胀状态的本发明的代表性聚合物泡沫的截面的显微照片(放大100倍)，该泡沫由水油比为34:1的HIPE在35℃浇铸而成，其中单体组份由重量比为28:22:50的苯乙烯:工业级二乙烯基苯(约55%的DVB和约45%的乙基苯乙烯):丙烯酸2-乙基己酯组成，其中使用了12%(油相重量)的斯潘(Span)20(名称为单月桂酸脱水山梨醇酯)乳化剂。

### I. 可压缩的保温聚合物泡沫

#### 10 A. 泡沫的一般特征

根据本发明所用的聚合物泡沫是相对开孔的。这意味着泡沫的各个气泡完全、不受阻碍地与相邻气泡相通。这些基本上是开孔结构的泡沫结构中的气泡具有气泡间开孔或在泡沫结构内将一个气泡与其它气泡连接起来的“窗户”。

15 这些基本上开孔的泡沫结构一般都具有网状特征，各个独立的气泡被许多相互连接的三维支化网相互所限定。构成这些支化网的聚合材料的绞合线(strand)可以被称为“柱架”。具有典型的柱架型结构的开孔结构泡沫以实施例方式示于图1的显微照片中。为了本发明的目的，如果泡沫结构中至少80%的气泡(大小至少1μm)与至少一个相邻的气泡是开口相通的话，那么，  
20 该泡沫材料就是“开孔的”。

除了是开孔结构外，这些聚合物泡沫通常是憎水的以阻止含水流体流过泡沫。泡沫结构的内表面通过在聚合后除去或中和留在泡沫结构中的亲水性表面活性剂和盐而产生憎水性。

25 根据本发明所用的泡沫易于优化以在每一个特定应用中具有所希望的性能。据信采用得到已知的泡沫保温材料的方法不易控制这些泡沫在宽范围内的性能。作为例子，这些泡沫可以是微孔(小于10μm)直至中孔直径(约80μm);可以是低密度(0.05g/cc)至非常低密度(0.005g/cc);可以是刚性的至挠性的(相应地，高Tg至低(低于室温)Tg);和可以是强的或弱的。根据其最终使用要求，这些泡沫可以以连续片材，刚性厚板，各种尺寸的粒子、特定形状  
30 等形式提供。不管怎么优化，这些泡沫避免了与上述的泡沫方法相关的一些不足。也就是说，它们优选不含有氮，这样在燃烧时不会产生特殊的有毒气

体，制造过程中不需要 CFC 或挥发性有机化合物(“VOC”)材料，可以容易地以合理的经济性大批量制造片状坯料(slabstock)，轧制坯料(roll stock)，颗粒泡沫等等。另外，本发明所用的这些泡沫本身是光稳定的。本发明泡沫的一个显著的优点是它可以以压缩的高密度状态制备、包装和运输，然后在活化下“回弹”到泡沫的起始密度。这些可压缩泡沫在建筑保温中非常有用，其中轧制的保温絮垫被运输到广泛分散的各处，运输工具的整个空间可被充分填充直至接近该运输工具的载量极限。

本发明的泡沫的可恢复的压缩储存可以以几种方法中的任何一种而得到。现已发现这些泡沫可以用这样的一种方法制备使得最终工艺阶段中的水的除去(下面将详细描述)得到自然较薄的泡沫结构，这种结构可以被容易地卷起来，优选是在层压到载体片(如厚的加强纸)上后。当从该储存状态释放时，该泡沫或者缓慢膨胀到其起始厚度(和保温能力)，或者通过施加少量的热迅速膨胀。只有当强度/密度、 $T_g$  和泡沫的交联密度与如下所述的泡沫的微多孔结构合适地配合，该膨胀性才能表现出来。这些泡沫的独特特征是在较薄的状态(通常收缩卷起以控制预膨胀的合适趋势)，运输和储存时能够保持完好，并且不仅恢复其起始设计密度而且恢复其机械性能(如强度和回弹性)。这只能用在储存下不会永久皱缩的热固或交联的泡沫来得到。参见 USP3903232(Wood 等人，1975 年 9 月 2 日)；引入本发明作为参考。

#### B. 玻璃化转变温度

本发明的可压缩泡沫的一个重要特征是其玻璃化转变温度( $T_g$ )。  $T_g$  代表聚合物玻璃态和橡胶态之间的转变中间点。具有比使用温度高的  $T_g$  的泡沫强度非常高，但也非常刚硬且潜在地易于破裂。这些泡沫当在压缩状态储存较长一段时间后，一般也需要较长的时间回复到膨胀状态。本领域普通技术人员将认识到所需的机械性能，特别是强度和回弹性的组合将使得需要在一系列单体类型和用量之间进行选择来达到这些所希望的性能。

将聚合物泡沫基本保持在聚合物的  $T_g$  以下来保持该压缩状态。在此状态，单个聚合物链的流动相对较慢。然而，这些泡沫的热固性特征(衍生自其中混入的相对高量的交联剂)提供了对以前存在的膨胀状态的记忆。因此，在被加热和无负荷时，这些泡沫会回复到其起始尺寸(如果加热到其  $T_g$  以上，将迅速恢复)。这些尺寸提供了低密度，而低密度本身提供了有用的保温材料。在泡沫的运输、储存和以卷筒形式使用以覆盖非常大的区域如居室的阁

楼中，这一贡献是非常有用的。在这些步骤中，泡沫占用的体积非常小，而对例如玻璃棉来说，却总要占用相对大的体积。应用过程中或之后，热和/或时间的推移均会恢复其起始尺寸和保温性能。很明显，聚合物泡沫的 Tg 在维持压缩状态的稳定性但又在合理的时间内或在可达到的温度下提供重新膨胀方面是重要的。在决定泡沫的所希望的 Tg 方面，虽然特定泡沫的最终用途是一个重要考虑因素，但是优选 Tg 为约 30 ~ 约 70 °C。更优选的泡沫具有的 Tg 为 30 ~ 50 °C。

### C. 泡沫密度

本发明所用的保温泡沫的另一个重要特征是其密度。此处“泡沫密度”（即，在空气中每立方厘米泡沫体积的泡沫的克数）是以干燥泡沫为基础的。提供测定每单位体积的泡沫结构的固体泡沫材料质量的任何适宜的重量分析方法都可以用来测量泡沫的密度。例如，US5387207(Dyer 等，1995 年 2 月 7 日授权，此处引入作为参考)的试验方法部分更详细描述 ASTM 重量分析法是可以用来测定密度的一种方法。当处于压缩状态时，用作保温材料的本发明的泡沫的干燥密度值的范围是约 0.05 至约 0.3g/cc，优选是约 0.10 至约 0.15g/cc，最优选是约 0.10g/cc。当处于膨胀状态时，用作保温材料的本发明的泡沫的干燥密度值的范围是约 0.05 至约 0.006g/cc，优选是约 0.04 至约 0.008g/cc，最优选是约 0.03 至约 0.015g/cc。

### D. 膨胀因子

通过加热或随时间推移，本发明的被压缩泡沫重新获得其起始尺寸和形状。这可归因于用来制造泡沫的聚合物的热固性质。通常，泡沫是在一个尺寸方向，称作“z-向”（这是泡沫的切片的最薄的尺寸方向）上受到压缩的。根据泡沫的起始膨胀尺寸的回复，可以定义一个“膨胀因子”，该因子涉及膨胀后的最小尺寸与压缩状态的尺寸的比率。对本发明的泡沫而言，膨胀因子至少应为 3X，即，膨胀状态的泡沫的厚度至少约为压缩状态的泡沫的厚度的 3 倍。通常，本发明可压缩泡沫的膨胀因子在约 3X 至约 10X 范围内。通过比较，先前可压缩的玻璃棉泡沫的所具有的可回复的膨胀因子仅为约 2X。

测定膨胀因子的方法将在下面的测试方法部分进行描述。

当本发明的泡沫被压缩到其起始厚度的 30%，然后保持其表面无人为限制时，该泡沫在环境温度(22 °C)下 21 天后再膨胀不超过 50%。优选的是，

当本发明的泡沫加热到其  $T_g$  或更高温度时，在一天或更短时间内将再膨胀到其起始厚度的 90 %。

#### E. 耐压缩变形

本发明的保温聚合物泡沫的一个力学性能是在膨胀状态的强度，这是由其抗压缩变形(RTCD)所决定的。此处泡沫所显示的 RTCD 是聚合物模量，及密度和泡沫网状结构的函数。而聚合物的模量由 a)聚合物的组成； b)泡沫的聚合条件(例如，聚合，尤其是交联是否完全)；和 c)聚合物被残余材料，如加工后残留在泡沫结构中的乳化剂增塑的程度决定。取决于所需的材料性能，本发明的泡沫将表现出较宽范围的 RTCD。通常，RTCD 的范围是 2 % 至 90 %，优选是 10 % 至 50 %。

#### F. 气泡的直径

泡沫的气泡，尤其是由包围相对无单体的水相液滴的含单体的油相聚合而成的气泡，通常基本上是球形的。这些球形气泡的大小或“直径”是用来概括性地表征泡沫的常用的参数。由于在给定的聚合物泡沫的样品中的气泡没必要是大约同样的尺寸，因此，平均气泡尺寸，即平均气泡直径将通常是规定的。

许多技术均可用来测量泡沫的平均气泡尺寸。然而，最有用的测量泡沫中的气泡尺寸的技术包括基于泡沫样品的扫描电子显微镜照相的简单测量。例如，图 1 示出了处于膨胀状态的根据本发明的典型的 HIPE 泡沫结构。叠加在显微镜照片上的是表示 300 微米长的标度。这一标度通过图像分析法可以用来测量平均泡孔的大小。

此处所给出的气泡尺寸测量是基于处于膨胀状态的泡沫的数均气泡尺寸，如图 1 所示。根据本发明的用作保温材料的泡沫优选具有的数均气泡尺寸小于约 100 微米，优选为约 5 至 80 微米，更优选为约 10 至 50 微米。最优选的是，为了获得最好的保温性能和最薄的性能，平均气泡的直径为约 15 至 35 微米。具有更小的气泡尺寸的泡沫在施用后将趋向于较慢地恢复到其起始尺寸，这是由于间隙间的剩余的水施加了阻止再膨胀的毛细力。

#### G. 泡沫的厚度

可以将本发明的泡沫按照需要切成片。优选的是，这些片的厚度是约 0.2cm 至约 8.9cm，更优选的厚度是约 1cm 至约 5cm。更厚的片在正常的加工速度将很难脱水。而且，在压缩后，片太厚，将阻止按照需要被卷起来，

以易于运输、储存和应用。尽管如此，原则上可得到任何厚度的片。对于更厚的片来说，优选的是通过具有逐渐减少的间隔的连续的脱水压辊以致于不被太快的完全压力脱水使泡沫片断裂。

#### H. 隔热性能

5 可用本领域普通技术人员公知的标准试验方法来测定材料的隔热性能，如本发明所用的 ASTM C177 - 85。

#### I. 比表面积

10 泡沫的另一个重要参数是其比表面积，比表面积通过泡沫中的气泡单元的尺寸和聚合物的密度来测量，因此，比表面积是泡沫提供的固体表面的总量的一种量度。

比表面积是通过测量发生于已知质量和大小的泡沫样品内的毛细吸收低表面张力液体(如乙醇)的量来测定的。在 US5387207(Dyer 等,1995 年 2 月 7 日授权，此处引入作为参考)的试验方法部分详细描述了用毛细吸入法 (capillary suction method)测定泡沫比表面积的这一方法。用于测定毛细吸入比

15 表面积的任何别的类似的测试方法也可以用在本发明的保温泡沫中。

### II 由具有相对高的水/油比率 of HIPE 制备聚合物泡沫

#### A 概述

通过聚合 HIPEs 制备本发明的聚合物泡沫。用来生成 HIPEs 的水和油相的相对量与许多其它参数一起，对于决定生成的聚合物泡沫的结构、力学性能和使用性能方面是重要的。具体地说，乳液中水与油的比率可以影响泡沫的密度、气泡尺寸和比表面积及形成泡沫的柱架的大小。用来制备本发明的 HIPE 泡沫的乳液通常的水与油相的体积重量比为约 20： 1 至 250： 1，更优选为约 25： 1 至约 75： 1，最优选为约 30： 1 至约 65： 1。

20

#### 1 油相组份

25 HIPE 的连续油相包含聚合生成固体泡沫结构的单体。这一单体组份能配制形成 Tg 为约 40 °C ~ 约 90 °C，通常为约 50 °C 至约 70 °C 的共聚物。(通过动态力学分析(DMA)测试 Tg 的方法在引入本发明作为参考的 US5387207 的测试方法部分中加以了描述)。该单体组份包括：(a)至少一种其无规立构非晶聚合物的 Tg 为约 35 °C 或更低的单官能单体(见 Brandup, J.; Immergut, E.H. 的 “Polymer Handbook” (聚合物手册), 第二版, Wiley - Interscience, New York, NY, 1975, III - 139); (b)至少一种单官能共聚单体，用来改善泡沫的韧

30

性或耐撕裂性；(c)一种第一多官能交联剂；和(d)可选的一种第二多官能交联剂。单官能的单体及共聚单体和多官能交联剂的具体类型和量的选择对得到具有结构、力学性能的所希望的组合的 HIPE 泡沫，以使得这些材料适于用于本发明中是重要的。

5 单体组份包括一种或几种单体，它使生成的聚合物泡沫结构具有类似橡胶的性质。这些单体能生成高分子量(10000 以上)且玻璃转化转变温度在约 35 °C 或更低的无规立构非晶聚合物。这种类型的单体包括，例如，丙烯酸 C<sub>4</sub> - C<sub>14</sub> 烷基酯，如丙烯酸丁酯，丙烯酸己酯，丙烯酸辛酯，丙烯酸 2 - 乙基己酯，丙烯酸壬酯，丙烯酸癸酯，丙烯酸十二烷基酯(月桂酯)，丙烯酸异癸酯，丙烯酸十四酯，丙烯酸芳酯和丙烯酸烷芳酯如丙烯酸苜酯，丙烯酸壬基苯酯；甲基丙烯酸 C<sub>6</sub> - C<sub>16</sub> 烷基酯，如甲基丙烯酸己酯，甲基丙烯酸辛酯，甲基丙烯酸壬酯，甲基丙烯酸癸酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸十二烷基酯(月桂酯)，甲基丙烯酸十四烷基酯；丙烯酰胺如 N - 十八烷基丙烯酰胺；C<sub>4</sub> - C<sub>12</sub> 的烷基苯乙烯，如对 - 正辛基苯乙烯；及这些单体的组合。这些单  
10 体中，最优选丙烯酸异癸酯，丙烯酸十二烷基酯，丙烯酸 2 - 乙基己酯。单官能单体通常占单体组份重量的 20 % 至约 45 %，更优选约 25 % 至 40 %。

HIPES 的油相中使用的单体组份也包含一种或多种能向生成的聚合物泡沫结构提供与苯乙烯所提供的韧性(toughness)大致相当的韧性的单官能共聚单体。较韧的泡沫呈现出基本上没有损坏的形变的能力。这些单官能共聚单  
20 体类型可以包括 苯乙烯基共聚单体(如苯乙烯和乙基苯乙烯)或别的单体类型如甲基丙烯酸甲酯(其相关的均聚物是典型的韧性的例子)。优选的这种类型的单官能共聚单体是基于苯乙烯的单体，而苯乙烯和乙基苯乙烯是最优选的这种类型的单体。单官能“增韧”共聚单体通常占单体组份重量的约 10 至约 70 %，优选约 20 至约 50 %，最优选约 30 至约 40 %。

25 在某些情况下，“增韧”共聚单体也能使目标聚合物具有所希望的类似橡胶的性能。C<sub>4</sub> - C<sub>12</sub> 烷基苯乙烯，尤其是对 - 正辛基苯乙烯是这种共聚单体的例子。对这些共聚单体而言，其用于单体组份中的量是典型单体和共聚单体的总量。

单体组份也包含第一(和可选地第二)多官能交联剂。对于单官能单体和  
30 共聚单体，特定类型和量的交联剂的选择对优选的具有所希望的结构和力学性能的组合的聚合物泡沫的最终实现是相当重要的。

第一多官能交联剂可以从广泛的含有两个或多个活性乙烯基基团的单体中选择，如二乙烯基苯及其结构类似物。可用于此处的二乙烯基苯的结构类似物包括但不限于三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基二甲苯，二乙烯基萘，二乙烯基烷基苯，二乙烯基菲，二乙烯基联苯，二乙烯基二苯基甲烷，二乙烯基苜，二乙烯基苯醚，二乙烯基二苯基硫醚，二乙烯基咪喃，二乙烯基硫醚，二乙烯基砷及其混合物。二乙烯基苯通常以与乙基苯乙烯按约 55：45 的比例的混合物的形式得到。可以用一种或另一种组份来调整这些比例以浓缩油相。通常，用乙基苯乙烯组份(同时减少在单体混合物中苯乙烯的量)来浓缩混合物是有利的。二乙烯基苯与乙基苯乙烯的比率为优选约 30：70 至约 55：45，最优选为 35：65 至约 45：55。较高含量的乙基苯乙烯使生成的共聚物具有所需的韧性(与苯乙烯所带来的韧性相当)而不增加其 Tg。HIPE 的油相中所含的该第一交联剂的量通常为单体组份重量(100%)的约 2% 至约 50%，更优选为约 5 至约 35%，最优选为约 10 至约 20%。

可选的第二交联剂可以选自二醇的二丙烯酸酯及其结构类似物。这些交联剂包括多官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺及其混合物。这些交联剂包括二-，三-和四-丙烯酸酯，以及二-，三-和四-甲基丙烯酸酯，二-，三-和四-丙烯酰胺，二-，三-和四-甲基丙烯酰胺以及这些交联剂的混合物。合适的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯交联剂可以衍生自二醇，三醇和四醇，包括 1,10-癸二醇，1,8-辛二醇，1,6-己二醇，1,4-丁二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁-2-烯二醇，乙二醇，二甘醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，氢醌，邻苯二酚，间苯二酚，三甘醇，聚乙二醇，山梨醇等等(丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺交联剂可以衍生自相应的二胺，三胺和四胺)。优选的二醇具有至少两个，更优选至少 4 个，最优选 6 个碳原子。HIPE 的油相中该第二交联剂的量通常为单体组份重量的约 0% 至约 15%。

HIPE 乳液油相的主要部分包括上述的单体、共聚单体和交联剂。这些单体、共聚单体和交联剂必须基本上是不溶于水的，因此它们主要溶于油相，而不溶解在水相中。使用这些基本上不溶于水的单体保证使得到的 HIPE 乳液具有适宜的特征和稳定性。当然，所用单体、共聚单体和交联剂的特别优选的类型是使生成的聚合物泡沫是适宜的无毒性的和有适当的化学稳定性的。如果在聚合后的泡沫加工和/或使用期间，这些单体、共聚单体和交联剂

以很低的残留浓度存在的话，那么这些残留物质应优选低毒或没有毒性。

HIPE 的油相内另一个主要组份是至少包括第一乳化剂的乳化剂组份。合适的第一乳化剂组份对本领域的熟练技术人员来说是熟知的。特别优选的乳化剂包括斯潘 20<sup>TM</sup>，斯潘 40<sup>TM</sup>，斯潘 60<sup>TM</sup> 和斯潘 80<sup>TM</sup>。这些乳化剂各自是衍生自肉桂酸，十四烷酸，硬脂酸和油酸的脱水山梨醇的名义上的酯。别的优选的乳化剂包括衍生自单油酸，单十四烷酸，单棕榈酸和单异硬脂酸的双甘油酯类。优选的助乳化剂是二脂二甲基硫酸甲酯铵。这些乳化剂的混合物也特别有用，如同每种乳化剂的纯化形式，特别是含有最少量的异山梨醇和多元醇杂质的脱水山梨醇酯。

除了第一乳化剂外，乳化剂组份中可以可选地含有第二乳化剂。第二乳化剂可以买到或用本领域已知的方法制备。优选的第二乳化剂有：二脂二甲基硫酸甲酯铵和二脂二甲基甲基氯化铵。如果这些可选的第二乳化剂用于乳化剂组份，第一与第二乳化剂的重量比通常为约 50：1 至约 1：4，优选约 30：1 至约 2：1。

如上所述，本领域的熟练技术人员知道任何合适的乳化剂均可用于本发明的方法中用来制造本发明的泡沫。例如，参见 U.S.5387207 及其共同未决申请 U.S.S.N.08/370695(Stone 等，1995 年 1 月 10 日提交)。

生成 HIPE 乳液所使用的油相包括约 80 至约 98 % 重量的单体组份和约 2 至 20 % 重量的乳化剂组份。优选油相包括约 90 至 97 % 重量的单体组份和约 3 至约 10 % 重量的乳化剂组份。油相可包含其它的可选的成分。一种这样的任选组份是本领域熟练技术人员所熟知的普通类型的油溶性聚合引发剂，如 US5290820(Bass 等，1994 年 3 月 1 日授权，此处引入作为参考)中所描述的。

一种优选的可选组份是抗氧化剂，如受阻胺光稳定剂(HALS)如双 - (1, 2, 2, 5, 5 - 五甲基哌啶基)癸二酸酯(Tinuvin-765<sup>®</sup>)或受阻酚性稳定剂(HPS)如 Irganox-1076<sup>®</sup>和叔 - 丁基羟醌。另一种优选的可选组份是增塑剂如壬二酸二辛酯，癸二酸二辛酯或己二酸二辛酯。还有一种可选成份是能增韧聚合物和/或增加其隔热性能的填料粒子。填料粒子的例子包括铝，二氧化钛，碳黑，石墨，碳酸钙，滑石等。一般优选在红外区域使聚合物不透明的粒子，如碳黑和石墨。别的可选组份包括着色剂，荧光剂、遮光剂、链转移剂等等。

## 2. 水相组份

HIPE 乳液的不连续水内相通常是含一种或几种溶解组份的水溶液。水相中一种主要溶解组分是水溶性的电解质。溶解的电解质使主要油溶性的单体、共聚单体和交联剂在水相中溶解的趋势降至最小。在乳液聚合期间，这又被认为使聚合材料充满由水相液滴生成的油/水界面处气泡窗口的程度减至最小。因此，电解质的存在和生成的水相的离子强度被认为决定了生成的优选聚合物泡沫是否为开孔以及开孔的程度。

任何能使水相具有离子强度的电解质均可使用。优选的电解质是一价、二价和三价的无机盐，例如水溶性的卤化物如碱金属和碱土金属的氯化物、硝酸盐和硫酸盐。其实例包括氯化钠，氯化钙，硫酸钠和硫酸镁。氯化钙是本发明最优选使用的。通常，用作 HIPE 乳液的水相中的电解质浓度为水相重量的约 0.2 至 20 %。更优选电解质占水相重量的 1 至约 10 %。

HIPEs 通常还包括有效量的聚合引发剂。这种引发剂成分通常加入 HIPE 乳液的水相中，它可以是任何常规的水溶性自由基引发剂。这种类型物质包括过氧化物如过硫酸钠、钾和铵盐，过氧化氢，过乙酸钠，过碳酸钠等。也可以使用常用的氧化还原引发剂体系。通过将前述的过氧化物与还原剂如亚硫酸氢钠、L - 抗坏血酸或亚铁盐相结合来生成这样的体系。

引发剂含量可高达约 20 摩尔% (以油相中可聚合单体的总摩尔数计)。更优选的引发剂含量为约 0.001 至约 10 摩尔% (以油相中可聚合单体的总摩尔数计)。

### 3. 亲水表面活性剂和可水化的盐

形成 HIPE 泡沫结构的聚合物优选基本上没有极性官能团。这意味着聚合物泡沫在性质上是相对憎水的。当将这些泡沫用作保温材料时，耐水是通常希望的一个特征。聚合后残余乳化剂和/或盐的去除通常希望按下面更详细描述的方式进行。

### B. 得到 HIPE 泡沫的工艺条件

泡沫的制备一般包括如下步骤：1)生成稳定的高内相的乳液(HIPE)；2)在适于生成固体泡沫结构的条件下，使这种稳定的乳液聚合/固化；3)可选地洗涤该固体聚合泡沫结构，以从聚合泡沫结构中除去原来残留的水相、乳化剂和盐，和4)之后使这种聚合物泡沫结构脱水。

#### 1) HIPE 的形成

按前述的重量比率将油相和水相组份混合在一起生成 HIPE 乳液。油相

通常含有必须的单体、共聚单体、交联剂和乳化剂，以及可选组份如增塑剂、抗氧化剂、阻燃剂和链转移剂。水相通常含有电解质和聚合引发剂。

5 HIPE 乳液可以通过将这些组合相进行剪切搅拌，从合并的油相和水相生成。剪切搅拌一般进行到生成稳定乳液所必须的程度和时间。这一过程可以间歇进行，或者连续进行，并且一般是在适宜生成一种乳液(其中水相液滴分散到使生成的聚合物泡沫具有所要求的结构特性的程度)的条件下进行。油和水相组合物的乳化常常包括使用混合或搅拌装置如针式搅拌机。

10 生成这种 HIPE 乳液的一种优选方法包括使所要求的油和水相混合和乳化的一种连续方法。在这一过程中，形成包括油相的液体流。同时，也生成包括水相的液体流。在适宜的混合室或区中，将这两种液流按前述要求的水与油相重量比率混合。

在混合室或区中，混合的液流一般都经受，例如由适当的构型和尺寸的针式搅拌机所提供的剪切搅拌。施加到混合油/水相液流的剪切通常是以合适的速度进行的。一旦形成，就可以从混合室或区中取出稳定的液态 HIPE 。  
15 这一优选的通过连续方法形成 HIPEs 的方法在 U.S.5149720(DesMarais 等，1992 年 9 月 22 日授权，此处引入作为参考)中有更详细描述。也可参见共同未决申请 U.S.S.N.08/370694(1995 年 1 月 10 日， T. DesMarais 提交，此处引入作为参考)，该申请描述了一种具有用于 HIPE 的再循环回路的改善的连续工艺。

## 20 2. HIPE 的聚合/固化

通常是将生成的 HIPE 乳液收集或倒入一个适宜的反应装置、容器或地方进行聚合或固化。在一个实施方案中，反应装置包括一个聚乙烯制的盆(tub)，最后聚合/固化的固体泡沫材料可以容易地从该槽中移出(在聚合/固化达到所要求程度后)，以进行进一步加工。优选 HIPE 乳液倒入容器的温度与  
25 聚合/固化温度大致相同。

适宜的聚合/固化的条件可以改变，这取决于单体和乳液的油相和水相中的其它组份(尤其是所使用的乳化剂体系)，和所用的聚合引发剂体系的类型和用量。但是，通常适宜的聚合/固化条件包括将 HIPE 乳液维持在约 30 °C 以上，更优选约在 35 °C 以上，时间维持约 2 至约 64 小时，更优选约 4 至约 48  
30 小时。HIPE 也可以在如 US5189070(Brownscombe 等，1993 年 2 月 23 日授权，此处引入作为参考)中所述的几个阶段进行固化。

5 多孔充水开孔 HIPE 泡沫通常是在反应器如槽中进行聚合/固化后得到。这种聚合的 HIPE 泡沫通常被切成或切片成薄片形状。聚合的 HIPE 泡沫片在随后的处理/洗涤和脱水步骤期间，以及在制备 HIPE 泡沫以用作保温材料时更易于加工。聚合的 HIPE 泡沫通常被切成/切片成约 0.08 至约 6.0cm 的切片厚度。

### 3. 处理/洗涤 HIPE 泡沫

10 制成的聚合的 HIPE 泡沫通常充有用来制备 HIPE 乳液的残留水相物质。这些残留的水相物质(一般是电解质、残留乳化剂和聚合引发剂的水溶液)，在泡沫进一步加工和使用前，应当至少部分除去。这种原来的水相物质的除去通常是对泡沫结构加压以挤出残留的液体和/或用水或其它含水洗涤溶液清洗泡沫结构来进行。通常用几个加压和洗涤步骤，例如使用 2 - 4 个循环。优选将这些洗涤步骤中所用的水加热到至少约聚合物的 Tg，以在压缩脱水过程中保持其挠性和柔性，并减少和防止对泡沫结构的损害。可选的是，洗涤水可含有约 1 % 的碳酸氢钠溶液以将任意少量的剩余的氯化钙转化  
15 为非吸湿的碳酸钙，从而使泡沫基本上是非润湿性的。

### 4. 泡沫脱水

在对 HIPE 泡沫进行处理/洗涤之后，通常要对其进行脱水。脱水处理可以按下述方式进行，即通过挤压泡沫以挤出残余水，通过使泡沫或其中的水经受约 60 至约 200 °C 的温度，或微波处理，通过真空脱水或通过加压和加热  
20 干燥/微波/真空脱水技术的组合来进行。这些 HIPE 泡沫通常加压脱水到其完全膨胀厚度的约 1/3(33 %)或更小的厚度。优选的是，这些 HIPE 泡沫加压脱水到其完全膨胀厚度的约 20 % 或更小的厚度。泡沫可被压缩的程度取决于膨胀状态的泡沫的密度以及压缩加工期间相对泡沫的温度的泡沫的 Tg。脱水步骤通常进行到 HIPE 泡沫可以使用和干燥到可实用的程度。通常这些加压  
25 脱水的泡沫的含水(湿)量尽可能低，为约 1 至约 15 %，更优选为约 5 至约 10 % (以干燥重量计)。

## III. 聚合物泡沫的用途

### A. 概述

30 本发明的聚合物泡沫被广泛用作隔热材料。这些泡沫可用作隔声或机械力的隔离材料。

这些聚合物泡沫可以作为可以卷起来的相对薄且挠性的连续的片材的

形式提供。可以将本发明的这些泡沫层压或粘结在其它支撑介质上以提供刚性、强度或更好的保温性能。例如，可以将一薄片的反射箔层压在泡沫板的一面或两面以进一步减少通过该结构的辐射热传递。

#### B. 保温制品

5 本发明的聚合物泡沫特别适用于各种应用中，包括家用器具(冰箱、烤箱、炉子、烘烤器具、冷却器具)，运输工具(汽车、火车、飞机、轮船)，建筑(墙壁保温，阁楼保温)和许多别的用途。一个优选的实施方案包括所述泡沫的连续薄片(该薄片被压缩到至少其最薄尺寸的约三分之一)，储存，运输，并以卷料制品的形式使用，在使用后，随时间和/或通过加热恢复其原来的尺寸和保温性能。

10 本发明的聚合物泡沫也可用于隔声能和/或机械能的隔离材料。这样的用途是各种各样的。已发现泡沫在这类用途中通常是有用的。可以精确调整本发明的泡沫的 Tg、密度、气泡尺寸和强度以及以压缩但可再膨胀的形式的能力是特别有用的。对这类泡沫的影响因素和用途的讨论通常可以在前面所提到的“Polyurethane Handbook”中找到。

#### C. 其它用途

20 本发明泡沫也可以用作声音或机械力的阻隔材料。若用作声音和/或机械震动的传导的阻隔材料，这些泡沫也是非常有用的，因为可以为特定的应用而优化材料的 Tg 和玻璃化转变的宽度。通常希望将泡沫的 Tg 调节到充分接近将要阻尼的声音或震动能量的中点的温度和频率。如下所述，本发明的泡沫很容易地被调节到这一目的。例如，如果要阻尼 25 °C 下的 1000Hz 的连续噪音，泡沫在 1000Hz 下测量的 Tg 应是 25 °C。如果噪音或震动是各种频率的组合(情况经常就是这样的)，或如果阻尼(damp)是希望在一较宽的温度范围内，那么，泡沫的玻璃-橡胶转变区应尽可能宽。另外，可以用第二聚合物材料对泡沫进行后处理以制造宏观的互穿网络，其中两种聚合物都在不同的温度和频率区域阻尼声音/震动。Brandup, J.; Immergut, E.H. 的“Polymer Handbook”(聚合物手册)，第二版，Wiley-Interscience, New York, NY, 1975，第 240-242、210-216 和 286-325 页中，有将泡沫用作声音或机械震动的阻隔材料的同类用途的进一步叙述。

### 30 IV. 测试方法

#### A. 动力学力学分析(DMA)

DMA 是用来测量聚合物, 包括聚合物泡沫的  $T_g$ 。泡沫样品被切成 3 - 5mm 厚的块, 并在蒸馏水中洗涤 3 - 4 次, 每次洗涤之间用罗拉钳压(roller nip) 榨出流体。让所得泡沫块在空气中干燥。将干燥泡沫片去芯以产生直径 25mm 的圆柱。用 Rheometrics RSA - II 动态力学分析仪(设置在压缩工作状态, 使用直径为 25mm 的平行板)分析这些圆柱。所用仪器参数如下:

温阶从约 85 °C 至 - 40 °C, 每阶 2.5 °C;

温度变化之间的浸泡间隔 125 - 160 秒;

动态应变设定在 0.1 - 1.0 % (通常为 0.7 %);

频率设定在 1.0 弧度/秒;

10 自动应力设定在静力跟踪动力模式, 起始静力设定在 5g;  
玻璃化转变温度被认为是损耗正切 - 温度曲线的最高点。

### B. 膨胀因子

膨胀因子可以通过测量压缩状态和膨胀状态的泡沫样品的厚度来量化。膨胀因子是膨胀厚度与起始受压厚度的比率。

15 将压缩状态的泡沫样品放置在一适于测量样品厚度的压力计下的水平花岗岩底座上。设定压力计往样品上施加 0.08psi 的压力。任何配有圆形表面积至少为 1 英寸<sup>2</sup>(6.5cm<sup>2</sup>)的底脚且能测量厚度为 0.0010 英寸(0.025mm)的测量仪均可使用。这些测量仪的实例有 Ames 型 482(Ames Co., Waltham, MA) 或 Ono - Sokki 型 EG - 225(Ono - Sokki Co., Ltd.; 日本)。记录初始厚度  
20 ( $X_0$ )。

然后将包含泡沫的装配件放置到设定在  $T=T_g+20$  °C 的炉中。60 分钟后, 记录膨胀后的厚度( $X_1$ )。

膨胀因子(EF)用下式计算:  $EF=X_1/X_0$ 。可以在  $T=T_g+20$  °C 下储存 1 天或更长时间后记录测量膨胀因子以保证得到完全回复到未膨胀样品的尺寸。

25 通常, 将样品放置在较高的温度直到没有进一步膨胀的记录。

### C. 在压缩状态下的稳定性

本发明的泡沫在其上表面的限制可忽略的情况下可以长时间保持基本上受压缩的状态。如下测定该稳定性。呈压缩状态(即起始厚度的 33 %)的泡沫样品(圆柱形, 具有相当于下面将涉及的测量仪的测量脚的圆形表面积)被  
30 放置于适用于测量样品的厚度的测量仪下面的平的花岗石基座上。设置测量仪在样品上施加约 0.08psi 的压力。可以应用任何配备有具有至少 1 英寸

<sup>2</sup>(6.5cm<sup>2</sup>)的圆形表面的测量脚并能够测量 0.0010 英寸(0.025mm)的厚度的测量仪。这类测量仪的实例是 Ames Model 482(Ames Co.; Waltham, MA)或 Ono-Sokki Model EG-225(Ono-Sokki Co., Ltd.; 日本)。起始厚度记录为 X<sub>0</sub>。然后将包括泡沫的该仪器在 22 °C 的温度下储存 21 天。然后将最后的厚度记录为 X<sub>1</sub>。按照  $GF = X_1/X_0$  计算增长系数(GF)。增长系数不应超过 1.5(即 50 % 再膨胀)。

## V. 具体实施例

下列实施例说明了用于本发明的塌陷的 HIPE 泡沫的具体制备。

### 实施例 1

10

#### 由 HIPE 制备泡沫

##### A) HIPE 的制备

将无水的氯化钙(36.32kg)和过硫酸钾(189g)溶于 378 升水中。这为生成 HIPE 乳液的连续过程提供了所使用的水相液流。

15 向含有苯乙烯(2400 g), 55 % 工业级的二乙烯基苯(1200g, 购自 Aldrich Chemical), 丙烯酸 2 - 乙基己酯(2400g)的单体混合物中加入斯潘 40<sup>TM</sup>(480g; 从 ICI Americas 得到)和 Tinuvin765(30g, 从汽巴嘉基公司得到)[双(1, 2, 2, 5, 5 - 五甲基哌啶基)癸二酸酯]。混合后, 让这混合物溶液静置过夜。取出上层清液层并在形成 HIPE 时作为乳化剂用于油相中(抛弃约 20g 的粘性残余物)。

20 将油相(25 °C)和水相(42 ~ 44 °C)两独立液流送入动态搅拌器中。用针式高速搅拌机使组合的物流在动态混合装置中实现彻底混合。在此操作范围内, 合适的针式高速搅拌机包括一长约 21.6cm 直径约 1.9cm 的圆柱形轴。轴上有 4 排针, 两排有 17 根针, 两排有 16 根针, 每根针的直径均为 0.5cm, 从轴的中心轴向外伸出 1.6cm 长。针式高速搅拌机安装在一圆柱形套筒上形成动态搅拌装置, 针与圆柱套筒壁之间有 0.8mm 的间隙。

25 一螺旋形静态混合器安装在动态混合装置的下游以为动态混合装置提供反压和改善各组份混合进最终形成的乳液中。这一静态混合器长 14 英寸(35.6cm), 外径 0.5 英寸(1.3cm)。该静态混合器是 TAH 工业型 070-821, 切除 2.4 英寸(6.1cm)改造而成。

30 往组合的混合装置中按 3 份水 1 份油的比率装入油相和水相。动态混合装置通风以在装满装置时排出空气。装料期间的流动速率为 1.89 克/秒的油相和 5.68 毫升/秒的水相。

一旦装满装置, 动态混合器就开始搅拌, 搅拌器转动速率为 1800RPM(转/分)。然后水相流动速率在约 2 分钟内平稳增加到 45.4 毫升/秒, 而油相流动速率减少到 0.82 克/秒。动态和静态混合器产生的反压此时为 13.4PSI (92 kPa)。然后搅拌器的速率在 120 秒内平稳降低到 1200RPM。反压降到 5.4PSI (37 kPa)。此时, 搅拌器的速度立即增加到 1800RPM。系统反压增加到 6.5PSI (44 kPa), 然后维持恒定。所得 HIPE 的水/油比为约 55:1。

### B) HIPE 的聚合/固化

由静态混合器流出的 HIPE 收集在直径 17 英寸(43cm)高 7.5 英寸(10cm)的圆形聚丙烯盆中, 该聚丙烯盆的同心插入物(insert)是 Celcon 塑料制成的。插入物底部直径 5 英寸(12.7cm), 顶部直径 4.75 英寸(12cm), 高 6.75 英寸(17.14cm)。将装有 HIPE 的盆保存在 65 °C 的房间内 18 小时以固化从而生成聚合 HIPE 泡沫。

### C) 泡沫的洗涤和脱水

从盆中取出固化的 HIPE 泡沫。此时的泡沫含有聚合单体重量的 50 - 60 倍(50 - 60X)的残留水相(该水相含有溶解的乳化剂、电解质、引发剂残余物和引发剂)。泡沫用锋利的往复式锯条切成片, 片的厚度为 0.2 英寸(0.5cm)。然后将这些片在 2 个串联的装有真空的多孔压料辊之间压缩, 将泡沫中残余水相含量逐渐减少到约为聚合单体重量的 6 倍(6X)。此时, 然后将片用 60 °C 的水再饱和; 并在 3 个串联的装有真空的多孔压料辊之间压缩到水相含量为约 4X。泡沫的 CaCl<sub>2</sub> 含量约小于 1 %。

经过最后的压辊后 HIPE 泡沫保持在压缩状态, 厚度为约 0.019 英寸(0.048cm)。然后将泡沫在空气中干燥约 16 小时。这一干燥过程将湿气含量降低到聚合材料重量的约 0 ~ 4 %。压缩状态的泡沫的密度为约 0.14g/cc。在乙醇中膨胀后, 泡沫的干密度为约 0.018g/cc, 玻璃化转变温度为 50 °C。

### 实施例 2 ~ 11

采用与上述实施例 1 相似的方式, 采用不同比率的单体制备其它的泡沫。结果示于表 1。

表 1 泡沫组成和 Tg

实施例号	STY%	DVB%	EHA%	Tg(°C)*
2	40%	22%	38%	52°
3	34%	22%	44%	44°

4	32%	24%	44%	50°
5	31%	22%	47%	38°
6	29%	24%	47%	41°
7	25%	22%	53%	32°
8	38%	22%	40%	54°
9	36%	22%	42%	49°
10	28%	22%	50%	30°

STY = 苯乙烯, 从 Aldrich Chemical Corp. 得到。

DVB = 二乙烯基苯, 基于 55 % 纯物质和 45 % 乙基苯乙烯不纯物; 从 Dow Chemical Corp. 得到。

EHA = 丙烯酸 2 - 乙基己酯; 从 Aldrich Chemical Corp. 得到。

5 \*通过动态力学分析在 1.0 弧度/秒测量。

#### 实施例 11 ~ 15

采用与上述实施例 1 基本相似的方式制备本发明其它泡沫。根据 ASTM C177-85 测量这些泡沫的保温性能。结果示于表 2。

表 2 泡沫的保温值

实施例号	密度, g/cc	STY, %	DVB, %	EHA, %	Tg (°C)	热传导*
11	0.011	20%	40% <sup>a</sup>	40%	60°	38
12	0.012	20%	40%	40%	60°	34
13	0.008	0%	40% <sup>b</sup>	60%	约 18°	37
14 <sup>c</sup>	0.015	0%	33%	55%	约 23°	34
15 <sup>c</sup>	0.012	0%	33%	55%	约 23°	35

10 (\*\*用 DMA 计算)

(\*\*单位为 mW/(m.K)。根据 ASTM C177-85 计算)

a: 使用 55% 纯 DVB

b: 使用 50% 纯 DVB

c: 使用 12 % 二丙烯酸 1,6-己二醇酯

15 这些数据显示本发明的泡沫具有优良隔热性能。

#### 实施例 16

由实施例 13 的 HIPE 制备一宽 12" 厚 3" 的连续泡沫片。使泡沫通过

5 加压脱水压辊(其连续缝隙为 2" ,1" ,0.5" 和 0.3" )进行脱水,用 1% 的碳酸氢钠溶液洗涤并通过加压脱水压辊(其连续缝隙为 2" ,1" ,0.5" 和 0.3" )脱水。然后将连续泡沫片与 0.01" 厚的铝箔进行层压,通过缝隙为 0.2" 的多孔压辊压榨并立即卷成直径为 2.5" 的包(bail)。由于其膨胀压低,在包中的泡沫保持约 0.5" 厚。然后用收缩包装塑料包装。经过储存、运输、零售展示和使用,泡沫稳定保持在这一构型。使用时将制品展开,并插入居室阁楼天花板的接合处之间至所需切割长度。此时的产品厚度仍为 0.5" 厚。在相当短的时间内,在没有压力限制它时,泡沫很快再回复到其起始厚度和密度,分别为 3" 和 0.008g/cc。该泡沫是优良的保温材料,从生产者到最后的

10 使用者均操作方便。

说 明 书 附 图

---

