



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105452357 B

(45)授权公告日 2019.01.22

(21)申请号 201480025846.9

迈克尔·蒙蒂 戈登·史密斯

(22)申请日 2014.05.07

斯蒂芬·克拉克

(65)同一申请的已公布的文献号

斯蒂芬·麦克米伦 朱利安·格林  
默里·奥尔皮

申请公布号 CN 105452357 A

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(43)申请公布日 2016.03.30

代理人 顾晋伟 彭鲲鹏

(30)优先权数据

2013901616 2013.05.07 AU

(51)Int.Cl.

C08J 9/35(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 9/32(2006.01)

2015.11.06

B29C 70/66(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/AU2014/050028 2014.05.07

US 4964936 ,1990.10.23,

(87)PCT国际申请的公布数据

GB 2362586 A1,2001.11.28,

W02014/179841 EN 2014.11.13

CN 1711311 A,2005.12.21,

(73)专利权人 阿克斯拉姆有限公司

审查员 王卓

地址 澳大利亚维多利亚

(72)发明人 夫伦·布雷斯格德尔

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

用于制备泡沫复合材料的方法

(57)摘要

描述了用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料和前体组合物的方法。本方法生产具有尤其适用于隔热和阻燃应用中的有利特性的复合材料。

1. 一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法,其包含以下步骤:
  - a) 在酸性催化剂存在下,形成可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂和可膨胀聚苯乙烯颗粒的混合物;
  - b) 调节所述混合物,以部分地固化所述反应性可熔性酚醛树脂;以及
  - c) 利用蒸汽进一步固化所述经过调节的混合物,以形成复合材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其包含以下步骤:
  - a) 在酸性催化剂存在下,形成可膨胀热塑性微球和反应性可熔性酚醛树脂的混合物;
  - b) 将a)中形成的所述混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒结合,以形成混合物;
  - c) 调节b)中形成的所述混合物,以部分地固化所述反应性可熔性酚醛树脂;以及
  - d) 利用蒸汽进一步固化所述经过调节的混合物,以形成所述复合材料。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述调节在50℃至75℃之间的温度下进行。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述调节进行0.25小时至10小时。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中,以所述经过调节的混合物和水的总重量计,所述经过调节的混合物具有按重量计小于10%的含水量。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述经过调节的混合物在进一步固化前保持4小时至48小时。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述进一步固化进行1分钟至60分钟。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述可膨胀聚苯乙烯颗粒部分地膨胀。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述可膨胀聚苯乙烯颗粒的密度在5kg/m<sup>3</sup>至20kg/m<sup>3</sup>之间。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括添加一种或多种填料的步骤。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中,以基于所述组合物的总重量计,所述填料的添加量为按重量计0.5%至60%。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述填料为表面处理过的填料。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述反应性可熔性酚醛树脂具有以下特性中的一种或多种:
  - (a) 500cP至4000cP之间的粘度;
  - (b) 按重量计2%至7%之间的含水量;
  - (c) 小于25%的游离酚含量;或者
  - (d) 小于3%的游离甲醛含量。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述可膨胀热塑性微球具有1微米至50微米之间的平均粒径,并且其中,所述可膨胀微球包含在热塑性聚合物壳体内封装的推进剂。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述热塑性聚合物壳体得自选自由以下组成的组的单体:丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯代丙烯腈、α-乙氧基丙烯腈、富马酰丙烯腈、巴豆丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡啶、乙烯基酯及其衍生物或混合物。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述酸性催化剂选自强有机酸、强有机酸的酯、弱无机酸、弱无机酸的酯或其混合物。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述进一步固化在蒸汽彻块成型机、薄板成型机

或连续板压机中进行。

18. 一种由根据权利要求1至17中任一项所述的方法制备的泡沫复合材料。
19. 根据权利要求18所述的泡沫复合材料,其中,根据ISO 17554测量的比质量损失率@  
50kW/m<sup>2</sup>为小于8g/m<sup>2</sup>.s。
20. 权利要求18所述的泡沫复合材料,其中,对于100mm厚的面板而言,所述复合材料表  
现出的根据AS1530.4测量的隔热失效时间为大于10分钟。
21. 一种用于建筑中的复合材料块、面板或薄板包含根据权利要求18所述的泡沫复合  
材料。

## 用于制备泡沫复合材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料及前体组合物的方法。本方法生产具有尤其但不唯一地适用于隔热和阻燃应用中的有利特性的复合材料。

### 背景技术

[0002] 聚苯乙烯泡沫板或成型件在建筑施工中广泛地用于隔热和隔音。用于制造聚苯乙烯泡沫板或成型件的传统方法如下：

[0003] 1.由制造商提供以粒径分级的颗粒形式的可膨胀聚苯乙烯。此颗粒聚苯乙烯具有溶解在其中的一定比例的发泡剂，例如戊烷。

[0004] 2.使颗粒在流化床中暴露在热量下，通常为蒸汽下。当颗粒从流化床底部到达顶部时，它们会发生软化，并且当戊烷从固体溶液中损失时，所释放的气体使得软化的聚苯乙烯颗粒膨胀到它们原始体积的50倍。颗粒变得接近球形，具有极低的密度。在流化床顶部收集膨胀的聚苯乙烯颗粒。在这种初步膨胀过程后，颗粒仍包含少量的戊烷。

[0005] 3.将干燥颗粒引入其壁上穿透有许多小孔的模具中。然后可以压缩干燥颗粒。将蒸汽引入含有聚苯乙烯颗粒的容器中。聚苯乙烯颗粒发生软化并且残留的戊烷得到释放。在此第二阶段中，注入物的体积膨胀受到模具壁的限制，使得颗粒聚集在一起并使它们熔合以形成膨胀聚苯乙烯泡沫的单一轻质物。

[0006] 4.如果模具的形式为块，则随后将膨胀聚苯乙烯的块切成板。这些切片可用作隔热壁或面板的芯。

[0007] 聚苯乙烯泡沫的一个缺点在于它们极易在火焰中燃烧和/或熔化，进而导致结构强度的损失。相比起来，作为一类材料的具有酚醛树脂基质的泡沫（其为酚醛泡沫）因它们极佳的阻燃性和热性能而被知晓，但是，它们的以高脆性和易碎性为代表的不良结构特性对它们在多个应用领域中的商业潜能造成了阻碍。

[0008] 希望确定解决上述局限性的新型泡沫产物，并且还希望采用使用了常用的工艺设备（如蒸汽彻块成型机）的制造方法。

### 发明内容

[0009] 提供了一种用于制备颗粒组合物的方法，其包含以下步骤：

[0010] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂和可膨胀聚苯乙烯颗粒的混合物；以及

[0011] b) 调节混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂。

[0012] 该方法可以包含以下步骤：

[0013] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球和反应性可熔性酚醛树脂的混合物；

[0014] b) 将步骤a) 中形成的混合物和可膨胀聚苯乙烯颗粒结合，形成混合物；

[0015] c) 调节步骤b) 中形成的混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂。

- [0016] 还提供了一种制备颗粒组合物的方法,其包含以下步骤:
- [0017] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂和可膨胀聚苯乙烯颗粒的混合物;以及
- [0018] b) 调节混合物;
- [0019] 其中,以组合物和水的总重量计,颗粒组合物的含水量按重量计小于10%。
- [0020] 还提供了一种用于制备颗粒组合物的方法,其包含以下步骤:
- [0021] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球和反应性可熔性酚醛树脂的混合物;
- [0022] b) 将步骤a)中形成的混合物和可膨胀聚苯乙烯颗粒结合,形成混合物;
- [0023] c) 调节步骤b)中形成的混合物;
- [0024] 其中,以组合物和水的总重量计,颗粒组合物的含水量按重量计小于10%。
- [0025] 该颗粒组合物可同时包含部分固化的可熔性酚醛树脂和低于10%的含水量(基于组合物和水的总重量,按重量计)。
- [0026] 在任何前述方法中,在将可熔性酚醛树脂与酸性催化剂结合之后,当所述混合物处于20°C的温度下时,可使其与可膨胀聚苯乙烯颗粒在30分钟内结合,或者,当所述混合物处于20°C的温度下时,可使其与可膨胀聚苯乙烯颗粒在15分钟内结合,或者,当所述混合物处于20°C的温度下时,可使其与可膨胀聚苯乙烯颗粒在10分钟内结合。
- [0027] 本文中所公开的方法得到具有极佳操作品质的颗粒组合物。组合物具有有利的高流动性,使得能够在制造操作期间轻松地转移和处理颗粒。
- [0028] 如本文中所用,术语部分地固化意指可熔性酚醛树脂可以没有经受80°C以上,或不超过70°C的温度,或者,可熔性酚醛树脂可以没有经受80°C以上或不超过70°C的温度长达1小时以上,或者,可熔性酚醛树脂可以没有经受80°C以上或不超过70°C的温度长达0.5小时以上。
- [0029] 颗粒组合物的至少一种成分可以以水溶液、分散体或悬浮液的形式提供。在调节过程中,可以从组合物中移除一些水,这样做的结果是,颗粒组合物基本变干,从而使其能自由流动并容易转移。如此上下文中所用,术语“基本上”意指以组合物和水的总重量计,颗粒组合物包含按重量计小于10%的水,或小于7%的水,或小于5%的水,或小于3%的水,或小于1%的水,或0%的水。
- [0030] 本文中所公开的方法可得到基本上不溶于水中的部分固化可熔性酚醛树脂。
- [0031] 本文中所公开的方法可包括在调节前将填料与可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂或可膨胀聚苯乙烯颗粒中的一种或多种或其混合物结合的任选步骤。可将填料加入可膨胀热塑性微球中。可使用多种填料。可根据最终产物所需的特点使用一种或多种填料。合适的非限制性填料包括颗粒硅土、滑石、高岭土、粘土和二氧化钛、玻璃纤维、纳米复合材料和纳米颗粒。可使用无机化合物,例如颗粒无机化合物。以颗粒组合物的总重量计,填料按重量计可以0.5%至60%,或1%至20%,或2%至15%的量存在。可以通过用一种或多种试剂进行处理来适当地改变填料的特性,例如以改变填料的表面特性。这种处理可例如降低可溶性填料在液体(特别是水性液体)中的溶解性。对(多种)改性剂的选择将取决于填料的期望特点。一类改性剂包括硅烷。
- [0032] 填料可具有0.1mm至5mm之间的粒径,或者粒径可在0.5mm至2mm之间。颗粒填料可

以是颗粒硼酸。颗粒硼酸的粒径可为约1mm。可以用硅烷处理颗粒硼酸，以得到涂覆硅烷的颗粒硼酸。硅烷用来降低硼酸的水溶解度。

[0033] 任选地在填料的存在下，热塑性微球可与可膨胀聚苯乙烯颗粒和可熔性酚醛树脂结合，并且所得混合物用酸性催化剂进行处理。

[0034] 热塑性微球可先利用酸性催化剂处理并且所得混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒和可熔性酚醛树脂结合。然后，可将填料加入所得混合物中。或者，可以在将热塑性微球、可膨胀聚苯乙烯颗粒和可熔性酚醛树脂结合的同时添加填料。

[0035] 其它组分可包括在本文所公开的方法中，以改善产物的特定物理特性或者降低成本。这些组分可以添加到可膨胀聚苯乙烯、可熔性酚醛树脂或热塑性微球中的一种或多种，或者在这些组分进行混合的任何阶段中添加。例如，可以加入包含例如氯、溴、硼、磷或氮（尤其是磷酸铵）的阻燃剂来增强阻燃性。也可以有效地使用可膨胀石墨。石墨在遇到火焰而暴露于高温下时可发生膨胀。

[0036] 一种或多种表面活性剂也可包括在本文中所公开的方法中。适合的表面活性剂包括硅氧烷聚醚，例如硅氧烷乙二醇共聚物。

[0037] 也可添加防水剂，例如含硅水性乳液，以控制或降低吸水率。

[0038] 可利用其他添加剂和/或改性剂处理本文中所公开的方法的一种或多种成分。例如，它们可以用导热性改性剂进行处理，例如碳，特别是水性分散碳。热塑性微球可以用导热性改性剂进行处理，例如碳，特别是水性分散碳。

[0039] 还提供了一种用于制备颗粒组合物的方法，其包含以下步骤：

[0040] a) 形成可膨胀热塑性微球和酸性催化剂的混合物；

[0041] b) 将a) 中形成的混合物与反应性可熔性酚醛树脂结合；

[0042] c) 将b) 中形成的混合物和可膨胀聚苯乙烯颗粒结合；

[0043] d) 调节步骤c) 中形成的混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂。

[0044] 还提供了一种用于制备颗粒组合物的方法，其包含以下步骤：

[0045] a) 形成可膨胀热塑性微球和酸性催化剂的混合物；

[0046] b) 将a) 中形成的混合物与反应性可熔性酚醛树脂结合；

[0047] c) 将b) 中形成的混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒结合；

[0048] d) 调节步骤c) 中形成的混合物；

[0049] 其中，以组合物和水的总重量计，颗粒组合物的含水量按重量计小于10%。

[0050] 任选地，可以在步骤a)、b) 或c) 的任何一个或多个中添加一种或多种填料。任选地，可在步骤a)、b) 或c) 的任何一个或多个中任选地以分散形式添加一种或多种添加剂，例如表面活性剂或碳。

[0051] 本文所公开的方法的一个或多个步骤可以成批地或以连续方式进行。

[0052] 可膨胀聚苯乙烯颗粒

[0053] 可膨胀聚苯乙烯颗粒可以具有0.1mm至5mm之间的平均粒径，或0.5mm至3mm之间的平均粒径，或0.5mm至1.5mm之间的平均粒径，或0.7mm至1.0mm之间的平均粒径。

[0054] 可膨胀聚苯乙烯颗粒可以包含至少一种发泡剂。聚苯乙烯发泡剂及技术可包括采用液体物理发泡剂，这些发泡剂为在加热时通过发泡剂的蒸发或通过发泡剂的分解产生发泡气体的挥发性液体。

[0055] 许多适用的发泡剂在本领域中是公知的。发泡剂可以是常压沸点在-50℃至100℃之间或0℃至50℃之间的液体。

[0056] 发泡剂的实例包括如烃、卤代烃、醇、酮和醚等有机化合物。烃类发泡剂的具体实例包括丙烷、丁烷、戊烷、异戊烷和己烷。戊烷是优选的发泡剂。

[0057] 可膨胀聚苯乙烯颗粒中存在的发泡剂的量按重量计可以在1%至12%之间，或2%至10%之间或4%至8%之间。

[0058] 可膨胀聚苯乙烯颗粒可以得自通常用于制备聚苯乙烯颗粒的苯乙烯聚合物，这些聚苯乙烯颗粒将被吹制形成聚苯乙烯泡沫颗粒。除了使用苯乙烯作为唯一的单体之外，还可以使用其它可加成聚合单体，并且本说明书中的术语聚苯乙烯涵盖这类共聚物。苯乙烯总是作为聚苯乙烯聚合物的主要组分存在。

[0059] 可膨胀聚苯乙烯颗粒可以是未膨胀的或部分膨胀的聚苯乙烯颗粒或其混合物。可膨胀聚苯乙烯颗粒可以是部分膨胀的。当使用部分膨胀的聚苯乙烯颗粒时，它们的密度可以在5kg/m<sup>3</sup>至20kg/m<sup>3</sup>之间，或7kg/m<sup>3</sup>至18kg/m<sup>3</sup>之间，或9kg/m<sup>3</sup>至14kg/m<sup>3</sup>之间。

[0060] 可以通过添加一种或多种添加剂对可膨胀聚苯乙烯颗粒进行改性，所述添加剂如阻燃剂、抑烟剂、抗静电剂、流动性促进剂、发泡改性剂及可膨胀聚苯乙烯颗粒中常见或常用的其它添加剂。例如，可以用碳或石墨来涂覆或浸渍可膨胀聚苯乙烯颗粒。

#### [0061] 反应性可熔性酚醛树脂

[0062] 以大于1(通常约1.5)的甲醛/苯酚比制备的碱催化苯酚甲醛树脂可以称为可熔性酚醛树脂。如本文所用的合适的反应性可熔性酚醛树脂可以具有25℃温度下500cP至4000cP之间的粘度或者25℃温度下1000cP至3000cP之间的粘度。以反应性可熔性酚醛树脂和水的总重量计，如本文所用的反应性可熔性酚醛树脂可以具有按重量计2%至7%的含水量或者按重量计3%至6%的含水量。相对于反应性可熔性酚醛树脂和水的总重量，如本文所用的反应性可熔性酚醛树脂可以具有按重量计小于25%的游离苯酚含量，或按重量计小于20%的游离苯酚含量，或按重量计小于18%的游离苯酚含量。游离苯酚含量按重量计可以在10%至20%之间，或者可以在14%至18%之间。相对于反应性可熔性酚醛树脂和水的总重量，如本文所用的反应性可熔性酚醛树脂可以具有按重量计小于3%的游离甲醛含量，或按重量计小于1%的游离甲醛含量。反应性可熔性酚醛树脂可以具有7或更小的pH，或6.6或更小的pH。反应性可熔性酚醛树脂可以具有上述公开特征中的任意一种或任意组合。

#### [0063] 可膨胀热塑性微球

[0064] 本文所使用的可膨胀热塑性微球可以具有1微米至100微米之间，或2微米至50微米之间，或5微米至20微米之间的平均粒径。可膨胀热塑性微球可以得自未膨胀的或部分膨胀的微球或其混合物，并包含由均聚物或共聚物制成的热塑性聚合物壳体。可以利用不同的热塑性微球的混合物。

[0065] 热塑性微球的热塑性聚合物壳体可以得自选自由以下组成的组的单体：丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -氯代丙烯腈、 $\alpha$ -乙氧基丙烯腈、富马酰丙烯腈、巴豆丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、氯乙烯、偏氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡啶、乙烯基酯及其衍生物或混合物。

[0066] 热塑性聚合物壳体可得自偏氯乙烯单体。

[0067] 可膨胀微球可包含封装在热塑性聚合物壳体内的推进剂。可以通过加热至推进剂的沸点之上和聚合物壳体的软化点之上膨胀微球。

[0068] 推进剂可以是限制在聚合物壳体内的挥发性液体。合适的推进剂包括各种短链烷烃和短链异烷烃，例如但不限于异戊烷、异丁烷、正丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、石油醚和戊烷或者其混合物。

[0069] 合适的热塑性微球可以在70–100°C或85–95°C的温度范围内开始软化，并且在100–150°C或115–125°C的温度范围内可以出现最大膨胀。

[0070] 可膨胀热塑性微球可以是以水性分散体的形式提供。以水性分散体的总重量计，可膨胀微球在水性分散体中的量按重量计可以在2%至60%之间，或在5%至40%之间，或在10%至25%之间。

[0071] 可膨胀微球可以在与其它组分混合以形成颗粒组合物之前与一种或多种填料结合。可以用颗粒填料处理可膨胀微球的水性分散体。如果需要，可以用合适的改性剂对填料进行预处理。

#### [0072] 酸性催化剂

[0073] 本文所使用的酸性催化剂可以是一种强无机酸或强有机酸或其酯。强有机酸包括磺酸及其酯，其中包括苯磺酸、甲苯磺酸、苯酚磺酸、二甲苯磺酸、 $\beta$ -萘磺酸、 $\alpha$ -萘磺酸及其酯和混合物。酸可以进一步包括弱无机酸及其酯，无论是单独的还是混合的。可采用的酸还包括两种或多种强有机酸的混合物；强有机酸的两种或多种酯的混合物；两种或多种弱无机酸的混合物；和弱无机酸的两种或多种酯的混合物以及不同的酸或其酯的混合物。合适的催化剂是磷酸酯和磷酸与强有机酸（例如，对甲苯磺酸或任何其他磺酸或其酯）的共混物。也可以使用任意两种或多种酸和/或酯的混合物。

[0074] 根据本文所公开的方法而制备的颗粒组合物包含可进行固化的反应性可熔性酚醛树脂，并且可以认为是聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的前体组合物。

[0075] 因此，提供了一种用于制备聚苯乙烯酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：

[0076] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂和可膨胀聚苯乙烯颗粒的混合物；

[0077] b) 调节混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂；以及

[0078] c) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。

[0079] 还提供了一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：

[0080] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球和反应性可熔性酚醛树脂的混合物；

[0081] b) 将步骤a)中形成的混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒结合，以形成混合物；

[0082] c) 调节步骤b)中形成的混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂；以及

[0083] d) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。

[0084] 还提供了一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：

[0085] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球、反应性可熔性酚醛树脂和可膨胀聚苯乙烯颗粒的混合物；

[0086] b) 调节混合物，以得到以混合物和水的总重量计，按重量计小于10%的含水量；以及

[0087] c) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。

[0088] 还提供了一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：

- [0089] a) 在酸性催化剂的存在下形成可膨胀热塑性微球和反应性可熔性酚醛树脂的混合物；
- [0090] b) 将a) 中形成的混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒结合，以形成混合物；
- [0091] c) 调节b) 中形成的混合物，以得到以经过调节的混合物和水的总重量计，按重量计小于10%的含水量；以及
- [0092] d) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。
- [0093] 还提供了一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：
- [0094] a) 形成可膨胀热塑性微球和酸性催化剂的混合物；
- [0095] b) 将步骤a) 中形成的混合物与反应性可熔性酚醛树脂结合；
- [0096] c) 将b) 中形成的混合物与可膨胀聚苯乙烯颗粒结合；
- [0097] d) 调节步骤c) 中形成的混合物，以部分固化反应性可熔性酚醛树脂；以及
- [0098] e) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。
- [0099] 还提供了一种用于制备聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的方法，其包含以下步骤：
- [0100] a) 形成可膨胀热塑性微球和酸性催化剂的混合物；
- [0101] b) 将a) 中形成的混合物与反应性可熔性酚醛树脂结合；
- [0102] c) 将b) 中形成的混合物和可膨胀聚苯乙烯颗粒结合；
- [0103] d) 调节c) 中形成的混合物，以得到以经过调节的混合物和水的总重量计，按重量计小于10%的含水量；以及
- [0104] e) 利用蒸汽进一步固化经过调节的混合物，以形成复合材料。
- [0105] 任选地，可以在步骤a)、b) 或c) 的任何一个或多个中添加一种或多种填料。任选地，可在步骤a)、b) 或c) 的任何一个或多个中任选地以分散形式添加一种或多种添加剂，例如表面活性剂或碳。
- [0106] 以混合物和水的总重量计，根据上述任一实施方案的经过调节的混合物可具有按重量计小于10%的含水量，或小于7%的含水量，或小于5%的含水量，或小于3%的含水量。
- [0107] 在本文所公开的任何固化方法中，在调节之后，可以在固化之前将组合物保留1小时至72小时，或2小时至48小时，或4小时至48小时的时间段。在调节之后，可在不大于30℃、或不大于25℃、或不大于20℃的温度下将组合物保留这些时间段中的任何一个时间段。
- [0108] 由本文所公开的方法所制备的聚苯乙烯-酚醛泡沫复合材料的特征可在于：具有至少部分地溶解于固化酚醛树脂中的膨胀聚苯乙烯和/或膨胀热塑性微球。
- [0109] 有利地，可以在蒸汽彻块成型机中适当地实施进一步固化的步骤，该蒸汽彻块成型机通常在聚苯乙烯行业中用于聚苯乙烯块的制造。由于所需的处理时间非常短，因此，这样便具有明显的成本优势。因此，可减少总的间歇周期时间。
- [0110] 此外，相比于在蒸汽彻块成型机中制备传统的膨胀聚苯乙烯块，可以实现约30%的能量节省。
- [0111] 蒸汽膨胀方法与压制成型方法相比也是有利的。
- [0112] 可在薄板成型机中进行进一步固化的步骤，以制得一个或多个薄板。还可在连续板压机中进行进一步固化的步骤，从而例如以连续的方式制得面板或薄板。
- [0113] 本文所公开的方法的一个或多个步骤可以以间歇或连续方式进行。
- [0114] 令人意料的是，可用蒸汽对作为缩合聚合物的酚醛树脂进行固化，在直观上可认

为这会抑制反应。然而,不局限于理论的情况下,本发明证明了:如果酚醛树脂至少部分地被固化,用蒸汽进行进一步固化是有效的。

[0115] 本文所公开的方法可使用可膨胀聚苯乙烯、热塑性微球、可熔性酚醛树脂、填料、经过处理的填料以及本文前面所公开的其他组分。

[0116] 本方法可使用20wt.%至80wt.%的可膨胀聚苯乙烯颗粒、20wt.%至60wt.%的反应性可熔性酚醛树脂以及0.5wt.%至5wt.%的热塑性微球(以这三种组分的总重量计),或者35wt.%至65wt.%的可膨胀聚苯乙烯颗粒、25wt.%至50wt.%的反应性可熔性酚醛树脂以及1.5wt.%至5wt.%的热塑性微球(以这三种组分的总重量计)。

[0117] 调节和固化工艺

[0118] 调节混合物是本方法的关键特征。调节可以在5°C至80°C、或20°C至80°C、或50°C至70°C之间的温度进行。调节的时间可以是0.25小时至10小时之间,或0.25小时至5小时之间、或0.25小时至2小时之间。以这种方式进行的调节实际上等同于“B阶段”,其是本领域常用于描述将溶剂(在这种情况下为水)从树脂中去除而只发生部分固化的一个术语。重要的是,调节后的混合物基本上是指触干燥的,但是仅仅实现了部分程度的固化。调节后的产物的一个重要特征是其基本上是可流动的。

[0119] 对可熔性酚醛树脂进行固化必须是如本文中所述的具有高度反应性,其可以结合和/或溶解聚苯乙烯颗粒和/或热塑性微粒以及所存在的任何其它有益的功能性添加剂。

[0120] 合适的热塑性微球可以在70–100°C或85–95°C的温度范围内开始软化,并且在100–150°C或115–125°C的温度范围内可以出现最大膨胀。然而,在存在可熔性酚醛树脂的情况下,壳体可以进行增塑并部分溶解,使得膨胀可以在50–70°C或55–60°C的温度范围内开始。

[0121] 当将蒸汽引入到混合物中时,聚苯乙烯颗粒由于发泡剂蒸汽压力的升高而软化并膨胀。蒸汽暴露还可以使酚醛树脂软化。当通过酚醛树脂进行增塑时,热塑性微球还可以随着热量而轻易地膨胀。这样做的结果可以是使复合材料的间隙体积降至最小,并将聚苯乙烯颗粒和酚醛泡沫体基本上熔合在一起,形成固体泡沫。本文所公开的方法的优点在于,可以采用标准的膨胀聚苯乙烯处理设备来快速而有效地生产所得的复合材料。蒸汽固化步骤可以耗时1分钟至60分钟、或1分钟至30分钟、或1分钟至15分钟。有利地,可以采用蒸汽和真空相结合,以控制固化单元内的压力。蒸汽的温度可以在105°C至110°C之间。

[0122] 固化的特征在于高反应性的可熔性酚醛树脂可以与微球的热塑性壳体和/或聚苯乙烯进行增塑及物理和/或化学相互作用的机制。处理之后,酚醛树脂可以溶解和/或混合和/或交联热塑性均聚物/共聚物和/或聚苯乙烯,并因此可以形成复合材料产物,由此,酚醛树脂改性的微球和/或聚苯乙烯变得具有高度阻燃性,并且因此形成的酚醛泡沫不再坚硬易碎,相反实际上却坚韧而有弹性。

[0123] 泡沫复合材料的特性

[0124] 复合材料的特征在于固化可熔性酚醛树脂与微球的热塑性壳体和/或聚苯乙烯颗粒的增塑及物理和/或化学相互作用。酚醛树脂可以溶解和/或混合和/或交联微球的热塑性均聚物/共聚物和/或聚苯乙烯颗粒,并因此而形成复合材料产物。当复合材料暴露于热源中时,其有利地保持其结构的完整性。

[0125] 这种溶解和/或混合和/或化学相互作用可以至少部分地导致泡沫复合材料的低

间隙容积和低吸水率。

[0126] 在发生物理相互作用时,其形式可以是聚合物缠结,而这种聚合物缠结可以形成互穿聚合物网络。

[0127] 根据本文所公开的方法而制备的泡沫复合材料与其他结构泡沫相比具有半弹性和不易碎性。根据配方和添加剂,可以产生在 $10\text{--}50\text{kg/m}^3$ ,或 $10\text{--}40\text{kg/m}^3$ ,或 $10\text{--}30\text{kg/m}^3$ 的范围内的密度。尽管存在明显易燃的热塑性微球和聚苯乙烯含量,但是,泡沫复合材料具有极高的耐温和阻燃性,这可能是由于酚醛树脂对微球的聚合物壳体和/或聚苯乙烯的溶解。还观察到了理想的火焰稳定性,而传统的酚醛泡沫和树脂往往容易出现散裂/分解。泡沫复合材料具有出色的物理特性和化学特性。固化可熔性酚醛树脂不再坚硬易碎,相反实际上却坚韧而有弹性。

[0128] 根据本文所公开的方法而制备的泡沫复合材料在根据IS017554进行测量时,可以具有小于 $8\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ ,或小于 $6\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ ,或小于 $4\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ ,或小于 $2\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ 的比质量损失率@50kW。

[0129] 对于100mm厚的面板而言,根据本文所公开的方法制备的泡沫复合材料可以表现出根据AS1530.4测量的大于30分钟,或大于20分钟,或大于10分钟的隔热失效时间。根据本文所公开的方法而制备的泡沫复合材料有利地可以具有低间隙体积。虽然不希望受到理论的约束,但所认为的是,在蒸汽固化期间,聚苯乙烯和/或热塑性微球相在酚醛相中发生了溶解,并且这至少部分地导致了这种低间隙体积。间隙体积可以是5%或更小,或3%或更小,或1%或更小,或0.5%或更小,或0.3%或更小。

[0130] 根据ASTMC272(夹层构造用芯材吸水率标准试验方法),根据所公开的方法而制备的泡沫复合材料有利地可以具有低吸水率。泡沫复合材料的吸水率按体积计可以是8%或更小,或7%或更小,或5%或更小,或在4%至8%之间,或在5%至7%之间。

[0131] 还提供了一种根据本文所公开的方法中的任何一种方法制备的泡沫复合材料。

[0132] 还提供了一种包含根据本文所公开的方法中的任何一种方法制备的泡沫复合材料的复合材料块。

[0133] 还提供了一种包含根据本文所公开的方法中的任何一种方法制备的泡沫复合材料的面板或薄板。

[0134] 块、面板和/或薄板在需要隔热和/或隔音的应用中(例如在建筑物中)发现了有利的用途。

[0135] 还提供了一种包含如本文所公开的块、面板和/或薄板的建筑材料。

[0136] 在整个说明书中,将使用术语“包含(comprises)”或“包含(comprising)”或其语法变型来说明存在所阐述的特征、整数、步骤或部件,但是不排除存在或添加没有明确提及的一个或多个其他特征、整数、步骤、部件或其组。

[0137] 为了简洁起见,本文中仅明确公开了某些范围。然而,从任何下限开始的范围可以与任何上限组合以列出未明确陈述的范围,并且,从任何下限开始的范围可以与任何其他下限组合以列出未明确陈述的范围,同样地,从任何上限开始的范围可以与任何其他上限组合以列出未明确陈述的范围。

## 具体实施方式

[0138] 现在将参照具体的实施方案和实施例来方便地描述本发明。这些实施方案和实施

例仅是说明性的，并且不应当被解释为限制本发明的范围。将理解的是，所述公开内容的对于本领域技术人员来说将是显而易见的变化在本发明的范围内。类似地，本发明能够在本文献中没有明确阐述的领域中发现应用，并且发现了如下事实：没有明确描述的一些应用不应当认为是对本发明的整体应用性的限制。

[0139] 热塑性微球

[0140] 当加热热塑性微球时，聚合物壳体逐渐软化并且壳体内的液体开始气化并膨胀。当热量去除后，壳体变硬并且微球保持处于其膨胀形式。当微球完全膨胀时，其体积可能增加了超过40倍。即使使用低浓度的例如按重量计3%的热塑性微球，也可以实现显著的密度减小。中空微球的一个益处在于减小作为密度的函数的零件重量的潜力。与传统的基于矿物的添加剂（例如，碳酸钙、石膏、云母、二氧化硅和滑石）相比，中空微球具有低得多的密度。加载量可以是按重量计1%至5%，其可以等同于按体积计25%或更大。

[0141] 适合于制备如本文所公开的颗粒组合物和泡沫复合材料的可膨胀热塑性微球可以以各种形式使用。它们的形式可以是分散在水中的浆，或者它们可以以干燥的形式使用。优选的是水分散体。由AkzoNobel提供商标为Expancel®的合适微球。

[0142] 反应性可熔性酚醛树脂

[0143] 适合于进一步固化（即，形成部分固化（“B阶段”）或基本上完全固化的树脂）的反应性可熔性酚醛树脂可以通过摩尔过量的醛与取代的或未取代的苯酚进行碱催化缩合反应来制备。优选的取代的苯酚是其中取代基不会妨碍苯酚与醛进行缩合的苯酚。合适的取代基包括：卤素或羟基、烷基或芳基。未取代的苯酚是最优选的。合适的醛为甲醛（包括三氧杂环己烷等低聚物/聚合物）、糠醛、糖和纤维素水解物。优选的醛是甲醛。在一个实施方案中，醛与苯酚的摩尔比为1.4-1.8:1，例如，约1.6:1。制备可熔性酚醛树脂的温度可以小于65°C，例如，不超过60°C ± 2°C或不超过约60°C。在碱性催化剂有活性的同时（即，直到碱性催化剂被中和之前），优选地保持这种65°C的限制温度。该限制温度可以允许反应性羟甲基（-CH<sub>2</sub>OH）基团最大程度地取代苯酚芳环，并且导致聚合物中仅有低分子量形成。然后任选地可以蒸馏去除水至优选的规格。由于所产生的低分子量（优选地小于1000道尔顿）的缘故，可熔性酚醛树脂易溶于水中而不会出现相分离，并且保留了充分的反应性，以在稀释水性条件下发生交联。

[0144] 合适的碱性缩合催化剂是氨、氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化钡。氢氧化钠是优选的催化剂。

[0145] 在存在有氢氧化钠作为缩合催化剂的情况下，可由苯酚通过摩尔过量的甲醛制备可熔性酚醛树脂。

[0146] 常规的酚醛树脂可以是这样制备的：小心地将温度升高至60±2°C左右，在该温度下保持约1小时的时间，其后将温度升高至80°C左右并持续2-4小时的时间。两个阶段实质上是：

[0147] (1) 在60°C下由甲醛环上取代形成苯酚芳环；以及

[0148] (2) 在80°C下的缩聚反应使分子量增加。

[0149] 与此相反，反应性可熔性酚醛树脂可以例如通过以下方式得到：只需加热到不超过65°C（例如，不超过60±2°C或不超过约60°C）并持续约5个小时或者直到达到反应混合物在25°C下的13.5-14.5厘泡的中间粘度。这使得羟甲基（-CH<sub>2</sub>OH）基团在芳环的邻位、间位、

对位上进行最大取代并且仅有低分子量的构建。然后可以用酸(例如对甲基苯磺酸)将混合物中和至小于7,或5.5-6.6,或约6的pH,之后可将过程和反应的大部分水在真空下蒸馏降低至2%-7%左右的水平,从而得到高反应性材料。

[0150] 填料

[0151] 颗粒组合物和/或酚醛复合材料可包含一种或多种填料。合适的非限制性的填料包括无机化合物,尤其是颗粒无机化合物。

[0152] 示例性填料包括元素金属(其选自由I族、II族、III族和IV族金属、过渡金属或周期表中诸如此类的金属组成的组)、这些金属的氧化物或复合氧化物、这些金属的盐(例如这些金属的氟化物、碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐、氢氧化物、氯化物、亚硫酸盐和磷酸盐)以及这些金属盐的复合材料。优选使用的是金属氧化物(例如无定形二氧化硅、石英、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钡、氧化钇、氧化镧和氧化镱)、氧化硅基复合氧化物(例如二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-氧化钛、二氧化硅-氧化钛-氧化钡和二氧化硅氧化钛-氧化锆)、玻璃(例如硼硅酸盐玻璃、玻璃纤维、硅铝酸盐玻璃或氟铝硅酸盐玻璃)、金属氟化物(例如氟化钡、氟化锶、氟化钇、氟化镧和氟化镱)、无机碳酸盐(例如碳酸钙、碳酸镁、碳酸锶和碳酸钡)以及金属硫酸盐(例如硫酸镁和硫酸钡)。其他合适的填料包括颗粒状二氧化硅、滑石、高岭土、粘土、纳米复合材料和纳米颗粒。其他无机化合物(例如硼酸)也可用作填料。

[0153] 以颗粒组合物的总重量计,填料可以按重量计0.5%至60%,或1%至20%,或2%至15%的量存在。

[0154] 填料可以具有在0.1mm至5mm之间或在0.5mm至2mm之间的粒径。一种优选的颗粒填料是颗粒硼酸。粒径约为1mm的颗粒硼酸可以是合适的。

[0155] 改性填料

[0156] 通常情况下,有利的是采用改性剂对填料进行处理,从而改变填料的表面特性。例如,可以采用改性剂对填料进行改性,从而改变填料的溶解性。合适的改性剂为本领域公知的。一类优选的改性剂为硅烷。一类硅烷为卤代烷基硅烷,其实例为3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三丙氧基硅烷、氯丙基甲基二甲氧基硅烷、氯丙基甲基二乙氧基硅烷、氯丙基二甲基乙氧基硅烷、氯丙基二甲基甲氧基硅烷、氯乙基三甲氧基硅烷、氯乙基三乙氧基-硅烷、氯乙基甲基二甲氧基硅烷、氯乙基甲基二乙氧基硅烷、氯乙基二甲基甲氧基硅烷、氯乙基二甲基乙氧基硅烷、氯甲基三乙氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷、氯甲基甲基-二甲氧基硅烷、氯甲基甲基二乙氧基硅烷、氯甲基二甲基甲氧基硅烷或氯甲基二甲基乙氧基硅烷。

[0157] 可采用上述硅烷中的一种或多种来处理颗粒硼酸,以降低硼酸在水中的溶解性。

[0158] 材料和方法

[0159] 在示例性实施方案中,可制得具有如本文所述的以下组分的预混物。将组分结合之后,可存储预混物以供将来使用。混合物的比重可在1.4至1.7的范围内。在制备过程中,可采用连续缓慢的搅拌。

预混物%.	% . w/w
可膨胀热塑微球	9. 3%
硼酸	56. 0%
[0160] 碳分散体	15. 6%
表面活性剂	0. 4%
酸性催化剂	18. 7%

[0161] 预混物可与反应性可熔性酚醛树脂相结合,从而以如下所示的示例性比例形成反应性液体基质。这种液体基质可在约20°C下具有4分钟至10分钟的贮存寿命,而在这个时间之后,可发生放热交联。交联的速率取决于温度。

[0162]	液体基质	% . w/w
--------	------	---------

[0163]	反应性可熔性酚醛树脂	76%
--------	------------	-----

[0164]	预混物	24%
--------	-----	-----

[0165] 液体基质可用来以如下所示的示例性比例(和示例性范围)涂覆部分膨胀的聚苯乙烯颗粒。

[0166]	泡沫复合材料	% . w/w
--------	--------	---------

[0167]	部分膨胀的聚苯乙烯	45% (25% 至65%)
--------	-----------	----------------

[0168]	液体基质	55% (35% 至70%)
--------	------	----------------

[0169]	涂覆	
--------	----	--

[0170] 涂覆可在间歇式混合器(例如螺带式混合器)中进行。也可以通过在涂覆部分膨胀的聚苯乙烯颗粒之前立即制备液体基质来以连续的方法混合这些组分。

[0171] 例如,可以将部分膨胀的聚苯乙烯颗粒的流引入至液体基质进料流下方的旋转滚筒中,使得液体基质洒落在移动中的部分膨胀的聚苯乙烯颗粒的表面上。滚筒的旋转可以便于基质在部分膨胀的聚苯乙烯颗粒的表面上均匀分布。

[0172] 旋转滚筒中不存在有任何形式的列板或混合叶轮,这可以有利地消除基质与其他表面产生的接触以及附着于混合器的零部件上的可能性。

[0173]	调节(B阶段)	以形成颗粒组合物
--------	---------	----------

[0174] 可以在例如旋转滚筒中方便地进行调节。可以使加热到例如45°C至60°C之间的空气通过滚筒,并且,涂覆材料可以逐渐地失去游离水且可以引发部分膨胀的聚苯乙烯与基质之间的交联和键合。

[0175] 在调节过程中,产物特点可以从湿自由流动高粘度流体变为粘性塑料,并最终变为轻微粘附性混合物的分散团块。

[0176] 离开滚筒的涂覆产物可以落到网孔传送带或托盘上。传送带可以完全封闭在加热室中,通过合适的方式使加热至例如45°C至60°C之间的空气从涂覆产物上方通过。传送带或托盘的尺寸和速度可以使得涂覆产物在约45分钟的持续时间内仍然为不受干扰的100mm厚的层。

[0177] 为了将聚集材料分解成分散的涂覆颗粒(以做好在形成复合材料之前传送到存储器中的准备),可能需要将传送带送至棒条给料器中或者造粒机和筛分网的组合中。

[0178] 复合物形成

[0179] 翻盖式真空辅助膨胀聚苯乙烯块成型设备可以适于将涂覆产物处理成块。可以允许涂覆产物在完全通风的存储空间中达到平衡，在该存储空间中，温度在涂覆后4小时至48小时之间优选地不超过20°C。可以采用空气运输来将材料经由除尘站传送至标准的砌块成型机填充枪，从而移除涂覆产物处理过程中所产生的任何细粉。

[0180] 标准的可膨胀聚苯乙烯块制造周期可以与最大蒸汽压力一起采用，这种最大蒸汽压力例如为约2巴并且借助真空辅助来使用适度的串蒸。可以利用模具表面的抛光来将基质机械粘附至模具表面上的程度降到最低，从而便于成品块顺利地脱模。

[0181] 阻燃性测试

[0182] 可以在完整性和隔热性方面对阻燃性进行测试。

[0183] 完整性

[0184] 完整性可以定义为一个构造元件在根据AS1530.4进行测试时抵抗火焰和热气体从一个空间通往另一个空间的能力。当连续的火焰燃烧发生在试样的非暴露侧时或者当存在有裂缝、裂隙及其他热火焰和气体能够通过的开口时，便认为出现了完整性标准的失效。

[0185] 隔热性

[0186] 隔热性可以定义为一个构造元件在根据澳大利亚标准AS1530.4(建筑材料阻燃性测试)进行测试时将未暴露于热源中的表面的温度保持在规定限值之下的能力。当未暴露侧的温度上升超过预定阈值时，便认为已经出现了隔热性标准的失效。

[0187] 由根据本发明的复合材料制成的面板在根据AS1530.4进行测试时实现了对100mm厚的面板的30分钟隔热。

[0188] 实施例

[0189] 下面的实施例使用了表1中列出的组分。热塑性微球和碳分散体的重量包括材料中存在的水。

表 1	
材料	% w/w
膨胀聚苯乙烯 (Lambdapor 753p)	69.7
可熔性酚醛树脂	23.2
热塑性微球 (Expancel® 820 SLU40)	1.74
经过处理的硼酸	3.48
水性碳分散体	0.46
催化剂 (对甲苯磺酸)	1.39

[0190]

[0191] 微球组合物的制备

[0192] 利用3-氯丙基三甲氧基硅烷处理颗粒硼酸，随后加热混合物至70°C，长达30分钟。

[0193] 通过在犁铧混合器中将组分混合5分钟来制备包含可膨胀热塑性微球、涂覆硼酸、碳分散体和催化剂的微球组合物。然后，通过安装有1mm孔径的方形筛网的真空辅助式布氏漏斗对所得共混物进行筛分。

[0194] 颗粒组合物的制备

[0195] 聚苯乙烯膨胀到 $18\text{kg/m}^3$ 的密度并在筒仓中保留11小时。以68升/分的速率将部分膨胀的聚苯乙烯进料到混合头中。以0.68kg/min的速率将可熔性酚醛树脂泵入混合头中。以0.208kg/min的速率将微球组合物泵入混合头中。

[0196] 在15°C至30°C之间的温度下，多流喷嘴在混合器中的移动的聚苯乙烯颗粒上方进料一幕酚醛树脂和微球组合物。

[0197] 约3分钟后，将得到的混合物进料到第二旋转滚筒中，同时混合物的上方有热气幕吹动。将空气温度保持在50°C至75°C之间，过渡时间为10分钟。

[0198] 将排放物转移到流化床并在35°C下保持长达45分钟。然后，通过空气运输，将此材料进料到织物筒仓中，在此保持24小时。

[0199] 聚苯乙烯/酚醛复合材料的制备

[0200] 然后，通过抽吸将材料从筒仓中移除、吹入至彻块成型机筒仓中并排放以填充块模具。一旦模具被填充，则开始蒸汽循环，在10分钟内得到完整的复合材料。

[0201] 实施例2

[0202] 微球组合物的制备

[0203] 利用3-氯丙基三甲氧基硅烷处理颗粒硼酸，随后加热混合物至70°C，长达30分钟。

[0204] 通过在犁铧混合器中将组分混合5分钟来制备包含可膨胀热塑性微球、涂覆硼酸和碳分散体的微球组合物。然后，通过安装有1mm孔径的方形筛网的真空辅助式布氏漏斗对所得共混物进行筛分。

[0205] 颗粒组合物的制备

[0206] 聚苯乙烯膨胀到 $18\text{kg/m}^3$ 的密度并在筒仓中保留11小时。以68升/分的速率将部分膨胀的聚苯乙烯进料到混合头中。以0.68kg/min的速率将可熔性酚醛树脂泵入混合头中。以0.167kg/min的速率将微球组合物泵入混合头中。

[0207] 在15°C至30°C之间的温度下，多流喷嘴在混合器中的移动的聚苯乙烯颗粒上方供给一幕酚醛树脂和微球组合物。以0.0488kg/min的速率在混合器排放时将催化剂加入混合物中。

[0208] 约3分钟后，将得到的混合物进料到第二旋转滚筒中，同时混合物的上方有热气幕吹动。将空气温度保持在50°C至75°C之间，过渡时间为10分钟。

[0209] 将排放物转移到流化床并在35°C下保持长达45分钟。然后，通过空气运输，将此材料进料到织物筒仓中，在此保持24小时。

[0210] 聚苯乙烯/酚醛复合材料的制备

[0211] 然后，通过抽吸将材料从筒仓中移除、吹入至彻块成型机筒仓中并排放以填充块模具。一旦模具被填充，则开始蒸汽循环，在10分钟内得到完整的复合材料。

[0212] 在可替代的试验中，来自筒仓的材料用于填充多个薄板模具，并且随后蒸汽处理这些模具10分钟以产生完整的薄板。

[0213] 实施例3

[0214] 微球组合物的制备

[0215] 利用3-氯丙基三甲氧基硅烷处理颗粒硼酸，随后加热混合物至70℃，长达30分钟。对材料进行筛分，并丢弃保留在BS#10目筛上的部分。

[0216] 通过在犁铧混合器中将组分混合5分钟来制备包含可膨胀热塑性微球、碳分散体和催化剂的微球组合物。

[0217] 颗粒组合物的制备

[0218] 聚苯乙烯膨胀到 $18\text{kg/m}^3$ 的密度并在筒仓中保留11小时。以68升/分的速率将部分膨胀的聚苯乙烯进料到混合头中。以0.68kg/min的速率将可熔性酚醛树脂泵入混合头中。以0.105kg/min的速率将微球组合物泵入混合头中。以0.102kg/min的速率将处理过的硼酸进料到混合头中。

[0219] 在15℃至30℃之间的温度下，多流喷嘴在混合器中的移动的聚苯乙烯颗粒上方供给一幕酚醛树脂和微球组合物。

[0220] 约3分钟后，将得到的混合物进料到第二旋转滚筒中，同时混合物的上方有热气幕吹动。将空气温度保持在50℃至75℃之间，过渡时间为10分钟。

[0221] 将排放物转移到流化床并在35℃下保持长达45分钟。然后，通过空气运输，将此材料进料到织物筒仓中，在此保持24小时。

[0222] 聚苯乙烯/酚醛复合材料的制备

[0223] 然后，通过抽吸将材料从筒仓中移除、吹入至彻块成型机筒仓中并排放以填充块模具。一旦模具被填充，则开始蒸汽循环，在10分钟内得到完整的复合材料。

[0224] 在可替代的试验中，来自筒仓的材料用于填充多个薄板模具，并且随后蒸汽处理这些模具10分钟以产生完整的薄板。

[0225] 实施例4

[0226] 微球组合物的制备

[0227] 利用3氯丙基三甲氧基硅烷处理微颗粒硼酸，随后加热混合物至70℃，长达30分钟。对材料进行筛分，并丢弃保留在BS#10目筛上的部分。

[0228] 通过在犁铧混合器中将组分混合5分钟来制备包含可膨胀热塑性微球、碳分散体和催化剂的微球组合物。

[0229] 颗粒组合物的制备

[0230] 将聚苯乙烯膨胀到 $18\text{kg/m}^3$ 的密度并在筒仓中保留11个小时。以68升/分的速率将部分膨胀的聚苯乙烯进料到混合头中。以0.68kg/min的速率将可熔性酚醛树脂泵入混合头中。以0.105kg/min的速率将微球组合物泵入混合头中。以0.102kg/min的速率将处理过的硼酸进料到混合头中。

[0231] 在15℃至30℃之间的温度下，多流喷嘴在混合器中的移动的聚苯乙烯颗粒上方供给一幕酚醛树脂和微球组合物。

[0232] 约3分钟后，将得到的混合物进料到第二旋转滚筒中，同时混合物的上方有热气幕吹动。将空气温度保持在50℃至75℃之间，过渡时间为10分钟。

[0233] 将排放物转移到流化床并在35℃下保持长达45分钟。然后通过空气运输，将此材料进料到织物筒仓中，在此保持24个小时。

[0234] 聚苯乙烯/酚醛复合材料的制备

[0235] 然后通过抽吸将材料从筒仓中移除，并且使用或不使用两个面上的相对钢板将其吹入连续牵引型移动式带板压机中。当其前进通过压机以形成完整的薄板或完整的隔热板西斯钢、铝或其他材料饰面时，对压力机中的材料进行蒸汽处理。连续式压机以介于1米/分至15米/分之间的速度移动。

[0236] 表2示出了以与上述实施例1中类似的方式制备的其他复合材料的配方。

表 2							
批次.	1	2	3	4	5	6	7
膨胀聚苯乙烯% (w/w)	38.7	52.5	64.8	58.4	52.3	53.5	52.6
酚醛树脂% (w/w)	47.0	36.4	27.0	31.9	35.8	36.6	36.0
热塑性微球% (w/w)	3.5	2.7	2.0	2.4	3.6	1.5	2.7
经过处理的硼 酸 % (w/w)	7.0	5.5	4.0	4.8	5.4	5.5	5.4
碳分散体% (w/w)	0.9	0.7	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7
催化剂% (w/w)	2.8	2.2	1.6	1.9	2.2	2.2	2.2

[0238] 结果发现，所有的复合材料均具有优良的物理特性(低间隙容积和低吸水率)，表明优于各种不同的相对组分量。复合材料的机械特性相当于膨胀聚苯乙烯。

[0239] 阻燃性测试

[0240] 试样由包含根据本文公开的方法所制备的泡沫复合材料的隔热壁面板组成。面板高3.0m，宽1.2m或0.6m，并具有50mm、100mm和250mm的厚度。采用125mm厚的膨胀聚苯乙烯面板进行对比测试。按照AS1530.4“用于建筑材料、部件和结构的火灾测试的方法，第4部分：构造元件的阻燃性测试，第3节壁-垂直分离元件”进行测试。结果列于表3中。

表 3	
材料及厚度	隔热失效时间 (分钟)
本发明复合材料 50 mm	15
本发明复合材料 100 mm	31
本发明复合材料 250 mm	115
对比聚苯乙烯 125 mm	6

[0242] 从结果可以清楚地看出，根据本文公开的方法所制备的复合材料在阻燃性方面明显优于膨胀聚苯乙烯。

[0243] 还根据ISO17554进行了测试。这是一种用于评估大致扁平的试样的质量损失率的小型方法，这些大致扁平的试样在良好的通风条件下于水平朝向上暴露于外部点火器的控制水平的辐射加热下。通过测量试样质量来测定质量损失率，并用数值导出。质量损失率可

用于间接测量热释放速率。

[0244] 在测试条件下,膨胀聚苯乙烯在三个测试中具有 $9.81\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ 的平均比质量损失率@50kW,而本文公开的复合材料在三个测试中具有 $1.27\text{g/m}^2\cdot\text{s}$ 的平均比质量损失率@50kW。因此,在本发明的复合材料中观察到了明显更慢的燃烧。