

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97113587

※ 申請日期：97.4.15

※IPC 分類：

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有低溶解度之氫氟碳化物的烯基芳香族泡沫體

ALKENYL AROMATIC FOAM WITH LOW SOLUBILITY HYDROFLUOROCARBON

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 傅芳喬 / VO, VAN-CHAU
2. 福克斯 理察 T. / FOX, RICHARD T.
3. 葛瑞芬 華倫 H. / GRIFFIN, WARREN H.
4. 喬登杜菲 約翰 / GORDON-DUFFY, JOHN
5. 荷德 勞倫斯 S. / HOOD, LAWRENCE S.
6. 史密斯 洛伊 E. / SMITH, ROY E.

國 籍：(中文/英文)

- 1.、4. 法國 / FRANCE
- 2.、3.、5.~6. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/04/16、 60/923,616

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

參考相關說明

本申請案主張於2007年4月16日提出申請之美國臨時
5 申請案第60/923,616號之優先權。

發明領域

本發明有關於包含低溶解度無氯氫氟碳化物發泡劑的
密閉胞體烯基芳香族聚合物泡沫體，用於製備該泡沫體的
製程及使用該泡沫體的方法。

10 【先前技術】

發明背景

無氯氫氟碳化物(HFC)發泡劑為預期用於製備聚合物
泡沫體，因為其提供低導熱性及有關臭氧消耗之低環境毒
害。然而，無氯HFC可由商業可實施量而獲得，但傾向在
15 烯基芳香族聚合物如聚苯乙烯中具有較小的溶解度。因
此，在聚苯乙烯泡沫體中使用無氯HFC基本上限制至低於
全部聚合物泡沫體重量之8重量百分比的HFC，以獲得一
具有良好物理性質的泡沫體(例如，亦即密閉胞體，具有密
度為48kg/m³或更少及較佳為無氣孔且較佳具有良好表皮
20 品質)。

PCT公開案WO 98/03581及美國專利第6,255,364號揭
露以含有70-95重量百分比之(%)1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)
之發泡劑製備烯基芳香族泡沫體。二專利文獻揭露使用
HFC-134為主要發泡劑而獲得具有密度少於48 kg/m³的密

閉胞體泡沫體之能力。HFC-134為別特別受注目的發泡劑，因為其在烯基芳香族聚合物中具有相對高的溶解度。如WO 98/03581所提出，藉由提供在一廣範圍密度下實施密閉胞體生產的泡沫體形成條件，在樹脂中較高發泡劑溶解度為有利的，同時吹/破裂胞體的可能性降至最低(詳見第12頁第22-27行)。不幸地，HFC-134在商業市場尚未可取得，留下較不可溶之無氯HFC為商業可實施之發泡劑選擇。

然而，比134具較低可溶性的發泡劑並不特別實施為發泡劑。例如，1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)為一無氯HFC，其可商業取得，但其在聚苯乙烯中HFC-134具較低溶解性。存在的範例說明使用HFC-134a為苯乙烯泡沫體之發泡劑，但僅在濃度為聚合物重量之高至約7.5 wt%。(參見例如，歐洲專利1214372B1)。已提出使用濃度高於7 wt%之HFC-134a產生較差品質之泡沫體，因為氣孔、低膨脹性、開放胞體及高成核速率。(如在2001年12月6日之Foam Tech會議中由Bertrand Kieken標題為“Processability of HFC-134a in PS Foaming: Effect of Resin Structure”的演講)。當使用由濃度高於7.5 wt%的HFC-134a組成之發泡劑時，已提出泡沫體為“難以獲得”。(詳見，R. Gendron等人之“Foam Extrusion of PS Blown with a Mixture of HFC-134a and Isopropanol”，JOURNAL OF CELLULAR PLASTICS 23(1) 2004，1-23)。此一問題普遍見於在發泡時於聚合物中具有之低溶解度之發泡劑。

美國專利第6,274,640號('640)揭露一在製備聚合物泡

沫體中增加HFC-134a於聚苯乙烯之溶解度的方法，係藉由包括一醇為共-發泡劑。‘640揭露發泡劑組成物包含基於聚合物重量之4-8 wt% HFC-134a。

美國專利第6,063,823號(‘823)揭露當聚苯乙烯摻合一額外含有氧、氮或氟之聚合物時，HFC在聚苯乙烯的溶解度增加。然而，‘823明確的指出摻合多於30 wt%之額外聚合物至聚苯乙烯不能提供進一步的改良，且事實上造成結果泡沫體之物理性質的不良效應。

PCT公開案WO 98/32787提供一在烯烴聚合物(在其中包括聚苯乙烯)中改良HFC溶解度的方法，係藉由加入一具有低分子量且當熱塑化時可溶解發泡劑能力之極性聚合物。此公開案主要著重於丙烯酸酯為適合的極性聚合物且特別限制極性聚合物的量至總聚合物摻合物之50 wt%或更少。

存在一機會促進絕緣泡沫體技術，係藉由確認使用一含有多於30 wt%之已可取得之無氯HFC如1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)發泡劑做為8 wt%或更多之總無氯HFC濃度以製備密閉胞體、低密度烯基芳香族聚合物泡沫體的製程，同時維持具品質泡沫體的物理性質。

20 【發明內容】

發明概要

本發明對前述於烯基芳香族泡沫體的形式及製備該泡沫體的製程之機會提供一溶液。

令人驚訝地，本發明之製程可使用一發泡劑組成物於

溫度範圍為100°C至200°C間製備本發明之烯基芳香族聚合物泡沫體，該發泡劑組成物包含發泡劑重量之至少30 wt%及聚合物重量之至少8 wt%的無氯HFC，該無氯HFC在聚苯乙烯中具有小於HFC-134之溶解度，溫度範圍較佳為25°C至100°C，且聚合物泡沫體為密閉-胞體、具有48 kg/m³或更少之密度、具有良物理性質且包含至少8 wt%之無氯HFC。在壓力介於1至100巴(1及98大氣壓力)間測量在聚苯乙烯的溶解度。更驚訝地為此一製程能夠製備一具有胞體大小為0.05 mm或更大的泡沫體，特別是具有平均胞體大小為0.1 mm或更大。

在第一態樣中，本發明為一製備擠壓聚合物泡沫體的製程，其包含步驟：(a)在一混合溫度及混合壓力製備熱塑性聚合物組成物及發泡劑的可發泡混合物；(b)冷卻可發泡混合物至一發泡溫度；及(c)曝露可發泡混合物至一比混合壓力低的壓力環境並使可發泡混合物膨脹為聚合物泡沫體；其中，大於50 wt%之熱塑性聚合物組成物為一或一以上之苯乙烯-丙烯腈共聚物，且其中一或一以之無氯氫氟碳化物(HFC)發泡劑的存在量濃度為大於總發泡劑重量的30重量百分比及熱塑性聚合物組成物重量之至少8重量百分比；至少一無氯HFC發泡劑之每一者在溫度範圍為100°C-200°C間於介於1及100巴的壓力具有在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。

第一態樣的較佳實施例包括下列特徵之任一或組合：

至少95 wt%之熱塑性聚合物組成物為選自苯乙烯-丙烯腈共聚合物(SAN)及聚苯乙烯組成的組群中或為SAN；此熱塑性聚合物組成物包含基於熱塑性聚合物組成物重量之1重量百分比或更多及35重量百分比或少之共聚合丙烯腈；無
5 氯HFC為1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)；發泡劑之組成為50重量百分比或更多之無氯HFC及高至50重量百分比之共發泡劑，共發泡劑為選自二氧化碳、水、具有1至7碳原子之烴類、具有2至5碳原子之醇、具有2至4碳原子之醚及酮組成的組群；發泡劑之組成為至少一無氯HFC；聚合物泡沫
10 體具有一依ASTM方法D6226-05之少於30百分比之開放胞體含量且具有依ISO方法845-85之 48 kg/cm^3 或更少的密度；聚合物泡沫體具有一平均胞體大小為0.1毫米或更多；且無氯HFC在溫度範圍為 100°C - 200°C 間於介於1及100巴的壓力下在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶
15 解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。

在第二態樣中，本發明為一擠壓聚合物泡沫體，其包含界定多數個胞體於其內之熱塑性聚合物組成物，其特徵在於：(a)大於50重量百分比之熱塑性聚合物組成物為一苯
20 乙烯-丙烯腈共聚合物；(b)具有一依ASTM方法D6226-05之少於30百分比之開放胞體含量；(c)依ISO方法845-85為具有 48 kg/cm^3 或更少的密度；及(d)包含總泡沫體重量之至少8重量百分比的一或更多之無氯氫氟碳化物(HFC)，其每一者在溫度範圍為 100°C - 200°C 間於介於1及100巴的壓力下在

聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。

第二態樣的較佳實施例包括下列特性之任一或組合：

- 5 此泡沫體具有至少一主表面且進一步特徵在於以泡沫體之主表面為中心且延伸80%泡沫體寬度的泡沫體任何主表面之任何200平方公分部份具有98%或更多為無缺陷；此泡沫體依ISO方法845-85具有16 kg/cm³或更多與48 kg/cm³或更少之密度；至少95重量百分比之熱塑性聚合物組成物為選
- 10 自苯乙烯-丙烯腈共聚合物及聚苯乙烯組成的組群中；至少95重量百分比之熱塑性聚合物組成物為至少一苯乙烯-丙烯腈共聚合物；熱塑性聚合物組成物包含熱塑性聚合物組成物重量之1重量百分比或更多及35重量百分比或更少的共聚合丙烯腈；至少一無氯HFC發泡劑之每一者在溫度範
- 15 圍為100°C -200°C 間於介於1及100巴的壓力下在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之；至少一無氯HFC為1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)；此聚合物泡沫體具有0.1毫米或更多之平均胞體大小；且發泡劑由至少一無氯
- 20 HFC組成。

在第三態樣中，本發明為使用第二態樣之聚合物泡沫體的方法，其包含下列步驟：將聚合物泡沫體置於二區域間，其中二區域之一與另一者經歷不同溫度，故聚合物泡沫體可在二區域間做為一熱絕緣體。

本發明提供一熱絕緣烯基芳香族泡沫體，其包含大量濃度(大於泡沫體重量之8 wt%)的環境有善之無氯HFC，其較HFC-134具較低溶解度。

【實施方式】

5 較佳實施例之詳細說明

製程

本發明之製程可用於製備本發明之聚合物泡沫體。此製程大致依循任何適合熱塑性聚合物製造之擠壓泡沫體製程。一適合的擠壓製程基本上依循三共同步驟：(a)在一混合溫度及混合壓力製備一可發泡混合物，其包含一熱塑性
10 聚合物組成物及一發泡劑；(b)冷卻可發泡混合物至一發泡溫度；及(c)曝曬該可發泡混合物至一比混合壓力低之較低壓力的環境以允許可發泡混合物膨脹為聚合物泡沫體。一般來說，本發明製程未限制於任何特定型式之擠壓製程。

15 本製程的可發泡混合物包括一特定熱塑性聚合物組成物，其相同於本發明之泡沫體的熱塑性聚合物組成物。此熱塑性聚合物組成物包含濃度為相對熱塑性聚合物組成物的總重之大於50重量百分比(wt%)之苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)，較佳為75 wt%或更多，更較為90 wt%或更多且
20 可為95 wt%或更多，並甚至可達100 wt%。此SAN共聚物可為一接枝共聚物或共聚嵌段共聚物或一無規共聚物。儘管美國專利第6,063,823號之相反教示，使用此多量的SAN驚訝地製造出一具有低密度(48 kg/m^3 或更少)、良好表皮品質及一密閉-胞體結構的良好品質泡沫體。

基本上，在聚合物泡沫體中的SAN及任何預期其他聚合物之重量-平均分子量(Mw)為40,000或更多，較佳為60,000或更多，更佳為75,000或更多。在聚合物泡沫體中的SAN及任何預期其他聚合物之Mw通常為300,000或更少，較佳為250,000或更少，及更佳為150,000或更少。此外，可預期在聚合物泡沫體中的90%或更多之聚合物，較佳為所有聚合物具有Mw為少於1,000,000。若SAN Mw太低，則SAN不具有足夠的物理強度以提供泡沫體完整性。若SAN Mw太高，則SAN的膠體黏度高至其難以發泡，特別是在經濟上有引人注目的速率。為了相同理由，任何其他聚合物之Mw期待落於特定Mw範圍間。

若SAN佔少於熱塑性聚合物組成物之100 wt%，則熱塑性聚合物組成物的其餘部份可由任何熱塑性聚合物選出。可期待地，在熱塑性聚合物組成物中加至SAN之任何其餘部份的50 wt%或更多之為一烯基芳香族聚合物，較佳為75 wt%或更多，更佳為90 wt%或更多，最佳為95 wt%或更多，且可甚至達100 wt%。可期待地，烯基芳香族聚合物係選自於由聚苯乙烯、苯乙烯- α -甲基苯乙烯共聚合物、苯乙烯-順丁烯二酐共聚合物、苯乙烯-丙烯酸共聚合物及其等之組合所組成的群組。一可期待用於本發明製程之泡沫體的熱塑性聚合物包括熱塑性聚合物組成物重量之95 wt%或更多之SAN及聚苯乙烯的組合，及甚至100 wt%。

熱塑性聚合物組成物中聚合化丙烯腈(AN)的濃度，不論該熱塑性聚合物是否全為SAN或為SAN與另一其他聚合

物的組合，預期為總熱塑性聚合物組成物重量的1 wt%或更多，較佳為10 wt%或更多及預期為35 wt%或更少及較佳為20 wt%或更少。若AN濃度為少於1 wt%，則其難以製備一具有為泡沫體重量之8 wt%或更多的無氯HFC之有品質泡沫體。若AN濃度超過35 wt%，則SAN之重量-平均分子量(Mw)必定低至使泡沫體製程能力為使結果泡沫體傾向具有不可期待之低強度及高易脆性。

可發泡聚合物組成物更包括一含有至少一個無氯氫氟碳化物(“無氯HFC”)的發泡劑組成物。此無氯HFC在聚苯乙烯中比1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)較不可溶且在聚苯乙烯中可具有等於或更少於1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的溶解度。在溫度介於100°C及200°C範圍間測定此無氯HFC在聚苯乙烯中之溶解度的，較佳地介於25°C及200°C。100°C-200°C溫度範圍代表大部份烯基芳香族聚合物在發泡製程期間為熔融態的範圍。25°C-200°C之較廣範圍更著重於發泡劑在固態聚合物之溶解度。依在WO 98/03581 (該專利併入本案參考)所述的方法藉由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定溶解度。測定在聚苯乙烯中於壓力為介於1及100巴(1及98大氣壓力)間的溶解度。在1至100巴的壓力範圍相當於在典型地發泡製程中發泡模經歷或之後經歷的壓力範圍。

在聚苯乙烯中具有必要溶解度的合適無氯HFC包括1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)；二氟甲烷(HFC-32)；氟乙烷(HFC-161)；1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)；及五氟乙烷

(HFC-125)。HFC-134a因為低導熱性及全球的可取得性為本發明特別期待之無氯HFC。

所有此些在聚苯乙烯中具有少於HFC-134之溶解度且可具有一相等或少於HFC-134a溶解度的無氯HFC之總濃度為大於可發泡組成物中總發泡劑重量之30 wt%，較佳為40 wt%或更多，更佳為50 wt%或更多，且最佳為75 wt%或更多。此發泡劑組成物可由無氯HFC(亦即，無氯HFC可以發泡劑組成物之100 wt%濃度存在)組成。無氯HFC存在的濃度亦為熱塑性聚合物組成物重量之8 wt%或更多，及可存在的濃度為9 wt%或更多，甚至10 wt%或更多。基本上，無氯HFC存在的濃度為熱塑性聚合物組成物重量之20 wt%或更少，較佳地為18 wt%或更少及更佳為15 wt%或更少。無氯HFC在泡沫體中提供一熱絕緣氣體，其亦為環境友善的。

發泡劑組成物可包括不同於至少一無氯HFC的額外發泡劑並與之組合。適合的額外發泡劑包括至少一選自下列組成的組群：無機氣體如二氧化碳、氫、氮、及空氣；有機發泡劑如水、具有一至九個碳之脂族及環脂族之烴類包括甲烷、乙烷、丙烷、n-丁烷、異丁烷、n-戊烷、異戊烷、新戊烷、環丁烷、及環戊烷；完全及部份鹵化之具有1至5碳的脂族烴類，較佳為無氯(例如，二氟甲烷(HFC-32)、五氟甲烷、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)、過氟乙烷、2,2-二氟丙烷(HFC-272fb)、1,1,1-三氟丙烷(HFC-263fb)、

- 1,1,1,2,3,3,3-六氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、及1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc))；具有1至5碳的脂族醇如甲醇、乙醇、n-丙醇、及異丙醇；含羰基化合物如丙酮、2-丁酮、及乙醛；含醚化合物如二甲基醚、二乙基醚、甲基乙基醚；羧酸酯化合物如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯；羧酸及化學發泡劑如偶氮二碳醯胺、偶氮二異丁腈、苯硫代-醯肼、4,4-氧基苯磺醯肼、p-甲苯磺醯肼、鋇偶氮二羧酸酯、N,N'-二甲基-N,N'-二亞硝基對苯二甲醯胺、三肼-三氮雜苯及碳酸氫鈉。
- 10 一期待之發泡劑組成物包括一50 wt%或更多之在聚苯乙烯中具有比HFC-134之較低溶解度的無氯HFC與50 wt%或更少之至少一附加的發泡劑的組合。例如，一期待之發泡劑組成物包含50 wt%或更多之HFC-134a與其餘部份為HFC-152a與水或HFC-32與水的組合。
- 15 其他例示之發泡劑組成物包括HFC-134a、二氧化碳及水的組合；HFC-134a、二氧化碳及乙醇的組合；及HFC-134a、異丁烷、二氧化碳與水的組合。

發泡劑組成物在可發泡混合物中所預期存在的濃度範圍為每百公克聚合物樹脂有0.08莫耳之發泡劑(mph)或更多，較佳為0.1 mph或更多，更佳為0.12 mph或更多及基本上為0.3 mph或更少，較佳為0.2 mph或更少，更佳為0.18 mph或更少。若發泡劑組成物存在的濃度低於0.08 mph，則結果聚合物泡沫體傾向具有一不預期的高密度。若發泡劑組成物存在的濃度高於0.3 mph，則泡沫體傾向遭受下列之

至少之一：氣孔；預發泡，增加開放胞體含量、泡沫體崩解及/或不良表皮品質。

此可發泡混合物除了熱塑性聚合物及發泡劑外可包括添加劑。適合的添加劑包括紅外線衰減劑(例如，所有形式之碳黑、石墨、二氧化鈦及金屬薄片)、黏土如天然吸收劑黏土(例如，高嶺土及蒙托泥(montmorillonite))及合成黏土；成核劑(例如，滑石及矽酸鎂)；阻燃劑(例如，溴化阻燃劑如六溴環十二烷及四溴雙酚A雙(2,3-二溴丙基)醚；磷阻燃劑如三苯基磷酸酯，及阻燃劑套組，其可包括協力劑(例如，二異丙烷基及聚丙烷基)；潤滑劑(例如，硬脂酸鈣及硬脂酸鋇)；著色劑及染料；及酸去除劑(例如，氧化鎂及焦磷酸四鈉)。附加的添加劑可佔高達可發泡混合物總重量之20 wt%。

製程包括任何包括連續擠壓製程及半連續式(累積擠壓)製程的方法。製程可經由具有一單一開口的模擠壓一板或擠壓多股，該多股合併成為一合股泡沫體板(亦即，股泡沫體製程)。

累積擠壓製程包括：(1)混合一熱塑性材料及一發泡劑組成物以形成一可發泡聚合物組成物；(2)擠壓該可發泡聚合物組成物至一維持於不使聚合物組成物發泡為泡沫體之溫度及壓力的保持區；該保持區具有一模界定一孔口向較低壓力區開啟及一可開啟閘門以關閉該模孔口，該較低壓力區可發泡聚合物組成物泡沫體；(3)週期地開啟閘門，同時實質同時藉由一可移動衝柱施用一機械壓力至可發泡聚

合物組成物，以將其由維持區經由模孔口射出至較低壓力區，及(4)允許射出的可發泡聚合物組成物膨脹以形成泡沫體。美國專利第4,323,528號揭露此一用於製造聚烯烴泡沫體的製程，該專利併入本案參考。

5 本發明之製程令人驚訝可製造高品質之泡沫體，其儘管具有一高濃度(大於熱塑性聚合物組成物重量之8 wt%)之在溫度介於100℃及200℃下於聚苯乙烯中具有比HFC-134為低之溶解度的無氯HFC，較佳地介於25℃及200℃。

10 基本上，在此濃度之低溶解度HFC預期為會造成開放胞體泡沫體(詳，C. Vachon 及 R. Gendron之“Foaming Polystyrene with Mixtures of Carbon Dioxide and HFC-134a”，CELLULAR POLYMER，22(2) 2003，75-87；此文併入本案參考)及甚至快速的膨脹出可發泡混合物而
15 產生氣孔。(詳見例如，WO 98/03581第12頁第22-27行；此文併入本案參考)。氣孔為多個胞體直徑大小的空隙且易於由目視觀察到。氣孔通常引起不預期的不規則泡沫體表面，因為發泡劑在發泡製程期間迅速由泡沫體表面噴出。但是，本發明之製程含天訝異地製造優質之泡沫體 – 亦
20 即，一密閉胞體之泡沫體，其有48 kg/m³之密度或更少且其預期為無氣孔及預期為具有良好表皮品質。此製程亦具有產生具有平均胞體大小為0.05毫米(mm)或更多之優質泡沫體的能力，平均胞體大小較佳為0.1 mm或更多，更佳為0.2 mm或更多。基本上，優質之泡沫體具有平均胞體大小為1

mm或更少。由本製程產生之令人訝異之泡沫體為本發明之泡沫體。

聚合物泡沫體

本發明之聚合物泡沫體包括一熱塑性聚合物組成物，
5 其內界定多數個胞體。此熱塑性聚合物組成物為如前述用於本發明之製程者。

此聚合物泡沫體具有至少一“主要表面”。一“主表面”具有一平面表面區域，其相等於泡沫體之任何表面的最高平面表面區域。基本上，一相對於主要表面的表面亦為一
10 主要表面。一“平面表面區域”對應於在一平面上—泡沫體表面突出的區域。

本發明之聚合物泡沫體為一密閉-胞體泡沫體，具有30百分比(%)或更少，較佳為20%或更少，更佳為10百分比或更少，最佳為5百分比或更少及可為0百分比之開放胞體含
15 量，依ASTM方法D6226-05。

本發明之聚合物泡沫體包含一或更多之無氯HFC，其在聚苯乙烯中具有少於HFC-134之溶解度且可具有一相等或少於HFC-134a溶解度。無氯HFC在聚苯乙烯中的溶解度如前述於介於100°C及200°C間之溫度，較佳介於25°C及200
20 °C間測定。無氯HFC的濃度為泡沫體總重量之8 wt%或更多，及可為9 wt%或更多，甚至為10 wt%或更多。基本上，泡沫體中的無氯HFC濃度為全部泡沫體重量之20 wt%或更少。在聚苯乙烯中具有入要之溶解度的適合無氯HFC已列示前述有關本發明製程中。用於本製程之較佳無氯HFC亦

較佳用於本發明之聚合物泡沫體。

本發明之聚合物泡沫體預期具有48 kg/m³或更少的密度，較佳為40 kg/m³或更少，更佳為35 kg/m³或更少，最佳為32 kg/m³或更少。此泡沫體可做為一熱絕緣體且較低密度
5 泡沫體通常比相似但較高密度之泡沫體具有較低熱傳導性。泡沫體亦期待具有一16 kg/m³密度或更大以確保在處理及使明時的機械完整性。泡沫體密度依ISO方法845-85測量。

本發明之聚合物泡沫體具有一低導熱性，其特適用於
10 做為熱絕緣材料。本發明泡沫體可呈現32 mW/m*K或更少之導熱值，較佳為31 mW/m*K或更少，甚至更佳為30 mW/m*K或更少。導熱性依方法EN 8301測量。

預期地，聚合物泡沫體具有良好的表皮性質。一泡沫體具有良好表皮品質，若以泡沫體之主表面為中心且延伸
15 80%泡沫體寬度的泡沫體任何主表面之任何200平方公分部份具有98%或更多為無缺陷，較佳地為99%或更多，更佳為以泡沫體之主表面為中心且延伸80%泡沫體寬度的泡沫體任何主表面之任何200平方公分部份具有100%或更多為無缺陷。一“缺陷”為在提供經由一聚合物泡沫體主表面接
20 近泡沫體的至少一胞體的聚合物中之不連續性。缺陷可由發泡模中直接顯見且通常具有不均一性、不規則形狀且明顯的在一通常具有均一特定形狀的發泡模後，其有意在泡沫體導入壓出的溝槽或裂縫。本發明之泡沫體亦預期為無氣孔。

聚合物泡沫體亦預期具有一平均胞體大小為0.05 mm或更多，較佳為0.1 mm或更多，更佳為0.2 mm或更多。基本上，聚合物泡沫體具有一平均胞體大小為1 mm或更少。依ASTM方法D-3756測量平均胞體大小。

- 5 此聚合物泡沫體可包含添加劑。適合的添加劑包括紅外線衰減劑(例如，所有型式之碳黑、石墨、二氧化鈦及金屬薄片)，黏土如天然吸收劑黏土(例如，高嶺土及蒙托泥)及合成黏土(例如，氟雲母)；成核劑(例如，滑石及矽酸鎂)；阻燃劑(例如，溴化阻燃劑如六溴環十二烷及四溴雙酚A雙
- 10 (2,3-二溴丙基)醚；磷阻燃劑如三苯基磷酸酯，及阻燃劑套組，其可包括協力劑(例如，二異丙烷基及聚丙烷基)；潤滑劑(例如，硬脂酸鈣及硬脂酸鋇)；著色劑及染料；及酸去除劑(例如，氧化鎂及焦磷酸四鈉)。附加的添加劑可佔高達可發泡混合物總重量之20 wt%。

15 使用

- 本發明之泡沫體特別適用於做為熱絕緣材料。在此方面，使用本發明泡沫體之一方法為將本聚合物泡沫體置於二區域間，其中二區域之一與另一者經歷不同溫度，故聚合物泡沫體可在二區域間做為一熱絕緣體。例如，一使用
- 20 方法為將本發明之泡沫體置於房子的內側及外側間。在此一實施例中，泡沫體將房子內側絕緣於房子外側發生的溫度變化。

本發明之泡沫體可有利地提供高熱絕緣值以及對大氣的低風險性，二者至少部份係因為無氯HFC的存在。

實施例

下列實施例為用以進一步說明本發明之特定實施例。

HFC-134a在聚苯乙烯中於25°C -200°C溫度範圍內在壓力介於1及100巴下具有一比1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)較
5 低的溶解度(詳，例如，WO98/03581第9頁第35行至第14頁第12行；併入本案參考)。

實施例1-3及比較實施例A-B

製備實施例(Ex)1、2及3使用之熱塑性聚合物組成物由Mw為118,000之SAN及濃度為SAN重量之15 wt%的AN組
10 成。將SAN在一約200°C的混合溫度餵入擠壓機中以形成一熔融物。在熔融物中混合入1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)以形成可發泡混合物。HFC-134a濃度及混合壓力說明於表2。冷卻可發泡混合物至發泡溫度為約135°C。由一開縫模以每
15 小時5磅(2.27 kg)的速率及1/16-1/8英吋(1.6-3.2毫米)隙間隔排出可發泡混合物至大氣壓力並允許膨脹成。表2說明實施例1-3之物理性質。

依表2所示的參數值以相似於實施例1-3的方式製備比較實施例(Comp Ex)A及B，除了使用由具Mw為170,000且Mw/Mn為2.22之聚苯乙烯組成的熱塑性聚合物組成物。表2
20 亦說明比較實施例A及B的物理性質。

表 2.

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Comp Ex A	Comp Ex B
HFC-134a濃度 (熱塑性聚合物組成物之wt%)	8	10	12	8	10
混合壓力 (巴)	272	190	152	250	188
泡沫體密度 (kg/m ³ ，依ISO方法 845-85)	59.2	40.2	37.9	62.1	56.5
開放胞體含量 (%，依ASTM D6226-05)	4.1	6.3	5.0	36.9	65.1
平均胞體大小 (mm，依ASTM方法D-3756)	0.41	0.10	0.03	0.03	0.02

實施例1-3皆說明本發明之擠壓聚合物泡沫體及製備
 本發明之擠壓聚合物泡沫體的製程，其中100 wt%之熱塑性
 5 聚合物組成物為SAN。每一實施例具有少於10 wt%之開放
 胞體含量且包含至少8 wt%之在聚苯乙烯中於溫度範圍為
 25-200°C及壓力介於1至100巴下具有少於HFC-134溶解度
 之溶解度的HFC。實施例1-3皆具有良良好表皮品質(亦即，
 以泡沫體之主表面為中心且延伸80%泡沫體寬度的泡沫體
 10 任何主表面之任何200平方公分部份具有98%或更多為無
 缺陷)。每一實施例1-3亦無氣孔。

相反地，Comp Exs A及B說明當熱塑性聚合物組成物
 由聚苯乙烯組成且剩餘條件為相似於實施例1-3時，造成開
 放胞體泡沫體(大於30%開放-胞體含量)。尤其，比較Ex 1
 15 與Comp Ex A及Ex 2與Comp Ex B。

實施例4-6

製備實施例4-6使用之熱塑性聚合物組成物由Mw為介
 於118,000及131,000間之SAN及濃度為SAN重量之15 wt%

- 的AN組成熱塑性聚合物組成物。將SAN在一約200°C的混合溫度餵入擠壓機中以形成一熔融物。在熔融物中加入下列添加劑：0.15 wt%硬脂酸鋇、0.28 wt%之直鏈低密度聚乙烯及0.85 wt%之六環十二烷；wt%係基於SAN重量。接著，
- 5 在熔融物中在混合溫度及壓力(詳表3)下混合入發泡劑組成物，發泡劑組成物由選自HFC-134a、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、二氧化碳、及水之發泡劑。冷卻可發泡混合物至發泡溫度為約135°C。如實施例1-3，將可發泡混合物由一開縫模排出至大氣壓力。可發泡混合物膨脹為實施
- 10 例4-6之泡沫體。表3說明實施例4-6之物理性質。

表3.

	Ex 4	Ex 5	Ex 6
HFC-134a (發泡劑Wt%/泡沫體Wt%)	79/8	84/9	70/8
HFC-365mfc (發泡劑Wt%/泡沫體Wt%)	0/0	0/0	17/2
二氧化碳 (發泡劑Wt%/泡沫體Wt%)	11/1.1	7/0.75	4/0.5
水 (發泡劑Wt%/泡沫體Wt%)	10/1	9/1	9/1
混合壓力 (巴)	134	137	132
泡沫體密度 (kg/m ³ ，依ISO方法 845-85)	30.1	30.5	31.7
開放胞體含量 (%，依ASTM D6226-05)	0	0	0
90天後之導熱性 (mW/m*K，依方法EN 8301)	27.7	26.9	27.3
平均胞體大小 (mm，依ASTM方法D-3756)	0.32	0.31	0.34

實施例4-6說明本發明製程及泡沫體，其利一發泡劑及一無氯HFC的組合，該無氯HFC在聚苯乙烯中於25-200°C之溫度範圍且在平衡壓力下及1至100巴的壓力範圍內之溶解度為小於HFC-134的溶解度。實施例 4-6皆具有良好表皮品質(亦即，以泡沫體之主表面為中心且延伸80%泡沫體寬度的泡沫體任何主表面之任何200平方公分部份具有98%或更多為無缺陷)。實施例4-6亦無氣孔。

【圖式簡單說明】

(無)

10 【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明揭露藉由使用發泡劑組成物的擠壓製程製備一密閉-胞體烯基芳香族聚合物泡沫體，其包含至少30重量百分比之無氯氫氟碳化物發泡劑，故該泡沫體具有 48 kg/m^3 或更少之密度，包含總聚合物重量之至少50重量百分比的苯乙烯-丙烯腈共聚物及至少8重量百分比之在聚苯乙烯中具有比1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)為較低溶解度之無氯氫氟碳化物發泡劑。

六、英文發明摘要：

Prepare a closed-cell alkenyl aromatic polymer foam by an extrusion process using a blowing agent composition that contains at least 30 weight-percent of the chlorine-free hydrofluorocarbon blowing agent such that the foam has a density of 48 kilograms per cubic meter or less, contains more than 50 weight-percent styrene-acrylonitrile copolymer based on total polymer weight and at least eight weight-percent of a chlorine-free hydrofluorocarbon blowing agent that has a lower solubility in polystyrene than 1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134).

十、申請專利範圍：

1. 一種製備擠壓聚合物泡沫體的方法，其包含步驟步驟：

(a) 在一混合溫度及混合壓力製備熱塑性聚合物組成物及發泡劑的可發泡混合物；

5 (b) 冷卻可發泡混合物至一發泡溫度；及

(c) 曝露可發泡混合物至一比混合壓力低的壓力環境並使可發泡混合物膨脹為聚合物泡沫體；

其中，其中，大於50 wt%之熱塑性聚合物組成物為一或一以上之苯乙烯-丙烯腈共聚物，且其中一或一
10 以之無氯氫氟碳化物(HFC)發泡劑的存在量濃度為大於總發泡劑重量的30重量百分比及熱塑性聚合物組成物重量之至少8重量百分比；至少一無氯HFC發泡劑之每一者在溫度範圍為100°C -200°C間於介於1及100巴的壓力具有在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之
15 Flory-Huggins等式測定之。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少95 wt%之熱塑性聚合物組成物為選自苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)及聚苯乙烯組成的組群中。

20 3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少95重量百分比之熱塑性聚合物組成物為一或一以上之苯乙烯-丙烯腈共聚物。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該熱塑性聚合物組成物包含基於熱塑性聚合物組成物重量之1重量百分比

或更多及35重量百分比或少之共聚合丙烯腈。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該無氯HFC為1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該發泡劑組成物之組成為50重量百分比或更多之無氯HFC及高至50重量百分比之共發泡劑，共發泡劑為選自二氧化碳、水、具有1至7碳原子之烴類、具有2至5碳原子之醇、具有2至4碳原子之醚及酮組成的組群。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該發泡劑組成物由一或一以上之無氯HFC組成。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物泡沫體具有一依ASTM方法D6226-05之少於30百分比之開放胞體含量且具有依ISO 方法845-85之48 kg/cm³或更少的密度。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該聚合物泡沫體依ASTM方法D-3756具有一平均胞體大小為0.1毫米或更多。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該無氯HFC在溫度範圍為100°C -200°C 間於介於1及100巴的壓力下在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。
11. 一種擠壓聚合物泡沫體，其包含界定多數個胞體於其內之熱塑性聚合物組成物，其特徵在於：

(a) 大於50重量百分比之熱塑性聚合物組成物為一

苯乙烯-丙烯腈共聚合物；

(b) 具有一依ASTM方法D6226-05之少於30百分比之開放胞體含量；

5 (c) 依ISO方法845-85為具有48 kg/cm³或更少的密度；及

(d) 包含總泡沫體重量之至少8重量百分比的一或更多之無氯氫氟碳化物(HFC)，其每一者在溫度範圍為100°C -200°C 間於介於1及100巴的壓力下在聚苯乙烯中具有小於1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)溶解度之溶解度，
10 其係由在聚合物溶液中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。

12. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該泡沫體具有至少一主表面且進一步特徵在於以泡沫體之主表面為中心且延伸80%泡沫體寬度的泡沫體任何主
15 表面之任何200平方公分部份具有98%或更多為無缺陷。

13. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該泡沫體依ISO方法845-85具有16 kg/cm³或更多與48 kg/cm³或更少之密度。

20 14. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中至少95重量百分比之熱塑性聚合物組成物為選自苯乙烯-丙烯腈共聚合物及聚苯乙烯組成的組群中。

15. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中至少95重量百分比之熱塑性聚合物組成物為至少一苯乙烯-

丙烯腈共聚合物。

16. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該熱
塑性聚合物組成物包含熱塑性聚合物組成物重量之1重
量百分比或更多及35重量百分比或更少的共聚合丙烯
腈。

17. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該至
少一無氯HFC發泡劑之每一者在溫度範圍為100°C -200
°C間於介於1及100巴的壓力下在聚苯乙烯中具有小於
1,1,2,2-四氟乙烷溶解度之溶解度，其係由在聚合物溶液
中相平衡之Flory-Huggins等式測定之。

18. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該至
少一無氯HFC為1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)。

19. 如申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體，其中該泡
沫體依ASTM方法D-3756具有0.1毫米或更多之平均胞
體大小。

20. 一種使用申請專利範圍第11項之擠壓聚合物泡沫體的
方法，其包含下列步驟：將聚合物泡沫體置於二區域
間，其中二區域之一與另一者經歷不同溫度，故該聚合
物泡沫體可在二區域間做為一熱絕緣體。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)