

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08J 9/12
B29C 47/78



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01800273.0

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1157437C

[22] 申请日 2001.1.4 [21] 申请号 01800273.0
[30] 优先权
[32] 2000.1.14 [33] JP [31] 7085/2000
[86] 国际申请 PCT/JP2001/000010 2001.1.4
[87] 国际公布 WO2001/051551 日 2001.7.19
[85] 进入国家阶段日期 2001.10.19
[71] 专利权人 钟渊化学工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市
[72] 发明人 林隆博 田中研吉 伊藤敏也
田谷内贵大
审查员 朱 宁

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 合成热塑性树脂挤出泡沫体和它的
生产方法

[57] 摘要

对环境无害的水能最有效地用作发泡剂来减少会影响环境的发泡剂用量。 本发明提供了一种有大泡孔和小泡孔的具有优异绝热性能的合成热塑性树脂挤出泡沫体,其中可存在更多比例的小泡孔。该泡沫体的生产方法包括将 0.2—10 重量份的膨润土掺合入 100 重量份的热塑性树脂中,并用水作为发泡剂。 由该方法得到的合成热塑性树脂挤出泡沫体的密度为 15—50 千克/米³,并具有优异的泡孔结构。 该泡沫体中包含的泡孔的平均泡孔尺寸为 0.7 毫米或更小,或主要包括泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的小泡孔和泡孔尺寸为 0.3—1 毫米的大泡孔。

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

1. 一种聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于它包含 0.2-10 重量份膨润土/100 重量份聚苯乙烯树脂, 并以水作为发泡剂。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于所述的作为发泡剂的水的用量为 0.2-4 重量份。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于它的密度为 15-50 千克/米³。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于组成所述
10 的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体的泡孔的平均泡孔尺寸为 0.7 毫米或更小。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯挤出泡沫体, 其特征在于形成聚苯乙烯树脂挤出泡沫体的泡孔主要包括泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的泡孔和泡孔尺寸为 0.3-1 毫米的泡孔, 这些泡孔以“海岛结构”形式经由泡壁分散, 并且泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的泡孔的泡孔面积占所述泡沫体截面面积的 10-90%。
- 15 6. 如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于所述的泡沫体是厚度为 10-150 毫米的板。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体, 其特征在于它使用 0.05-3 重量份液体石蜡作为粘度改进剂。
8. 一种生产如权利要求 1 或 2 所述的聚苯乙烯树脂挤出泡沫体的方法, 它包
20 括将发泡剂注入到熔融的聚苯乙烯树脂中, 并对树脂进行挤出发泡, 其特征是所述的泡沫体含有 0.2-10 重量份膨润土/100 重量份聚苯乙烯树脂, 并且用水作为发泡剂。

合成热塑性树脂挤出泡沫体和它的生产方法

5 技术领域：

本发明涉及合成热塑性树脂挤出泡沫体和它的生产方法。更为特别的是，涉及了一种热塑性树脂挤出发泡板以及该产品的生产方法，它具有高效的绝热性能和合适的强度特性，并且作为绝热材料特别有用。

10 背景技术：

由于合成树脂挤出泡沫体具有优异的绝热性能，它用作房屋等的绝热建筑材料，以有助于节省能源，并可望作为抵御全球变暖的对策之一。

使用挥发性发泡剂的方法是合成树脂挤出泡沫体生产的主要方法。这些方法中所使用的挥发性发泡剂不仅充当发泡能源，而且还在挤出系统中作为增塑剂。另外，挥发性发泡剂在发泡阶段中起到控制泡孔尺寸和泡孔生长率的作用，并存在于发泡体的泡孔中从而大大影响发泡体的性能，特别是决定绝热性能的导热性。因此，挥发性发泡剂的选择在发展中的挤出发泡技术研究中一直是主要科目。

通常在合成树脂挤出发泡过程中结合使用控制泡沫性能的微渗透发泡剂和影响发泡能源和泡孔生长率的易渗透发泡剂。微渗透发泡剂一般包括含氯氟烃(HCFC)如1,1-二氟-1-氯乙烷(下文简化为HCFC142b)、氟代烃(HFC)如1,1,1,2-四氟乙烷(下文简化为HFC134a)；以及烃，如丙烷和丁烷。易渗透发泡剂一般包括卤代烃如氯甲烷和氯乙烷。

近年，我们一直面对的环境问题包括臭氧层破坏、全球变暖、以及化学物质对空气和水的污染，人们希望尽可能用对环境无害的发泡剂。为实现社会需求，要发展用洁净发泡剂制得的高绝热性能合成树脂挤出泡沫体，该发泡剂含有水或有机气体，而不含或含少量氟冷剂(flons)、卤代烃和饱和烃(如有可能)。

人们长期研究将水作为发泡剂的方法，水看起来似乎是最洁净发泡剂中的典型代表。例如JP-A-58-176226中提出，已尝试将水注入挤出机，但是由于水很难分散在合成树脂中，因此所有的努力都不能物质化即工业化。

JP-A-3-109445、JP-A-3-27304和JP-A-4-80240揭示了一种方法，其中水均匀分散在合成树脂中，以改进因此形成的泡沫体的泡孔结构，从而改进绝热性能。

在这种方法中, HCFC142b(一种氟冷剂)被用作微渗透发泡剂例子, 而氯甲烷则被用作易渗透发泡剂例子。泡沫体主要由直径为 0.25 毫米或更小的泡孔和直径为 0.4-1 毫米的泡孔制成。为了得到这种泡孔结构, 将水和表面层上有羟基的颗粒物质或吸水高分子化合物结合使用。

- 5 但是, 由于水与合成树脂不相容, 即使采用上述方法, 可加入的水量也是有限的。加入太多的水会难以在合成树脂中均匀分散, 这导致泡沫中产生气孔现象。因此, 要求水不仅只用作泡孔结构的改进剂, 还作为一部分发泡剂以更有效地利用。

- 另一方面, W099/54390 揭示了用硅酸镁为例的硅酸盐粉末作为吸水介质的方法。其公开内容讲解了在有限种类气体以有限气体比存在的情况下, 在生产具有两种泡孔(大泡孔和小泡孔)的泡孔结构的过程中结合使用水的方法。文中指出, 该方法只限于在确定的气体种类和比率条件下应用, 不能覆盖大范围条件。另外, 该刊物中所记载的大量添加硅酸镁会使闭合泡孔结构难以维持, 并使泡孔过小, 从而导致发泡不充分。由于这些原因, 硅酸镁的添加量必须限制。由于水在挤出系统中的分散性其添加量也是有限的。这些方面都需要改进。
- 10

- 15 JP-W-8-502786 揭示了一种生产苯乙烯树脂挤出泡沫体的方法, 它用水作为一部分发泡剂, 其中苯乙烯树脂材料通过和低分子量聚合物、低聚物和亲水性聚合物等揉捏制成水溶性的。但实质上, 作为一部分发泡剂的水的用量是有限的。该方法不能减少常规使用的挥发性发泡剂, 且不能提供具有优异绝热性能的合成树脂挤出泡沫体。

- 20 人们一直等待着一项通过使用对环境无害且价格低廉的水、同时减少使用会影响环境的发泡剂来生产出具有优异绝热性能的泡沫体的提议。

- 本发明根据上述背景技术完成。本发明的目的是提供一种具有优异绝热性能的泡沫体, 它通过使用对环境无害的水、并且不使用或减少使用会影响环境的发泡剂来制得, 这种会影响环境的发泡剂如 HCFC142b 和氯甲烷会导致臭氧层破坏、全球变暖和类似现象。
- 25

发明内容:

- 本发明人对如何将不相容的水作为发泡剂在合成热塑性树脂中均匀分散进行了广泛的研究。他们已注意到含水硅酸盐材料具有特有的结晶结构和有效的保水性。在硅酸盐材料中, 发现膨润土的成核性能足以保证闭合泡孔, 并且即使在大量加入时也不会由于发泡过小引起发泡不充分, 还发现它允许水以更多量加入。也就
- 30

是说,发现膨润土加入到合成热塑性树脂时,会增加均匀分散并保持在熔融合成热塑性树脂中的水的量,且改进膨胀率。因为水能以更多量加入,所以即使减少其它发泡剂的用量也能保持高膨胀率。其次,在生产过程中泡沫体的泡孔结构主要包括泡孔尺寸为 0.25 或更小的泡孔(下文有时称为较小泡孔)和泡孔尺寸为 0.3-1 毫米的泡孔(下文有时称为较大泡孔),他们以“海岛结构(sea-island structure)”形式经由泡壁分散,膨润土被发现更易于形成泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的较小泡孔,这通常很难生产出足够比例。也就是说,膨润土能增加较小泡孔在泡沫截面面积中的面积比。其结果是泡沫体的绝热性能得到进一步改进,并扩大了具有稳定的较小泡孔和较大泡孔的泡沫体的生产条件范围。本发明是基于这些发现完成的。

10

本发明提供了:

(1)一种合成热塑性树脂挤出泡沫体,它含有 0.2-10 重量份膨润土/100 重量份合成热塑性树脂。

(2)如上(1)所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,其中作为发泡剂的水的用量为 0.2-4 重量份。

(3)如上(1)或(2)所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,其密度为 15-50 千克/米³。

(4)如上(1)-(3)中任何一项所述的合成树脂挤出泡沫体,其中组成合成热塑性树脂挤出泡沫体的泡孔的平均泡孔尺寸为 0.7 毫米或更小。

(5)如上(1)-(3)中任何一项所述的合成热塑性挤出泡沫体,所形成合成热塑性树脂挤出泡沫体的泡孔主要包括泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的泡孔和泡孔尺寸为 0.3-1 毫米的泡孔,这些泡孔以“海岛结构”形式经由泡壁分散,并且所述的泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小泡孔的泡孔面积占上述泡沫截面面积的 10-90%。

(6)如上(1)-(5)中任何一项所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,其中合成热塑性树脂是聚苯乙烯树脂。

(7)如上(1)-(6)中任何一项所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,其中泡沫体是厚度为 10-150 毫米的板。

(8)如上(1)-(7)中任何一项所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,它使用 0.05-3 重量份的液体石蜡作为粘度改进剂。

(9)如上(1)-(8)中任何一项所述的合成热塑性树脂挤出泡沫体,它包括将发泡剂注入到熔融合成热塑性树脂中,并对树脂进行挤出发泡,该泡沫体含有 0.2-

10 重量份膨润土/100 重量份合成热塑性树脂。并且用水作为发泡剂。

本发明所涉及的膨润土是碱性粘土矿物，它的主要成分是蒙脱石和伴生矿物，例如有石英、 α -白硅石、蛋白石、长石、云母等。从化学组成方面看，膨润土包括作为主要成份的硅石和作为次要成分的氧化铝。蒙脱石是一种粘土矿物，它由约
5 1 纳米厚的硅酸盐层形成层状晶粒来制成，其表平面带有嵌在其中的与之相反的钠、钙等可交换阳离子，以保持总体电中性。层间的可交换阳离子一旦与水接触，就会和水分子水合从而在层间膨胀。上述引用的刊物中术语“硅酸镁”表示包括作为主要成分的硅石和作为次要成分的氧化镁的物质。

本发明可用的膨润土类典型例子是天然膨润土和纯化膨润土。这两者都包括
10 有机膨润土和改良蒙脱石，如用聚合物改良的阴离子蒙脱石、用硅烷处理的蒙脱石和强极性溶剂-蒙脱石络合物。

膨润土是可市购的，例如以商品名 Hodaka BENGEL 购于 HOJON KOGYO 有限公司。膨润土可单独使用，也可以把两种或更多种膨润土混合使用。

用膨润土来吸收与合成热塑性树脂不相容的水从而形成胶体，该胶体被认为
15 能够分散在合成热塑性树脂中。膨润土的添加量优选为每 100 重量份合成树脂中为 0.2-10 重量份，特别优选是 1-5 重量份。如果膨润土量小于 0.2 重量份，膨润土的吸水能力就不足以吸收所注入的水量，从而导致由于水未在挤出机中分散而产生气孔。如果膨润土量超过 10 重量份，过量的无机粉末难以均匀分散在合成树脂中，这会使泡孔不均匀，并导致难以保持闭合泡孔。随之产生的结果是所制得的泡沫体的
20 绝热性能降低，并显示出绝热性能分散。水和膨润土的理想混合比为 0.02-20，特别是 0.25-2(重量)。

本发明的合成热塑性树脂挤出泡沫体的制造方法是，在 100 重量份合成热塑性树脂中加入 0.2-10 重量份的膨润土，加热熔化并揉捏该混合物，在熔融的树脂中注入 0.2-4 重量份（优选 0.3-3.5 重量份）的水或 0.2-4 重量份的水和除水以外
25 的发泡剂组成的混合物，并将混合物挤出入压力较低区以供发泡。

只要水和除水以外的发泡剂之比小，水和除水以外的发泡剂不会形成共沸混合物，并且只要成核剂用量小，就会得到具有特殊泡孔结构的泡沫体，其中 0.25 毫米或更小的较小泡孔和 0.3-1 毫米的较大泡孔经由泡壁分散以形成“海岛结构”。

具有这种较大/较小泡孔结构的泡沫体有优异的绝热性能和机械强度。具有较大/较小泡孔结构的泡沫体的绝热性能优点，可能是由于存在于 0.3-1 毫米较大泡孔周围的不超过 0.25 毫米的优质泡孔截断了热流，该热流能流过具有均一泡孔结
30

构的常规泡沫体的均一泡孔结构。关于其弯曲强度和弯曲挠度，似乎是因为泡壁上的应力通过例如以“海岛结构”存在的 0.25 毫米或更小的优质泡孔而分散。

如果要得到具有较大/较小泡孔结构的泡沫体，应将泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的较小泡孔面积比调节为泡沫体截面面积的 10-90%。较小泡孔的面积比优选是泡沫体截面面积的 20-90%，更优选为 30-90%，特别优选为 40-90%。为改进上述的绝热性能，泡孔的面积比较小是优选的。

在本发明中，不管是具有常规均一泡孔结构的泡沫体，还是具有较大/较小泡孔结构的泡沫体，都能被制造出来以根据所需的性能进行选择。

本发明所用的吸水介质可以是膨润土和作为提供辅助作用的物质的吸水高分子化合物或表面层上有羟基的颗粒物质所形成的混合物。吸水高分子化合物包括聚丙烯酸盐树脂，例如可市购于 Nippon Shokubai 有限公司，商品名为 AQUALIC CA。吸水高分子化合物的作用类似于膨润土。吸水高分子化合物添加量的优选范围是每 100 重量份合成树脂 0.2-10 重量份，特别优选是 0.2-2 重量份。如果其用量小于上述范围，吸水高分子化合物的吸水能力就不足以吸收所注入的水量，从而由于水未

10 在挤出机中分散而导致产生气孔，造成发泡不良。如果其用量超过上述范围，由于吸水高分子化合物未在合成树脂中分散，会导致泡孔不均一，并由于绝热性能降低和分散造成发泡不良。因为吸水高分子化合物吸水所形成的胶体其粘度比膨润土所形成的胶体大，并且该胶体往往不能分散在挤出机中，所以优选将吸水高分子化合物和膨润土结合使用。

15

20 表面层上有羟基的颗粒物质一般包括表面上有硅醇基团的无水硅石，例如购于 Nippon Aerosil 有限公司的 AEROSIL(平均粒度： 12×10^{-3} 微米)。表面层上有羟基的颗粒物质的用量优选是合成树脂的 0.05-2 重量份。如果其用量小于上述范围，所形成的较小泡孔数量会变少。如果其用量大于上述范围，较小泡孔会难以成形。

可用于本发明的水没有特别限制。例如，可用纯水。

25 除水以外可用于本发明的发泡剂是在挤出发泡中通常使用的挥发性发泡剂。有用的发泡剂具体例子包括醚，如二甲基醚、二乙基醚和甲基乙基醚；醇，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和叔丁醇；无机气体，如二氧化碳、氮气、氦和氩；含有 3-6 个碳原子的饱和烃，如丙烷、异丁烷、正丁烷和戊烷；卤代烃，如氯甲烷和氯乙烷；氟冷剂，如 1,1-二氟-1-氯乙烷(HCFC142b)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC134a)、1,1-二氟乙烷(HFC152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC143a)、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC236ea)和 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC245fa)；以及酮，如丙酮、二甲

30

基甲酮和甲基乙基酮。这些发泡剂既能单独使用，也可以其中的两种或更多种形成的混合物使用。

如果水的用量或水与其它发泡剂的总用量少，所制得的合成树脂泡沫体往往膨胀率降低，并且该泡沫体在挤出后往往显示出收缩加剧。因此，其用量优选调节为每 100 克合成树脂 0.05 摩尔或更多，特别优选为 0.15 摩尔或更多（本文所用的单位“摩尔”是水和其它发泡剂的总摩尔量）。如果其用量太多，该泡沫体的尺寸稳定性会降低。所以，每 100 份合成树脂中的用量优选为 0.6 摩尔或更少，特别优选为 0.3 摩尔或更少。

本发明中注入或加入水或水与其它发泡剂的混合物的方式没有限制。它们可在加热熔化后用注射法或类似方法同时加入，或分别注入或加入。

将水或水与其它发泡剂的混合物注入加热熔化和揉捏的混合物中的压力没有特别的限制，只要能将它们在比挤出机内压高的压力下混入即可。

合成热塑性树脂和添加剂以规定的比例混合，并且加热熔化和揉捏该化合物。水或水与其它发泡剂的混合物被加入其中，并且将混合物进行挤出发泡以获得本发明的泡沫体。

加热熔化和揉捏合成热塑性树脂和添加剂的加热温度、熔体揉捏温度和熔体揉捏装置没有特别的限制。加热温度在或高于合成热塑性树脂的熔点，通常是 130-250℃。由于单位时间的产量不同，熔体揉捏装置和相似的熔体揉捏时间是不确定的。所选的时间通常使合成热塑性树脂和添加剂均匀分散。熔体揉捏装置包括、但不限于螺杆挤出机，以及通常用于挤出发泡的任何装置都可用。

随着作为除水以外发泡剂的普通挥发性发泡剂如氯甲烷和 HCFC142b 的比例下降，这些发泡剂对在挤出机中的合成热塑性树脂的增塑作用减小。其结果往往是合成热塑性树脂的熔体粘度增加，从而使水和膨润土难以均匀分散。挤出机上增加的负荷会导致设备失控并干扰合成热塑性树脂在发泡装置中的料流分布。为了补偿这种后果，优选加入粘度改进剂如增塑剂，例如液体石蜡。

液体石蜡是可市购的，例如购于 Mobil Sekiyu K. K.，商品名为“WHITEREX”。粘度改进剂的添加量优选调节为每 100 重量份合成树脂 0.05-3 重量份。如果其用量超过该范围，泡沫体的尺寸会随温度而严重改变，并且耐热温度较低。

可用于本发明的合成热塑性树脂包括聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂和聚氨酯树脂。其中优选的是聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂和聚丙烯树脂，因为它们适于挤出发泡。特别适用的是聚苯乙烯树脂，其优点是它具有优异的绝热性能和

良好的刚性，但其挠度仍需改进。聚苯乙烯树脂包括聚苯乙烯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯与马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯等的共聚物，并且聚苯乙烯通过适当添加苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等来改良。

如有需要，可在合成热塑性树脂中混入成核剂。成核剂一般包括滑石粉和碳酸钙粉末。这些成核剂即可单独使用，也可以其中的两种或更多种所形成的混合物使用。成核剂优选具有3-100微米的颗粒直径，优选5-20微米。成核剂主要用于形成泡孔尺寸为0.3-1毫米的泡孔。成核剂的优选用量是每100重量份合成热塑性树脂0.05-5重量份，特别优选为0.1-2.5重量份。

如果其用量小于上述范围，就不能完全得到添加成核剂所产生的预期效果，并且泡孔尺寸往往变得太大。如果其用量大于上述范围，能形成优质的泡孔，但难以获得所需的密度。

本发明中，除上述的膨润土、吸水高分子化合物、成核剂和表面层上有羟基的颗粒物质外，还可加入适当量的其它常用添加剂。这些添加剂包括阻燃剂，如六溴环十二烷；抗氧化剂，如聚合受阻苯酚化合物；润滑剂，如硬脂酸钡和硬脂酸镁；以及着色剂。

发泡可用一般方法进行，其中发泡化合物通过缝形模头排入压力较低区，泡沫体用与缝形模头相连或相邻的模、辊等装置成形为大截面积的板。如果泡沫体具有均一的泡孔结构，泡孔的大小没有特别限制，但优选为0.7毫米或更小，特别优选为0.3毫米或更小，以保证良好的绝热性能、机械强度和加工性能。

本发明的泡沫体厚度没有限制。为享有良好的绝热性能、弯曲强度和弯曲挠度，具有类似于普通板厚度的泡沫体比薄片更优选。其厚度通常为10-150毫米，优选为20-100毫米。为在有优异的绝热性能和弯曲强度的同时还享有份量轻的优点，泡沫体优选具有15-50千克/米³、特别优选具有25-40千克/米³的密度。

25 本发明的最好实施方式

下面用实施例，对根据本发明的合成热塑性树脂挤出泡沫体和它的生产方法进行更为详细地描述，但应知道这不是对本发明的限制。在对所制得的泡沫体的物理性能如密度、外观、导热系数和较小泡孔面积比进行检验之后对该方法进行描述。

30 (1) 泡沫密度

从下列公式获得

泡沫密度=泡沫重量/泡沫体积

(2) 泡沫外观

用肉眼观察泡沫体。具有光滑表层、且没有像空穴这样的巨大泡孔或不均一泡孔的泡沫体评为“好”(标以 0)，而表层不光滑、且有像空穴这样的巨大泡孔和不均一泡孔的泡沫体评为“差”(标以 x)。

(3) 导热性

根据 JIS A9511 测量。

(4) 较小泡孔的面积比

泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的泡孔占泡沫体截面面积的面积比用下述方法获得。术语“泡孔尺寸为 0.25 毫米或更小的泡孔”是指其圆当量直径为 0.25 毫米或更小的泡孔。

a) 在扫描电子显微镜(购于 Hitachi 有限公司)下以 30 倍放大倍数拍摄泡沫体截面照片。

b) 将一张 OHP 片放在显微照相机上，将厚度方向上长度大于 7.5 毫米的泡孔(相当于厚度方向上的实际尺寸大于 0.25 毫米的泡孔)用墨水染黑，以在 OHP 片上进行跟踪(初步处理)。

c) 将经初步处理的图像输入到图像处理机(购于 Pias K. K. 的 PIAS-II 型)，并区分深度染色的部分(阴影部分)和轻度染色的部分(高光部分)，即区分染黑的部分和未染黑的部分。

d) 将阴影部分中面积等于或小于直径 7.5 毫米圆的面积的部分，即厚度方向直径长但面积等于或小于直径 7.5 毫米圆的面积的部分改为高光，以修正阴影部分。

e) “FRACTAREA(面积比)”按照下列公式获得泡孔直径为 7.5 毫米或更小的泡孔在整个图像(由高光部分和阴影部分构成的图像中的高光部分)中的面积比。

$$\text{较小泡孔面积比}(\%) = (1 - \text{阴影部分面积} / \text{图像总面积}) \times 100$$

实施例 1

将 100 重量份聚苯乙烯树脂(购于 Kaneka 公司的 Kanelight PS; 熔融指数 (MI): 3) 和 2 重量份膨润土(购于 Hojun Kogyo 有限公司的 Bengel 15)、0.1 重量份作为表面层上有羟基的颗粒物质的无水硅石(购于 Nippon Aerosil 有限

公司的 AEROSIL)、0.3 重量份 作为成核剂的滑石、3 重量份 作为阻燃剂的六溴环十二烷、以及 0.3 重量份 作为润滑剂的硬脂酸钡混合。该混合物以 200℃在挤出机中加热-揉捏。将水(0.5 重量份)以及作为其它发泡剂的 4 重量份氯甲烷和 3 重量份丙烷挥发性发泡剂注入正被揉捏的混合物中。在揉捏之后，将混合物冷却到 120℃左右，并通过具有 2 毫米缝的缝形模头挤出发泡入内壁用氟树脂涂敷的模具中，从而获得厚度为 90-100 毫米的苯乙烯树脂发泡板。其结果示于表 1。即使与下文描述的比较例 1 相比氯甲烷的用量减少，但由于工作环境的优越性，所制得的泡沫体仍能保持高膨胀率，并具有 30 千克/米³的泡沫密度和令人满意的外观。

10

实施例 2

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是将所注入的水量改为 1.5 重量份，挥发性发泡剂即氯甲烷和丙烷的用量分别改为 1.5 重量份和 3 重量份。所得结果示于表 1。即使氯甲烷用量进一步减少，仍能保持高膨胀率，并且所制得的泡沫体具有 30 千克/米³的泡沫密度和令人满意的外观。

15

比较例 1

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是不加膨润土，也不注入水，代替注入的是挥发性发泡剂即 5.5 重量份氯甲烷和 3 重量份丙烷。所得结果示于表 1。可获得泡沫密度为 30 千克/米³和外观令人满意的泡沫体，但氯甲烷的用量大。

20

比较例 2

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 0.1 重量份膨润土，并注入 0.5 重量份水、4 重量份氯甲烷和 3 重量份丙烷，后两者是挥发性发泡剂。所得结果示于表 1。所制得的泡沫体的外观糟糕，认为这是由于水的分散不充分所致。

25

比较例 3

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 12 重量份过量的膨润土，并注入 4.5 重量份水、1.5 重量份氯甲烷和 3 重量份丙烷，后两者是挥

30

发性发泡剂。所得结果示于表 1。过量使用的膨润土不能令人满意地分散在合成树脂中，这导致泡孔不均一。水的分散也不能令人满意，所以只能获得外观糟糕的泡沫体。

5 实施例 3

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 1.5 重量份膨润土，并注入 0.5 重量份水以及挥发性发泡剂即 2.7 重量份氯甲烷和 11 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。即使和下文所述的比较例 4 相比氯甲烷用量减少，所制得的泡沫体仍能保持高膨胀率，并具有 29 千克/米³的泡沫密度和令人满意的外观。

实施例 4

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 1.5 重量份膨润土，并注入 1.5 重量份水以及挥发性发泡剂即 11 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。即使没有氯甲烷，仍能保持高膨胀率从而提供泡沫密度为 29 千克/米³和外观令人满意的泡沫体。

实施例 5

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 1.5 重量份膨润土，并注入 2 重量份水以及挥发性发泡剂即 8 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。即使没有氯甲烷，并且和下文所述的比较例 4 相比减少了臭氧层破坏系数相对较高的 HCFC142b 的用量，仍能保持高膨胀率从而提供泡沫密度为 29 千克/米³和外观令人满意的泡沫体。

25 实施例 6

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体，不同的是加入 0.5 重量份膨润土，并注入 2 重量份水以及挥发性发泡剂即 8 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。即使没有氯甲烷，并且和下文所述的比较例 4 相比减少了臭氧层破坏系数相对较高的 HCFC142b 的用量，仍能保持高膨胀率从而提供泡沫密度为 29 千克/米³和外观令人满意的泡沫体。

实施例 7

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体,不同的是加入 8 重量份膨润土,并注入 3.5 重量份水以及挥发性发泡剂即 8 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。即使没有氯甲烷,并且和下文所述的比较例 4 相比减少了臭氧层破坏系数相对较高的 HCFC142b 的用量,仍能保持高膨胀率从而提供泡沫密度为 31 千克/米³和外观令人满意的泡沫体。

比较例 4

用和实施例 1 相同的方法制得泡沫体,不同的是不加膨润土,也不注入 0.5 重量份水,代替注入的是挥发性发泡剂即 4 重量份氯甲烷和 11 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 1。得到泡沫密度为 29 千克/米³和外观令人满意的泡沫体,但是氯甲烷和 HCFC142b 的用量大。

表 1

配比和评估	实 施 例							比 较 例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
水(重量%)	0.5	1.5	0.5	1.5	2	2	3.5		0.5	4.5	
HCFC142b(重量%)			11	11	8	8	8				11
氯甲烷(重量%)	4	1.5	2.7					5.5	4	1.5	4
丙烷(重量%)	3	3						3	3	3	
发泡剂总摩尔量 (摩尔/100 克树脂)	0.175	0.181	0.191	0.193	0.191	0.191	0.274	0.177	0.175	0.348	0.189
水的摩尔百分数(%)	16	46	15	43	58	58	71		16	72	
除水以外的发泡剂 的摩尔百分比(%)	84	54	85	57	42	42	29	100	84	28	100
膨润土(重量%)	2	2	1.5	1.5	1.5	0.5	8		0.1	12	
泡沫密度 (千克/米 ³)	30	30	29	29	29	29	31	30	32	42	29
泡沫外观	0	0	0	0	0	0	0	0	x	x	0

15

下述的实施例 8-13 关于由较大泡孔和较小泡孔制成的泡沫体。给出比较例 5-9 以作比较。

实施例 8

将 100 重量份聚苯乙烯树脂(购于 A\$M 苯乙烯有限公司的 Styron G9401; 熔融指数(MI): 2.0)和 1 重量份膨润土(购于 Hojun Kogyo 有限公司的膨润土 Hodaka)、0.1 重量份作为成核剂的滑石、3 重量份作为阻燃剂的六溴环十二烷、以及 0.3 重量份作为润滑剂的硬脂酸钡混合, 并且该混合物以 200℃在挤出机
5 中加热-揉捏。将水(0.5 重量份)和作为其它发泡剂的挥发性发泡剂即 4 重量份二甲醚和 4 重量份异丁烷注入正被揉捏的混合物中。在揉捏之后, 将混合物冷却到 120℃左右, 并通过具有 2 毫米缝的缝形模头挤出发泡入内壁用氟树脂涂敷的模具中, 从而获得厚度为 40-50 毫米的苯乙烯树脂发泡板。其结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 31 千克/米³的泡沫密度、33%的
10 较小泡孔面积比、0.028 瓦/毫开的导热系数。该产品比下文所述的比较例的较大泡孔面积比大, 并具有改进的导热性。

实施例 9

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体, 不同的是将所注入的水量改为 1 重
15 量份。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 31 千克/米³的泡沫密度、51%的较小泡孔面积比和 0.027 瓦/毫开的导热系数。该产品比下文所述的比较例 6 的较小泡孔面积比大, 并具有改进的导热性。

实施例 10

20 用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体, 不同的是将所注入的水量改为 2 重量份。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 31 千克/米³的泡沫密度、54%的较小泡孔面积比和 0.027 瓦/毫开的导热系数。

实施例 11

25 用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体, 不同的是将所注入的水量改为 1 重量份, 并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 30 千克/米³的泡沫密度、47%的较小泡孔面积比和 0.026 瓦/毫开的导热系数。该产品比下文所述的比较例 7 的较小泡孔面积比大, 并具有改进的导热性。

30

实施例 12

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体，不同的是将所注入的水量改为 2 重量份，并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 30 千克/米³的泡沫密度、52%的较小泡孔面积比和 0.026 瓦/毫开的导热系数。该产品比下文所述的比较例 8 和 10 的较小泡孔面积比大，并具有改进的导热性。

实施例 13

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体，不同的是将所注入的水量改为 1.8 重量份，并注入挥发性发泡剂即 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 42 千克/米³的泡沫密度、48%的较小泡孔面积比和 0.026 瓦/毫开的导热系数。

比较例 5

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体，不同的是用 1 重量份吸水性聚合物（购于 Nippon Shokubai 有限公司的 Aqualic CAML10）代替膨润土，将所注入的水量改为 0.5 重量份，并注入挥发性发泡剂即 4 重量份二甲醚和 4 重量份异丁烯。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体提供了令人满意的外观和 31 千克/米³的泡沫密度、13%的较小泡孔面积比和 0.029 瓦/毫开的导热系数。

比较例 6

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体，不同的是用 1 重量份吸水性聚合物代替膨润土，将所注入的水量改为 1 重量份，并注入挥发性发泡剂即 4 重量份二甲醚和 4 重量份异丁烯。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体具有糟糕的外观和 35 千克/米³的泡沫密度、11%的较小泡孔面积比和 0.031 瓦/毫开的导热系数。

比较例 7

用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体，不同的是用 1 重量份吸水性聚合物代替膨润土，将所注入的水量改为 1 重量份，并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体具有糟糕的

外观,认为是由于水分散不充分所致,以及 33 千克/米³的泡沫密度、17%的较小泡孔面积比和 0.030 瓦/毫开的导热系数。

比较例 8

- 5 用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体,不同的是用 1 重量份吸水性聚合物代替膨润土,将所注入的水量改为 2 重量份,并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体具有糟糕的外观,认为是由于水分散不充分所致。该泡沫体具有 34 千克/米³的泡沫密度、18%的较小泡孔面积比和 0.030 瓦/毫开的导热系数。

10

比较例 9

- 用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体,不同的是用 1 重量份无水硅石(购于 Nippon Aerosil 有限公司的 AEROSIL)代替膨润土,将所注入的水量改为 2 重量份,并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。所制得的泡沫体具有糟糕的外观,认为是由于水分散不充分所致。该泡沫体具有 35 千克/米³的泡沫密度、15%的较小泡孔面积比和 0.031 瓦/毫开的导热系数。

比较例 10

- 20 用和实施例 8 相同的方法制得泡沫体,不同的是用 1 重量份硅酸镁(购于 Nippon 硅石有限公司的 Laponite)代替膨润土,将所注入的水量改为 2 重量份,并注入挥发性发泡剂即 3 重量份氯甲烷和 9 重量份 HCFC142b。所得结果示于表 2。由于产生较小泡孔,发泡不能令人满意,并且所制得的泡沫体具有表层不光滑的糟糕外观。该泡沫具有 34 千克/米³的泡沫密度、18%的较小泡孔面积比和 0.030 瓦/毫开的导热系数。

25

表 2

配比和 评估	实 施 例						比 较 例					
	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10
水(重量%)	0.5	1	2	1	2	1.8	0.5	1	2	2	2	2
二甲醚 (重量%)	4	4	4				4	4				
异丁烯 (重量%)	4	4	4				4	4				
氯甲烷 (重量%)				3	3				3	3	3	3
F142b (重量%)				9	9	9			9	9	9	9
膨润土 (重量%)	1	1	1	1	1	1						
吸水性聚合 物(重量%)							1	1	1	1		
无水硅石 (重量%)											1	1
硅酸镁 (重量%)												1
泡沫密度 (千克/米 ³)	31	31	31	30	30	42	31	35	33	34	35	34
泡沫外观	0	0	0	0	0	0	0	x	x	x	x	x
较小泡孔 面积比(%)	33	51	54	47	52	48	13	11	17	18	15	18
导热系数 (瓦/毫开)	0.028	0.027	0.027	0.026	0.026	0.026	0.029	0.031	0.030	0.030	0.031	0.030

工业应用

- 根据本发明，即使减少了对环境有不利影响的发泡剂用量，通过有效利用
- 5 对环境无害的水作为发泡剂，可制得具有优异绝热性能的轻质泡沫体。本发明所制得的泡沫体由大泡孔和小泡孔制成，其中小泡孔令人满意地成形以获得改进的小泡孔面积比。从而制得由大泡孔和小泡孔组成的合乎需要的泡孔结构，它能为绝热性能带来更进一步的改进。