

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01821123.2

[51] Int. Cl.

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343314C

[22] 申请日 2001.11.29 [21] 申请号 01821123.2

[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] US [31] 60/257,482

[86] 国际申请 PCT/US2001/045091 2001.11.29

[87] 国际公布 WO2002/050173 英 2002.6.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.20

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·D·达菲 W·H·格里芬

[56] 参考文献

US5155141A 1992.10.13

DE19600026A 1997.7.10

CN1158626A 1997.9.3

WO9961519A1 1999.12.2

US5182308A 1993.1.26

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

包含正常液体氢氟碳和二氧化碳的发泡剂组合物和聚合物泡沫

[57] 摘要

本发明涉及用于聚合物泡沫的发泡剂组合物，该组合物包含二氧化碳和沸点为 14℃或更高并且低于 120℃的氢氟碳。本发明也涉及使用这类发泡剂组合物制备聚合物泡沫的方法，包含这类发泡剂的可发泡聚合物组合物，和包含这类发泡剂组合物的聚合物泡沫。合适的发泡剂结合包括：(a)包含二氧化碳和至少一种沸点为 30℃ - 120℃的氢氟碳的组合物，该组合物基本没有其它低沸点醚和烃；(b)包含大于 50wt%的二氧化碳和至少一种沸点为 14℃或更高到 120℃的氢氟碳的组合物；和(c)二氧化碳和一种沸点为 14℃或更高并且低于 120℃的氢氟碳。

1. 一种发泡剂组合物，其包括：
  - (a)液体二氧化碳；和
  - (b)至少一种沸点为 14℃或更高并且低于 120℃的氢氟碳；其中大于 50wt%和小于或等于 81wt%的组合物是二氧化碳并且其中存在大于或等于 19 wt%的(b)以产生聚合物泡沫。
2. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，其进一步包括至少一种选自水和在一个大气压下沸点低于 120℃的醇的助发泡剂。
3. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，其中所述发泡剂组合物仅包括一种氢氟碳。
4. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，其进一步包括至少一种沸点低于 14℃的氢氟碳。
5. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，其进一步包括：
  - (c)至少一种沸点低于 14℃的氢氟碳；和
  - (d)至少一种选自水、醇、酮、和醛的助发泡剂；所述醇，酮和醛的沸点低于 120℃。
6. 根据权利要求 5 所述的发泡剂组合物，其中(b)是 1,1,1,3,3-五氟丁烷，(c)是 1,1,1,2-四氟乙烷或 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷；和(d)是乙醇。
7. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，其由液态二氧化碳和一种沸点为 14℃或更高并且低于 120℃的氢氟碳组成。
8. 根据权利要求 1，或权利要求 7 所述的发泡剂组合物，其中氢氟碳是 1,1,1,3,3-五氟丁烷。
9. 根据权利要求 1，或权利要求 7 所述的发泡剂组合物，其中以

发泡剂组合物重量计，所述氢氟碳浓度是 30wt%或更高和小于 50wt%。

10. 一种制备聚合物泡沫的方法，其包括在适于形成聚合物泡沫的方法中，使用选自根据权利要求 1-9 任一项所述的发泡剂组合物的发泡剂组合物，膨胀可发泡组合物。

11. 一种聚合物泡沫，其包括：

(a) 其中含有限定的泡孔的热塑性聚合物；

(b) 沸点大于 30°C 的权利要求 1 所述的发泡剂组合物；

其中至少一部分(b)存在于所述泡孔中并且所述聚合物泡沫没有任何低沸点醚或除所述的一种氢氟碳以外的低沸点烃，其中所述低沸点醚表示沸点低于 55°C 的醚和卤代醚，所述低沸点烃表示沸点低于 55°C 的烃和卤代烃。

12. 根据权利要求 11 所述的聚合物泡沫，其中所述氢氟碳是 1,1,1,3,3-五氟丁烷。

13. 根据权利要求 11 所述的聚合物泡沫，其进一步包含分散在所述聚合物中的选自炭黑、石墨、金、铝、和二氧化钛的红外阻滞剂。

14. 一种聚合物泡沫，其包括：

(a)其中含有限定的泡孔的热塑性聚合物；

(b)权利要求 1 所述的发泡剂组合物；

(c)至少一种沸点低于 14°C 的氢氟碳；

(d)至少一种选自水、醇、酮、和醛的助发泡剂，所述醇，酮和醛的沸点低于 120°C；和

(e)选自炭黑、石墨、金、铝、和二氧化钛的红外阻滞剂；

其中至少一部分(b)，(c)和(d)存在于所述泡孔中和(e)分散在所述聚合物中。

15. 根据权利要求 14 所述的聚合物泡沫，其中(b)中的氢氟碳是 1,1,1,3,3-五氟丁烷。

16. 一种包括热塑性聚合物的可发泡组合物，其含有分散在其中的选自根据权利要求 1-9 任一项所述的发泡剂组合物。

17. 一种包括热塑性聚合物的可发泡组合物，其含有分散在其中的红外阻滞剂和包括 $>50\text{wt}\%$ 的二氧化碳和 $>0\text{wt}\%$ 的沸点为  $14^{\circ}\text{C}$  或更高并且低于  $120^{\circ}\text{C}$  的氢氟碳的发泡剂组合物。

18. 根据权利要求 17 所述的可发泡组合物，其中所述红外阻滞剂选自炭黑和石墨。

## 包含正常液体氢氟碳和二氧化碳的发泡剂组合物和聚合物泡沫

本发明涉及包含二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和正常液体氢氟碳(HFC)的发泡剂组合物, 包括聚合物和这类发泡剂组合物的可发泡聚合物组合物, 这类组合物用于制备聚合物泡沫的用途, 和包含发泡剂组合物残余物的聚合物泡沫。正常液体 HFC 在一个大气压下的沸点为 14℃或更高, 优选 30℃或更高, 并且低于 120℃。

由于它并不引起挥发性有机化合物(VOC)散发, 并且即使如果有的话, 对地球臭氧层也只具有较小危险, CO<sub>2</sub> 是制备聚合物泡沫的很好的发泡剂。然而, 作为唯一的发泡剂, CO<sub>2</sub> 倾向于生产具有比所需值更高开孔百分数, 更小孔度, 和更高导热系数的聚合物泡沫, 特别是用于隔热应用的。此外, 含有红外阻滞剂如炭黑的聚合物泡沫难以仅使用 CO<sub>2</sub> 作为发泡剂制备。

氢氟碳(HFCs)也是很好的发泡剂组分, 特别是用于制备隔热聚合物泡沫。HFCs 逐渐成为可引起臭氧消耗的氢氯氟碳(HCFCs)和氯氟碳(CFCs)的很好的替代。如同 CO<sub>2</sub> 一样, 即使如有的话, HFCs 对地球臭氧层只具有较小的危险。此外, HFCs 具有比大多数聚合物或发泡剂(除 HCFCs 和 CFCs 以外)低的导热系数, 故聚合物泡沫中的 HFC 残余物可降低泡沫的导热系数。

典型地, 发泡剂组合物中的 HFCs 的沸点为 14℃或更低(HFC(g))。令人遗憾地, HFC(g)渗透出聚合物泡沫并逸出到大气中, 这可导致泡沫导热系数和有机散发都增加。

在发泡剂领域需要一种对环境是安全的组合物用于生产隔热聚合物泡沫。优选该组合物包含在聚合物泡沫中比 HFC(g)保留更久的 HFC, 因此减缓或降低在使用 HFC(g)时经历的导热系数增加和有机散发程度。更优选该组合物包括 CO<sub>2</sub> 和至少部分补偿 CO<sub>2</sub> 缺陷的 HFC。

“氢氟碳”和“HFC”是可互换的术语，表示包含氢，碳，和氟的有机化合物。该化合物基本没有除氟以外的卤素。

“沸点”表示在一个大气压下的沸点。

“正常气体材料”表示沸点低于 14°C 的材料。

“正常液体氢氟碳”，“正常液体 HFC”和“HFC(l)”是可互换的术语，表示沸点为 14°C 或更高并低于 120°C 的 HFC。

“正常气体氢氟碳”，“正常气体 HFC”和“HFC(g)”是可互换的术语，表示沸点低于 14°C 的 HFC。

“低沸点醇”和“LBA”是可互换的术语，表示沸点低于 120°C 的醇。

“低沸点羰基化合物”和“LBC”是可互换的术语，表示沸点低于 120°C 的醛或酮。

“低沸点烃”和“LBHs”是可互换的术语，表示沸点低于 55°C 的烃，包括卤代烃。

“低沸点醚”和“LBEs”是可互换的术语，表示沸点低于 55°C 的醚，包括卤代醚。

“新鲜”表示在一个月內，优选在一周内，更优选在一天內，还更优选在一小时內，最优选就在制造之后。

“基本没有”特定组分的聚合物泡沫或发泡剂组合物分别表示包含 10 重量百分比(wt%)或更少，优选 5wt%或更少，更优选 1wt%或更少，还更优选 0.5wt%或更少，最优选 0wt%规定组分的聚合物泡沫或发泡剂组合物，分别以泡沫或发泡剂组合物重量计。

“基本由”特定组分组成的发泡剂组合物没有任何在会改变组合物在制备聚合物泡沫中的行为的浓度下的未特定组分。通常地，“基本由”特定组分组成的发泡剂组合物指的是包含 90wt%或更多，优选 95wt%或更多，更优选 99wt%或更多，还更优选 99.5wt%或更多，最优选 100wt%特定组分的组合物。Wt%是相对于发泡剂组合物的重量。

在第一方面，本发明是一种发泡剂组合物，其包括：(a)二氧化碳；和(b)至少一种沸点为 30°C 或更高并低于 120°C 的氢氟碳；所述组合物基本没有低沸点醚和除(b)以外的低沸点烃。1,1,1,3,3-五氟丁烷是第一

方面中的优选氢氟碳。

在第二方面，本发明是一种发泡剂组合物，其包括：(a)二氧化碳；和(b)至少一种沸点为 14℃或更高并低于 120℃的氢氟碳；其中大于 50wt%的组合物是二氧化碳并且其中存在足够量的(b)以产生相对于仅使用二氧化碳作为发泡剂制备的相同泡沫，具有改进的皮层质量，更低开孔含量(根据 ASTM 方法 D-6226)，更大平均孔度，改进的皮层质量，或其任何结合的聚合物泡沫。优选，第二方面(b)中的至少一种烃是 1,1,1,3,3-五氟丁烷。

第二方面的一个优选实施方案进一步包括：(c)至少一种沸点低于 14℃的氢氟碳；和(d)至少一种选自水、醇、酮、和醛的助发泡剂；所述醇，酮和醛在大气压下的沸点低于 120℃。

本发明的第一和第二方面可进一步包括选自水和沸点低于 120℃的醇的助发泡剂，特别是乙醇。

在第三方面，本发明是一种发泡剂组合物，其基本由二氧化碳和一种沸点为 14℃或更高并低于 120℃的氢氟碳组成。在前三个方面的每个实施方案中优选液化二氧化碳。

在第四方面，本发明是一种制备聚合物泡沫的方法，其包括在适于形成聚合物泡沫的方法中，使用选自前三个方面发泡剂组合物的发泡剂组合物，膨胀可发泡的聚合物组合物。

在第五方面，本发明是一种聚合物泡沫，其包括：(a)其中含有限定的泡孔的聚合物；(b)二氧化碳；和(c)至少一种沸点为 30℃或更高并低于 120℃的氢氟碳；其中至少一部分(b)和(c)存在于所述泡孔中并且该聚合物泡沫基本没有任何低沸点醚或除氢氟碳(c)以外的低沸点烃。

在第六方面，本发明是一种聚合物泡沫，其包括：(a)其中含有限定的泡孔的聚合物；(b)二氧化碳；(c)至少一种沸点为 14℃或更高并低于 120℃的氢氟碳；(d)至少一种沸点低于 14℃的氢氟碳；(e)至少一种选自水、醇、酮、和醛的助发泡剂；所述醇，酮和醛的沸点低于 120℃；和(f)选自炭黑、石墨、金、铝、和二氧化钛的红外阻滞剂；其中至少一部分(b)，(c)，(d)和(e)存在于所述泡孔中并且(f)分散在该聚合物中。

一段时间后，发泡剂组分通常从聚合物泡沫内迁移且空气迁移入聚合物泡沫中。因此，优选在由“新鲜”说明的时间范围内表征聚合物

泡沫，最优选就在泡沫的制造之后。在“新鲜”时间范围内，发泡剂从泡沫逸出的可能性较小并且空气迁移入泡沫的可能性也较小。

在第七方面，本发明是包括热塑性聚合物的可发泡聚合物组合物，其含有分散在其中的选自本发明前三个方面的发泡剂的发泡剂组合物。

在第八方面，本发明是包括热塑性聚合物的可发泡聚合物组合物，其含有分散在其中的红外阻滞剂和发泡剂组合物，该发泡剂组合物包括二氧化碳和沸点为 14°C 或更高的氢氟碳。

本发明解决本领域对发泡剂组合物的需要，该发泡剂组合物对于环境是安全的并产生隔热聚合物泡沫。组合物包含 HFC(1)，它倾向于在聚合物泡沫中比 HFC(g) 保留更长时间，减缓或降低使用 HFC(g) 时经历的导热系数增加和有机散发水平。

本发明涉及包括 CO<sub>2</sub> 和 HFC(1) 的发泡剂组合物。本发明的一些实施方案也可包括助发泡剂。

以发泡剂组合物重量计，本发明的发泡剂组合物包含数量从大于 0wt% 到，但不包括，100wt% 的 CO<sub>2</sub>。在此，发泡剂组合物中的 CO<sub>2</sub> 优选是液化的 CO<sub>2</sub>。以发泡剂组合物重量计，CO<sub>2</sub> 的浓度一般大于 20wt%，优选大于 30wt%，更优选大于 40wt%，最优选大于 50wt%。

由于 CO<sub>2</sub> 是容易获得的材料，它对地球大气是安全的，因此需要主要是 CO<sub>2</sub> (大于 50wt%，以发泡剂组合物重量计) 的发泡剂组合物。然而，经验显示使用主要是 CO<sub>2</sub> 的发泡剂组合物制备热塑性泡沫难以进行，通常会导致具有差泡沫皮层质量和开孔结构的泡沫。具有差皮层质量的泡沫具有不可接受水平的表面不规则性：如裂纹，拉伸标记，和波纹。包含红外阻滞剂，如石墨和炭黑的热塑性泡沫的制造，采用 CO<sub>2</sub> 发泡剂是特别具有挑战性的并且通常导致比没有红外阻滞剂时制备的泡沫具有更小孔度，更高开孔百分数，和/或更高度破坏的皮层表面的泡沫。

本发明是如下发现的结果，其包括：至少一种 HFC(1) 与 CO<sub>2</sub> 可克服与 CO<sub>2</sub> 发泡剂有关的困难。令人惊奇地，在 CO<sub>2</sub> 发泡剂组合物中以聚合物树脂重量计，包括每一百份一份或更多，优选两份或更多，更优选三份或更多的 HFC(1)，一般足以制备与仅使用 CO<sub>2</sub> 作为发泡剂制

备的相同泡沫相比具有更好皮层质量(更低的表面不规则性),更大的平均孔度,更低的开孔含量,或其任何结合的聚合物泡沫。

HFC(1)在制备隔热泡沫中也是特别需要的。一般情况下, HFCs 比聚合物具有更低的导热系数。因此,相对于没有残余 HFC 的相似聚合物泡沫,聚合物泡沫中的残余 HFC 典型地降低泡沫的导热系数。HFC(1)也具有比 HFC(g)更低的蒸气压,因此它们比 HFC(g)较不容易渗透出聚合物泡沫。结果是,包含 HFC(1)的发泡剂组合物产生的聚合物泡沫展示比起使用 HFC(g)代替 HFC(1)制备的聚合物泡沫,导热系数随时间的增加更缓慢。此外,由于 HFC(1)倾向于比 HFC(g)在泡沫中保留更长时间,它们比 HFC(g)引起更小的有机散发。由于它们的更低蒸气压, HFC(1)也比正常气体材料容易处理。例如,通常用于正常气体材料的压力液化对于 HFC(1)不是必须的。

适用于本发明的 HFC(1)包括沸点为 14°C或更高,优选 30°C或更高,并且低于 120°C的任何 HFC。合适的 HFC(1)的例子包括脂族化合物如 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1-氟丁烷、九氟环戊烷、全氟-2-甲基丁烷、1-氟己烷、全氟-2,3-二甲基丁烷、全氟-1,2-二甲基环丁烷、全氟己烷、全氟异己烷、全氟环己烷、全氟庚烷、全氟乙基环己烷、全氟-1,3-二甲基环己烷、和全氟辛烷;以及芳族化合物如氟苯、1,2-二氟苯、1,4-二氟苯、1,3-二氟苯、1,3,5-三氟苯、1,2,4,5-四氟苯、1,2,3,5-四氟苯、1,2,3,4-四氟苯、五氟苯、六氟苯、和 1-氟-3-(三氟甲基)苯。芳族 HFCs 可以与芳族聚合物特别相容,结果是,在采用芳族聚合物制备的聚合物泡沫中比非芳族 HFCs 保留更长时间。因此,芳族 HFCs 对于用于芳族聚合物是很好的。一般情况下,由于它们的增加的有效性和使用容易,优选是 HFC-365mfc 和 HFC-245fa,更优选是 HFC-365mfc,因为它比 HFC-245fa 具有更高的沸点。沸点大于 30°C的 HFC(1) (如 HFC-365mfc) 由于它们在泡沫加工期间不需要液化,因此是特别需要的。

另外,在本发明的发泡剂组合物中,如果组合物包括 CO<sub>2</sub> 和仅一种 HFC(1), HFC(1)的沸点优选为 30°C或更高;并且组合物基本没有低沸点醚和除 HFC(1)以外的低沸点烃。

发泡剂组合物中 HFC(1)的沸点可以为 14°C或更高到 120°C,条件

是:(a) 大于 50wt%的组合是  $\text{CO}_2$ , 并且组合物包含至少一种 HFC(1);  
(b) 大于 50wt%的组合是  $\text{CO}_2$  并且组合物进一步包括沸点低于  $14^\circ\text{C}$  的 HFC 和至少一种选自水、低沸点醇和低沸点羰基化合物的助发泡剂;  
或(c)组合物基本由  $\text{CO}_2$  和一种 HFC 组成。

相对于发泡剂组合物的总重量, HFC(1)的浓度大于 0wt%, 典型地 1wt%或更大, 优选 2wt%或更大, 更优选 3wt%或更大, 和典型地 95wt%或更小。大于 95wt%, 过量聚合物塑化发生, 得到差的聚合物泡沫。相对于发泡剂组合物, 所需的 HFC(1)的浓度例如, 可以为 5wt%或更大, 10wt%或更大, 25wt%或更大, 50wt%或更大, 或 75wt%或更大。

发泡剂组合物可进一步包括至少一种助发泡剂。助发泡剂用于通过增加发泡剂的总摩尔数而降低聚合物泡沫密度。优选助发泡剂允许人们增加发泡剂的摩尔数而不引起至少一种如下情况: 降低的孔度, 增加的密度, 降低的尺寸稳定性, 和增加的成本。

助发泡剂包括物理和化学发泡剂。合适的物理发泡剂包括水; HFC(g)如氟甲烷、二氟甲烷(HFC-32)、全氟甲烷、氟乙烷(HFC-161)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、全氟乙烷、2,2-二氟丙烷(HFC-272fb)、1,1,1-三氟丙烷(HFC-263fb)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea); 无机气体如氩气、氮气、和空气; 有机发泡剂如含有 1-9 个碳的( $\text{C}_1\text{-C}_9$ )脂族烃, 包括甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环丁烷、和环戊烷; 完全和部分卤代的含有 1-4 个碳的( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )脂族烃; 和含有 1-5 个碳的( $\text{C}_1\text{-C}_5$ )脂族醇如甲醇、乙醇、正丙醇、和异丙醇; 含羰基的化合物如丙酮、2-丁酮、和乙醛。合适的化学发泡剂包括偶氮二酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-羟苯磺酰基氨基脲、对甲苯磺酰基氨基脲、偶氮二羧酸钡、 $\text{N,N}'$ -二甲基- $\text{N,N}'$ -二亚硝基对苯二甲酰胺、三胍基三嗪和碳酸氢钠。优选的助发泡剂包括 LBA 如甲醇、乙醇、和异丙醇; LBC 如丙酮、2-丁酮、和乙醛; 水; 和 HFC(g)。

一般情况下, 考虑到发泡剂组合物剩余部分的存在, 任何单个助发泡剂的浓度需要小于该发泡剂在聚合物中的溶解度。对于给定的发泡剂组合物, 熟练技术人员可以不进行过度试验而确定助发泡剂的适

当用量。助发泡剂可包括发泡剂组合物的 20wt%或更少,更一般 30wt%或更少,还更一般 40wt%或更少,最一般 60wt%或更少。发泡剂组合物可以基本没有任何助发泡剂。

HFC(1), CO<sub>2</sub>, 和任何助发泡剂占发泡剂组合物的 100wt%。

合适发泡剂组合物的一个例子是具有 30wt%-70wt% (包括) HFC-365mfc, 达到 100wt%的余量是 CO<sub>2</sub>。

合适发泡剂组合物的另一个例子是 20wt%-30wt% HFC-365mfc, 到达 100wt%的余量是 CO<sub>2</sub> 和至少一种助发泡剂(优选 HFC-134a, 乙醇, 或其混合物)。

本发明进一步涉及一种在适于形成聚合物泡沫的方法中并使用本发明的发泡剂组合物, 通过膨胀聚合物而制备聚合物泡沫的方法。典型地, 发泡剂组合物在如下浓度下存在: 相对于聚合物重量, 大于 0 份每一百份(pph)并且小于或等于 20 pph。以聚合物计的大于 20 pph 的发泡剂组合物, 产生具有不需要的性能如比隔离应用所需的更高密度的聚合物泡沫。以聚合物重量计, 所需的发泡剂组合物的浓度是 4 pph 或更高, 优选 5 pph 或更高, 和 18 pph 或更低, 优选 15 pph 或更低, 更优选 12 pph 或更低。

任何常规的发泡方法适于使用本发明的发泡剂组合物制备聚合物泡沫。一般情况下, 通过塑化聚合物(典型地热塑化热塑性聚合物), 在初始压力下向其中引入发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物, 将可发泡聚合物组合物暴露于低于初始压力的发泡压力并允许可发泡聚合物组合物膨胀成聚合物泡沫, 从而制备聚合物泡沫。正常地, 通过将其加热到在或大于聚合物玻璃化转变温度的加工温度, 形成热塑化的聚合物组合物, 而塑化热塑性聚合物。向热塑化的聚合物组合物中加入发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物。单独或以许多结合方式加入发泡剂组合物的组分。由间歇或连续方法, 如采用挤出机或混炼掺混机混合, 向塑化的聚合物组合物中引入发泡剂组合物。初始压力足以防止可发泡组合物的实质膨胀并使发泡剂在其中一般分散。初始压力通常大于大气压(760 mm 汞柱)。把可发泡聚合物组合物周围的压力降低到发泡压力或将可发泡聚合物组合物转移到在发泡压力下的发泡区中, 引发可发泡聚合物组合物膨胀成泡沫。发泡压力低于初始

压力并且可以大于或小于大气压，但典型地是大气压。发泡压力足够低以允许发泡剂组合物膨胀可发泡聚合物组合物。

在将可发泡聚合物组合物暴露于发泡压力之前，冷却热塑化的可发泡聚合物组合物到小于加工温度可改进聚合物泡沫性能。人们可以在挤出机或其它混合设备中或在单独的换热器中冷却可发泡聚合物组合物。

熟练技术人员确认存在通用步骤的许多变化以及其它方式以制备适于本发明目的的聚合物泡沫。例如，USP 4,323,528 公开了通过累积挤出方法制备聚烯烃泡沫的方法。累积挤出方法包括：1)混合热塑性材料和发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物；2)将可发泡聚合物组合物挤出到保持在阻止发泡的温度和压力下的保持区中；保持区含有一模头其限定进入更低压力区的开口（在该更低压力下可发泡聚合物组合物发泡），以及关闭模头开口的可开启闸门；3)周期性开启闸门并且基本同时地通过可移动柱塞在可发泡聚合物组合物上施加机械压力以将它从保持区通过模头开口顶出到更低压力的区域，和 5)允许顶出的可发泡聚合物组合物膨胀以形成聚合物泡沫。

用于本发明的合适聚合物包括热塑性聚合物，特别是选自如下的那些：乙烯基芳族聚合物如聚苯乙烯；橡胶改性的乙烯基芳族聚合物如高抗冲聚苯乙烯(HIPS)；乙烯基芳族共聚物如苯乙烯/丙烯腈或苯乙烯/丁二烯；氢化乙烯基芳族聚合物和共聚物如氢化聚苯乙烯和氢化苯乙烯/丁二烯共聚物； $\alpha$ -烯烃均聚物如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和聚丙烯；线型低密度聚乙烯(乙烯/辛烯-1 共聚物)和乙烯与可共聚的单烯键不饱和单体如含有 3-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的其它共聚物；丙烯与可共聚的单烯键不饱和单体如含有 4-20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的其它共聚物；乙烯与乙烯基芳族单体的共聚物，如乙烯/苯乙烯共聚体；乙烯/丙烯共聚物；乙烯与烷烃的共聚物如乙烯/己烷共聚物；热塑性聚氨酯(TPU's)；及其掺合物或混合物，特别是聚苯乙烯和乙烯/苯乙烯共聚体的掺合物。

其它合适的聚合物包括聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯共聚物和改性聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯-二醇(PETG)、酚醛树脂、热塑性聚氨酯(TPUs)、生物降解

多糖如淀粉、和聚乳酸聚合物和共聚物。

聚合物优选是聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、PS 和乙烯/苯乙烯共聚体(ESI)的掺合物、ESI 和 PE 的掺合物、ESI 和 PP 的掺合物、PS, PE 和 ESI 的掺合物或 ESI 与任何一种或多种如下物质的掺合物: 使用金属茂催化剂或受限几何催化剂(如 The Dow Chemical Company 的 INSITE™ 催化剂, INSITE 是 The Dow Chemical Company 的商标)生产的聚烯烃或乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物、三元共聚物或共聚体。更优选的聚合物是 PS。

可发泡聚合物组合物可包括另外的添加剂, 如通常用于制备发泡聚合物泡沫的那些。合适的另外添加剂的例子包括颜料, 粘度改进剂, 阻燃剂, 红外阻滞剂(如选自炭黑、石墨、金、铝、和二氧化钛的那些), 成核剂, 渗透改性剂, 和挤出助剂。另外的添加剂典型地分散在聚合物中。

本发明还进一步涉及包含发泡剂组合物残余物的发泡聚合物泡沫, 发泡剂组合物包括 HFC(1)和 CO<sub>2</sub>。聚合物泡沫可进一步包含助发泡剂, 当它们包括在发泡剂组合物中时。人们可使用标准分析技术, 如气相色谱法识别 HFC(1), CO<sub>2</sub>, 和任何助发泡剂的存在。本发明的聚合物泡沫特别用作隔热体。

本发明的聚合物泡沫可采取本领域已知的任何物理构型, 如片材、板条、或聚结平行条和片材。聚合物泡沫优选是板条, 更优选横截面为 30 平方厘米(cm<sup>2</sup>)或更大并且较小尺寸的截面厚度为 0.25 英寸(6.4 毫米(mm))或更大, 更优选 0.375 英寸(9.5 mm)或更大, 和还更优选 0.5 英寸(12.7 mm)或更大的厚板。较小尺寸高达 8 英寸(200 mm)的聚合物泡沫是可能的。较小尺寸的上限由发泡设备限制条件限制。给定足够大的设备, 大于 8 英寸(200 mm)的较小尺寸是可以想象得到的。

本发明的聚合物泡沫的密度优选为 10 千克每立方米(kg/m<sup>3</sup>)或更大, 正常地 25 kg/m<sup>3</sup> 或更大和 100 kg/m<sup>3</sup> 或更小, 正常地 45 kg/m<sup>3</sup> 或更小。密度小于 10 kg/m<sup>3</sup> 的泡沫一般缺乏所需的结构完整性。本发明的聚合物泡沫的密度可至多到, 但不包括, 用于制备泡沫的聚合物和添加剂的结合物的密度。

本发明的聚合物泡沫可以是开孔的(开孔含量大于 20%)或闭孔的

(开孔含量小于 20%), 但优选的是小于 10%开孔含量的泡沫, 因为它一般比更多开孔的泡沫具有更低的导热系数。根据美国材料试验学会 (American Society for Testing and Materials) (ASTM)方法 D2856-A 确定开孔含量。典型地, 本发明的聚合物泡沫在制备之后 90 天的导热系数(根据标准方法 EN 28301 使用 10°C 的样品温度测量)为 35 毫瓦每米-开尔文( $\text{mW/m} \cdot \text{K}$ )或更小, 优选 33  $\text{mW/m} \cdot \text{K}$  或更小。

本发明的聚合物泡沫的平均孔度大于 0.05 毫米( $\text{mm}$ ), 优选大于 0.075  $\text{mm}$ , 更优选大于 0.1  $\text{mm}$ , 和小于 2  $\text{mm}$ , 优选小于 1.2  $\text{mm}$ 。使用进行如下改进的 ASTM 方法 D3576 测量平均孔度: (1)使用光学或电子显微镜将泡沫成象而不是将图象投影在屏幕上; 和(2)划跨越大于 15 个泡孔的已知长度的线而不是划 30  $\text{mm}$  的线。

如下实施例进一步说明但不限制本发明的范围。对于如下实施例, 根据 ASTM 方法 D-1622 测量密度, 根据采用较早所述的改进的 ASTM 方法 D-3576 测量平均孔度, 根据 ASTM 方法 D-2856 测量开孔含量, 和根据标准方法 EN 28301 使用 10°C 的样品温度测量导热系数。在制造之后 29 天(29 天 $\lambda$ )或制造之后 90 天(90 天 $\lambda$ )测量每种泡沫的导热系数值, 如下所述。对比例和实施例中的所有 pph 值是重量份每一百重量份聚合物树脂。

使用顶空气相色谱法测量泡沫中的残余发泡剂。将 5 克泡沫样品放置在真空烘箱中, 采用氦气净化 2-3 分钟, 施加真空, 然后在烘箱中真空加热样品到 160°C。将气体样品从真空烘箱注入装配有如下两个不同柱的气相色谱仪中: (1)在红色硅藻土色谱载体 W-HP 上的 5% SP 1200 加上 1.75% Bentone, 和(2)Hayesep Q。柱子的烘箱温度是 130°C。第一个柱子分离挥发性芳烃和不饱和有机物。第二个柱子分离一氧化碳和二氧化碳和空气。使用类型 Carle 系列 400 检测器测量通过柱子的气体组分。

#### **对比例(Comp Ex) A: 仅采用二氧化碳发泡的 PS 泡沫**

在 50  $\text{mm}$  单螺杆挤出机中在 200°C 下, 将 100 重量份 PS 树脂(90

重量份 XZ40 PS 树脂和 10 重量份 PS 680 树脂, 两者均购自 The Dow Chemical Company)与 2.8 份每一百(pph)六溴环十二烷, 0.15 pph 铜酞菁浓缩物(在 PS 树脂中 20wt%铜酞菁), 0.2 pph 硬脂酸钡, 0.4 pph 线型低密度聚乙烯(DOWL 实施例<sup>®</sup>2247A, DOWL 实施例是 The Dow Chemical Company 的商标), 和 0.15 pph 焦磷酸四钠一起熔融以制备聚合物熔体。XZ40 PS 树脂的重均分子量( $M_w$ )为 151,000, 多分散性( $M_w/M_n$ )为 3.1, 和熔体流动指数(MFI)为 33 克每 10 分钟(g/10min)。使用 ASTM 方法 D-1238(190°C, 5 kg 载荷)测量 MFI。

将 4.7 pph CO<sub>2</sub> 在 164 巴(16.4 兆帕(MPa))压力下注入聚合物熔体中并混合。冷却到 125°C 并通过缝型模头(50 mm 宽, 有 0.8 mm 开口)膨胀聚合物混合物到大气压, 形成 30 mm 厚和 180 mm 宽聚合物泡沫(对比例 A)。

对比例 A 的性能见下表 1。

### 实施例(Ex) 1-3: 采用二氧化碳和 HFC-365mfc 发泡的 PS 泡沫

以相似于对比例 A 的方式制备实施例 1-3, 使用由 CO<sub>2</sub> 和 HFC-365mfc(购自 Atofina)组成的发泡剂组合物作为发泡剂, 对于每个实施例的 CO<sub>2</sub> 和 HFC-365mfc 浓度见表 1。努力保持每 100 g PS 的发泡剂总摩尔数(mol/100gPS)在 0.10-0.11 以保持发泡剂分子数量的恒定。

表 1

| 性能                           | 单位                   | 对比例 A | 实 施<br>例 1 | 实 施<br>例 2 | 实 施<br>例 3 |
|------------------------------|----------------------|-------|------------|------------|------------|
| CO <sub>2</sub> 浓度           | 发泡剂组合物的<br>wt%       | 100   | 68         | 51         | 32         |
| HFC-365mfc 浓度                | 发泡剂组合物的<br>wt%       | 0     | 32         | 49         | 68         |
| 发泡剂组合物浓度                     | 以 PS 计的 pph          | 4.7   | 5.9        | 7.1        | 8.8        |
| 总发泡剂                         | mol/100gPS           | 0.11  | 0.11       | 0.11       | 0.10       |
| 在制造之后 90 天的<br>残余 HFC-365mfc | 相对于 PS 树脂重<br>量的 wt% | 0     | 30         | 42         | 49         |
| 密度                           | Kg/m <sup>3</sup>    | 41    | 40         | 38         | 38         |
| 平均孔度                         | mm                   | 0.2   | 0.2        | 0.2        | 0.3        |
| 开孔含量                         | %                    | 0.8   | 0.7        | 2.2        | 2.7        |
| 90 天 $\lambda$               | mW/m · K             | 36    | 34         | 33         | 31         |

实施例 1-3 说明在 PS 泡沫的发泡剂组合物中采用 HFC-365mfc 代替 CO<sub>2</sub>，产生 90 天导热系数比仅采用 CO<sub>2</sub> 发泡的相似泡沫(对比例 A)更低的 PS 泡沫。在制造之后 90 天实施例 1-3 也在泡沫中保持可测量量的 HFC-365mfc。

实施例 3 进一步说明包含 32wt% HFC-365mfc，HFC(1)，和 68wt% CO<sub>2</sub> 的发泡剂组合物产生平均孔度比仅采用 CO<sub>2</sub> 制备的相似泡沫(对比例 A)更大的泡沫。

#### 对比例 B：采用二氧化碳和 HFC-134a 发泡的 PS 泡沫

以相似于对比例 A 的方式制备泡沫，不同的是使用由 70wt% CO<sub>2</sub> 和 30wt% HFC-134a 组成的发泡剂组合物。发泡剂组合物包括 5.9pph 发泡剂(以 PS 重量计)和 0.11 mol/100gPS 发泡剂。对比例 B 的泡沫性能见下表 2。

#### 实施例 4-6：采用二氧化碳，HFC-134a，和 HFC-365mfc 发泡的 PS 泡沫

以相似于对比例 B 的方式制备实施例 4-6，不同的是采用

HFC-365mfc 代替一部分 CO<sub>2</sub> 和 HFC-134a。表 2 包含用于实施例 4-6 每一个的发泡剂组合物中每种组分比例与泡沫参数。努力保持发泡剂的总 mol/100gPS 在 0.10-0.11 以保持发泡剂分子数量的恒定。

实施例 4-6 说明在用于 PS 泡沫的发泡剂组合物中, 采用 HFC-365mfc(沸点大于 30℃的 HFC)代替 CO<sub>2</sub> 和 HFC-134a, 产生具有更低 90 天导热系数和更大平均孔度的 PS。表 2 中实施例 4-6 的数据也说明 HFC-365mfc 在 PS 泡沫中比 HFC-134a 保留更长时间。

表 2

| 性能                           | 单位                   | 对比例 B | 实 施<br>例 4 | 实 施<br>例 5 | 实 施<br>例 6 |
|------------------------------|----------------------|-------|------------|------------|------------|
| CO <sub>2</sub> 浓度           | 发泡剂组合物的 wt%          | 70    | 57         | 55         | 32         |
| HFC-134a 浓度                  | 发泡剂组合物的 wt%          | 30    | 31         | 14         | 0          |
| HFC-365mfc 浓度                | 发泡剂组合物的 wt%          | 0     | 12         | 31         | 68         |
| 发泡剂组合物浓度                     | 以 PS 计的 pph          | 5.9   | 6.35       | 6.5        | 8.8        |
| 总发泡剂                         | mol/100gPS           | 0.11  | 0.11       | 0.10       | 0.10       |
| 在制造之后 90 天的<br>残余 HFC-134a   | 相对于 PS 树脂重量<br>的 wt% | 23    | 26         | 7          | 0          |
|                              | 最初加载量的%              | 77    | 85         | 50         | --         |
| 在制造之后 90 天的<br>残余 HFC-365mfc | 相对于 PS 树脂重量<br>的 wt% | 0     | 11         | 22         | 49         |
|                              | 最初加载量的%              | --    | 92         | 71         | 72         |
| 密度                           | Kg/m <sup>3</sup>    | 48    | 47         | 36         | 38         |
| 平均孔度                         | mm                   | 0.15  | 0.22       | 0.19       | 0.26       |
| 开孔含量                         | %                    | 0     | 0          | 1          | 3          |
| 90 天λ                        | mW/m · K             | 33    | 30         | 32         | 31         |

#### 实施例 7-9: 采用二氧化碳和 HFC-245fa 发泡的 PS

以相似于对比例 A 的方式制备实施例 7-9, 不同的是使用由 CO<sub>2</sub> 和 HFC-245fa 组成的发泡剂组合物。表 3 包含实施例 7-9 和对比例 A 的发泡剂组合物比率和泡沫性能。

表 3

| 性能                      | 单位                | 对比例 A | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|-------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| CO <sub>2</sub> 浓度      | 发泡剂组合物的 wt%       | 100   | 81    | 66    | 57    |
| HFC-245fa 浓度            | 发泡剂组合物的 wt%       | 0     | 19    | 34    | 43    |
| 发泡剂组合物浓度                | 以 PS 计的 pph       | 4.7   | 5.2   | 5.9   | 6.9   |
| 总发泡剂                    | mol/100gPS        | 0.11  | 0.1   | 0.1   | 0.1   |
| 在制造之后 90 天的残余 HFC-245fa | 相对于 PS 树脂重量的 wt%  | 0     | 6     | 19    | 24    |
| 密度                      | Kg/m <sup>3</sup> | 41    | 39    | 41    | 40    |
| 平均孔度                    | mm                | 0.21  | 0.25  | 0.25  | 0.27  |
| 90 天 $\lambda$          | mW/m · K          | 36    | 34    | 33    | 34    |

实施例 7-9 说明在 PS 泡沫的发泡剂组合物中采用 HFC-245fa, HFC(1)代替部分 CO<sub>2</sub>, 产生具有更低 90 天 $\lambda$ 和更大平均孔度的 PS 泡沫。

实施例 7-9 进一步说明 HFC-245fa, HFC(1), 与 CO<sub>2</sub> 结合产生相对于仅使用 CO<sub>2</sub> 作为发泡剂制备的泡沫, 具有更大平均孔度的聚合物泡沫。

#### 实施例 11-12: 采用二氧化碳, HFC-365mfc, 和 HFC-245fa 发泡的 PS 泡沫

以相似于对比例 A 的方式制备实施例 11-12, 不同的是使用由 CO<sub>2</sub>, HFC-365mfc, 和 HFC-245fa 组成的发泡剂组合物。表 5 包含对比例 A 和实施例 11-12 的发泡剂组合物比率和泡沫性能。

实施例 11-12 说明通过在 PS 泡沫的发泡剂组合物中采用 HFC-365mfc 和 HFC-245fa 部分替代 CO<sub>2</sub>, 产生 90 天 $\lambda$ 数值比仅采用 CO<sub>2</sub> 发泡的相似 PS 泡沫(对比例 A)的更低的 PS 泡沫。

表 5

| 性能                       | 单位                | 对比例 A | 实施例 11 | 实施例 12 |
|--------------------------|-------------------|-------|--------|--------|
| CO <sub>2</sub> 浓度       | 发泡剂组合物的 wt%       | 100   | 74     | 55     |
| HFC-365mfc 浓度            | 发泡剂组合物的 wt%       | 0     | 17     | 30     |
| HFC-245fa 浓度             | 发泡剂组合物的 wt%       | 0     | 9      | 15     |
| 发泡剂组合物浓度                 | 以 PS 计的 pph       | 4.7   | 5.7    | 6.6    |
| 总发泡剂                     | mol/100gPS        | 0.1   | 0.1    | 0.1    |
| 在制造之后 90 天的残余 HFC-365mfc | 相对于 PS 树脂重量的 wt%  | --    | 17     | 22     |
| 在制造之后 90 天的残余 HFC-245fa  | 相对于 PS 树脂重量的 wt%  | --    | 0      | 1.5    |
| 密度                       | Kg/m <sup>3</sup> | 41    | 41     | 40     |
| 平均孔度                     | mm                | 0.21  | 0.2    | 0.3    |
| 开孔含量                     | %                 | 0.83  | 1.0    | 2.3    |
| 90 天λ                    | mW/m · K          | 36    | 35     | 34     |

### 实施例 13-15：使用包括乙醇的发泡剂组合物的 PS 泡沫

以相似于对比例 A 的方式制备实施例 13-15，不同的是使用包含 CO<sub>2</sub>，HFC，和乙醇的发泡剂组合物。表 6 包含实施例 13-15 的发泡剂组合物和性能。

表 6

| 性能                       | 单位                | 实施例 13 | 实施例 14 | 实施例 15 |
|--------------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| CO <sub>2</sub> 浓度       | 发泡剂组合物的 wt%       | 51     | 51     | 53     |
| HFC-365mfc 浓度            | 发泡剂组合物的 wt%       | 21     | 26     | 0      |
| HFC-245fa 浓度             | 发泡剂组合物的 wt%       | 14     | 0      | 27     |
| HFC-134a 浓度              | 发泡剂组合物的 wt%       | 0      | 13     | 0      |
| 乙醇浓度                     | 发泡剂组合物的 wt%       | 14     | 10     | 20     |
| 发泡剂组合物浓度                 | 以 PS 计的 pph       | 7.1    | 7.65   | 7.4    |
| 总发泡剂                     | mol/100gPS        | 0.12   | 0.13   | 0.14   |
| 在制造之后 90 天的残余 HFC-365mfc | 相对于 PS 树脂重量的 wt%  | 14     | 23     | 0      |
| 在制造之后 90 天的残余 HFC-245fa  | 相对于 PS 树脂重量的 wt%  | 10     | 9      | 18     |
| 密度                       | Kg/m <sup>3</sup> | 33     | 35     | 34     |
| 平均孔度                     | mm                | 0.27   | 0.17   | 0.25   |
| 开孔含量                     | %                 | 1.5    | 0.9    | 0.6    |
| 90 天 $\lambda$           | mW/m · K          | 34     | 35     | 35     |

实施例 13-15 说明低沸点醇，特别是乙醇，可以与 CO<sub>2</sub> 和一种或多种沸点为 14℃或更高的 HFC 一起是 PS 泡沫发泡剂组合物的一部分。

### 对比例 C：含炭黑的泡沫

通过如下方式制备对比例 C：在 64 mm 单螺杆挤出机中熔体混合 PS 树脂(M<sub>w</sub> 为 168,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 为 2.44, MFI 为 11 g/10min)与 5 pph 炭黑浓缩物(浓缩物是在聚苯乙烯树脂中的 50wt%AROSPERSE®炭黑, AROSPERSE 是 J. M. Huber Corporation 的商标并购自 Engineered Carbons, Inc.), 2.8 pph 六溴环十二烷, 0.2 pph 硬脂酸钡, 0.2 pph DOWL 实施例 2247A 线型低密度聚乙烯, 和 0.15 pph 焦磷酸四钠以形成聚合物熔体。所有的 pph 数值是相对于 PS 树脂的重量份(包括净 PS 树脂和在炭黑浓缩物中的 PS 树脂两者)。加热聚合物熔体到 200℃并注入 4.7 pph CO<sub>2</sub>。冷却聚合物熔体到 123℃并通过间隙为 1.8 mm 的 50 mm 宽的缝型模头挤出。当形成为 25 mm 厚和 180 mm 宽聚合物泡沫板时,

在挤出期间聚合物熔体破坏。

### 实施例 16: 炭黑与 HFC-365mfc 和 CO<sub>2</sub>

如对于对比例 C 所述, 使用 0.11 mol/100g PS 由 39wt% CO<sub>2</sub> 和 61wt% HFC-365 mfc 组成的发泡剂组合物(以发泡剂组合物重量计的 wt%), 制备实施例 16。挤出和成形为 25 mm 厚和 180 mm 宽的连续板。获得的泡沫包含 2.5 pph 炭黑, 密度为 52 kg/m<sup>3</sup>, 开孔含量为 4.4%, 并且没有表面破坏。

实施例 16 说明, 按照对比例 C, HFC-365 mfc 可在制造含炭黑 PS 泡沫中作为助剂, 其在配方中使用 CO<sub>2</sub> 发泡剂组合物, 并且没有 HFC-365mfc, 在挤出期间没有破坏。

### 对比例 D, E, F, 和 G

通过如下方式制备对比例 D: 在 64 mm 单螺杆挤出机中熔体混合 PS 树脂(M<sub>w</sub> 为 168,000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 为 2.44, MFI 为 11 g/10min)与 15 pph 炭黑浓缩物(在所述 PS 树脂中的 33wt% SEVACARB<sup>®</sup>MT-LS 炭黑, SEVACARB 是 Columbian Chemicals Company 的商标), 2.6 pph 六溴环十二烷, 0.2 pph 硬脂酸钡, 0.4 pph DOWL 实施例 2247A 线型低密度聚乙烯, 和 0.2 pph 焦磷酸四钠以形成聚合物熔体。所有的 pph 是相对于重量份 PS 树脂(包括净 PS 树脂和在炭黑浓缩物中的 PS 树脂两者)的重量份。加热聚合物熔体到 200°C 并注入 4.8 pph CO<sub>2</sub>。冷却聚合物熔体到 125°C 并通过间隙为 1 mm 的 50 mm 宽的缝型模头挤出以生产对比例 D。

采用与对比例 D 相同的配方, 加工设备, 和条件, 但采用 HFC-134a 代替一部分 CO<sub>2</sub>, 制备对比例 E, F, 和 G。表 7 显示对比例 D-G 的 CO<sub>2</sub> 和 HFC-134a 浓度。

### 实施例 17-19

采用与对比例 D 相同的配方, 加工设备, 和条件, 但在与对比例 E, F, 和 G 中的 HFC-134a 相同的摩尔水平下采用 HFC-365mfc 代替一部分 CO<sub>2</sub>, 制备实施例 17-19。表 7 包含发泡剂组分的相对浓度。

比较对比例 E-G 和对比例 D，揭示当 HFC-134a 代替 CO<sub>2</sub> 时在任  
何泡沫性能中的变化很小。相反，实施例 17-19 与对比例 D，或与对比  
例 E-G 的比较，揭示随 HFC-365mfc 的使用，平均开孔含量急剧降低。  
 $\lambda$ 数值在实施例 17-19 也比在对比例 E-G 中更低。

表 7

| 组分/性能           | 单位                       | 对 比<br>例 D | 对 比<br>例 E | 对 比<br>例 F | 对 比<br>例 G | 实 施<br>例 17 | 实 施<br>例 18 | 实 施<br>例 19 |
|-----------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| CO <sub>2</sub> | 总发泡剂<br>的 wt%            | 100        | 75         | 59         | 42         | 67          | 50          | 33          |
| HFC-134a        | 总发泡剂<br>的 wt%            | 0          | 25         | 41         | 58         | 0           | 0           | 0           |
| HFC-134a        | 总发泡剂<br>的摩尔分<br>率        | 0          | 0.13       | 0.23       | 0.37       | 0           | 0           | 0           |
| HFC-365<br>mfc  | 总发泡剂<br>的 wt%            | 0          | 0.0        | 0.0        | 0.0        | 33          | 50          | 67          |
| HFC-365<br>mfc  | 总发泡剂<br>的摩尔分<br>率        | 0          | 0          | 0          | 0          | 0.13        | 0.23        | 0.37        |
| 总发泡剂            | pph                      | 4.8        | 5.6        | 6.3        | 7.1        | 6.3         | 7.4         | 9.0         |
| 发泡剂的<br>总摩尔数    | mol/100g<br>PS           | 0.11       | 0.11       | 0.11       | 0.11       | 0.11        | 0.11        | 0.11        |
| 泡沫密度            | Kg/m <sup>3</sup>        | 42.5       | 42.8       | 43.6       | 42.9       | 43.3        | 42.6        | 42.9        |
| 平均孔度            | mm                       | 0.15       | 0.14       | 0.14       | 0.14       | 0.13        | 0.13        | 0.14        |
| 平均开孔            | %                        | 50.2       | 40.4       | 21.9       | 51.8       | 6.0         | 11.7        | 6.7         |
| 29 天 $\lambda$  | mW/m*K<br>(在 10 °C<br>下) | 32.0       | 31.3       | 30.9       | 31.9       | 30.4        | 30.4        | 27.0        |

实施例 17-19 说明液体 HFC 促进向使用 CO<sub>2</sub> 发泡剂的热塑性泡沫  
中引入炭黑，同时达到与使用仅包含 CO<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub> 与 HFC-134a 的发泡  
剂时相比，更低的开孔含量和更低的导热系数。

对于在此公开的其它发泡剂组合物和聚合物树脂，人们可预料相

---

似于实施例 1-19 那些的结果。