



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102573818 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201080046251. 3

(22) 申请日 2010. 09. 23

(30) 优先权数据

61/245, 743 2009. 09. 25 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/049945 2010. 09. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/038081 EN 2011. 03. 31

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 B·L·范霍恩 W·E·雅卡波尼斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

A61K 9/70(2006. 01)

C12N 11/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101370843 A, 2009. 02. 18,

CN 101370843 A, 2009. 02. 18,

US 2007/0100011 A1, 2007. 05. 03,

CN 1810877 A, 2006. 08. 02,

CN 1810877 A, 2006. 08. 02,

US 2007/0100011 A1, 2007. 05. 03,

CN 101370843 A, 2009. 02. 18,

US 2007/0100011 A1, 2007. 05. 03,

CN 1810877 A, 2006. 08. 02,

审查员 李林

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

具有改进的尺寸稳定性的生物可降解泡沫

(57) 摘要

本发明提供了一种发泡剂组合物以及其制造方法,包括将二氧化碳与一种助发泡剂或发泡剂进行混合,该助发泡剂或发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类、烷基酯类、水、以及它们的混合物。还提供了一种使用该发泡剂组合物制造低密度泡沫的方法,以及由一种可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物以及该发泡剂组合物形成的一种生物可降解的或生物可再生的泡沫。

1. 一种由可发泡的生物可降解的或生物可再生的树脂组合物以及发泡剂组合物形成的、生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中,所述可发泡的生物可降解的或生物可再生的树脂组合物选自聚丙交酯、聚(乳酸-共-乙醇酸)、聚己酸内酯、淀粉、聚乙烯醇、乙烯乙烯醇共聚物、聚羟基烷酸酯、它们的共聚物以及混合物;所述发泡剂组合物包括:

二氧化碳;以及

一种助发泡剂,该助发泡剂选自下组,该组由以下各项组成:氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类、烷基酯类、水、以及它们的混合物;

其中,所述生物可降解的或生物可再生的泡沫具有 $25-49\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小的密度,并且该生物可降解的或生物可再生的泡沫在老化之后具有相对于初始泡沫密度小于10%的百分比密度变化;以及

所述生物可降解的或生物可再生的泡沫通过以下方法形成:

(1)将所述发泡剂组合物与所述可发泡的生物可降解的或生物可再生的树脂组合物进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物;和

(2)引起该可膨胀的树脂组合物发泡,

其中该二氧化碳存在的量值是小于该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物的15wt%,

其中该助发泡剂存在的量值是小于可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物的9wt%。

2. 根据权利要求1所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物是聚乳酸。

3. 根据权利要求1所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该生物可降解的或生物可再生的泡沫具有 $32\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小的密度。

4. 根据权利要求1所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该生物可降解的或生物可再生的泡沫在老化之后具有相对于初始泡沫密度小于5%的百分比密度变化。

5. 根据权利要求1所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物中没有加入或不存在用于保持该生物可降解的或生物可再生的泡沫的尺寸稳定性的另外的添加剂。

6. 根据权利要求1所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物包括至少一种添加剂,该添加剂是选自下组,该组由以下各项组成:成核剂类、泡孔控制剂类、粘度调节剂类、熔体强度改进剂类、润滑剂类、染料类、颜料类、填充剂类、抗氧化剂类、挤出助剂类、稳定剂类、抗静电剂类、阻燃剂类、IR衰减剂类、另外的聚合物类、热绝缘添加剂类、以及它们的混合物。

7. 根据权利要求6所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该生物可降解的或生物可再生的树脂与另外的聚合物的重量比是至少1:1。

8. 根据权利要求6所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该生物可降解的或生物可再生的树脂与另外的聚合物的重量比是至少3:1。

9. 根据权利要求6所述的生物可降解的或生物可再生的泡沫,其中该生物可降解的或生物可再生的树脂与另外的聚合物的重量比是至少9:1。

10. 一种使用发泡剂组合物制造低密度生物可降解的或生物可再生的泡沫的方法, 该方法包括:

将一种发泡剂与一种生物可降解的或生物可再生的可发泡的树脂进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物, 其中, 所述生物可降解的或生物可再生的可发泡的树脂选自聚丙烯交酯、聚(乳酸-共-乙醇酸)、聚己酸内酯、淀粉、聚乙烯醇、乙烯乙醇共聚物、聚羟基烷酸酯、它们的共聚物以及混合物; 该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂, 该助发泡剂是选自下组, 该组由以下各项组成: 氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类、烷基酯类、水、以及它们的混合物; 并且

引起该可膨胀的树脂组合物发泡;

其中, 所述低密度生物可降解的或生物可再生的泡沫具有 $25-49\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小的密度, 并且该生物可降解的或生物可再生的泡沫在老化之后具有相对于初始泡沫密度小于10%的百分比密度变化,

其中该二氧化碳存在的量值是小于该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物的15wt%,

其中该助发泡剂存在的量值是小于可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物的9wt%。

11. 一种使用根据权利要求10所述的发泡剂制造低密度泡沫的方法, 其中将二氧化碳作为一种物理二氧化碳源或一种化学二氧化碳源引入。

具有改进的尺寸稳定性的生物可降解泡沫

发明领域

[0001] 本发明涉及配制品、制造方法以及将发泡剂用于低密度泡沫的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 二氧化碳(CO₂)被用作一种常用的发泡剂用于生产发泡的热塑性塑料或聚合物泡沫。具体地,二氧化碳由于其惰性的性质以及低的全球变暖潜力(GWP)而被认为是一种环境可接受的发泡剂。然而对于二氧化碳和其他常用的发泡剂存在限制,特别是在生产低密度泡沫中。低密度泡沫经常受到不可接受的生产后坍塌的影响。换言之,泡沫的结构,例如封闭的泡孔失效并且泡沫的体积被减小。这是部分地归于二氧化碳或其他发泡剂快速地扩散到该发泡的产物之外。因此,二氧化碳和其他常用的发泡剂经常受限于对具有足够机械强度的高密度泡沫进行发泡,以便最小化或防止泡沫的坍塌。作为替代方案,使用了多种添加剂、或者要求对该聚合物结构进行改性,以便保持或改善低密度泡沫的尺寸稳定性。

[0004] 发明概述

[0005] 已经显示出,本发明的组合物产生了具有改进的尺寸稳定性的低密度泡沫,而不要求对该聚合物进行任何改性或向其中加入添加剂。本发明的多个方面包括此种组合物,制造这些组合物的方法、以及使用发泡剂的方法。

[0006] 根据本发明的一个实施方案,一种发泡剂组合物包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烯烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。

[0007] 根据本发明的另一个实施方案,一种生物可降解的或生物可再生的泡沫是由一种可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物以及一种发泡剂组合物形成的,该发泡剂组合物包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烯烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。

[0008] 根据本发明的另一个实施方案,一种制造发泡剂组合物的方法包括将二氧化碳以及一种助发泡剂进行混合,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烯烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。

[0009] 根据本发明的另一个实施方案,一种使用发泡剂组合物制造低密度泡沫的方法包括(a)将一种发泡剂与一种可发泡的树脂进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物,其中该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烯烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物;并且(b)引发该可膨胀的树脂组合物发泡。

[0010] 根据本发明的另一个实施方案,一种使用发泡剂组合物制造泡沫组合物的方法包

括(a)将一种发泡剂与一种可发泡的树脂进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物,其中该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物;(b)将该可膨胀的树脂组合物冷却;并且(c)将该可膨胀的树脂组合物挤出。

[0011] 附图简要说明

[0012] 图1是对于具有小于3.5pcf的初始密度的泡沫而言初始泡沫密度对老化48小时的泡沫密度的曲线图。

[0013] 发明详细说明

[0014] 本发明的多个方面包括发泡剂组合物、制造这些组合物的方法、以及使用发泡剂来制造低密度、尺寸稳定的泡沫的方法。

[0015] 如在此使用的,“发泡剂”应理解为包括物理的(例如溶解的气态试剂)或化学的发泡剂(例如通过分解产生的气体)。总体上将一种发泡剂在例如挤出机中并且在适当的条件下加入到一种熔融聚合物中,以引起发泡从而生产一种发泡的热塑性塑料。该发泡剂使该树脂膨胀并且形成了多个泡孔(例如开放的或封闭的孔)。当树脂硬化或固化时形成了一种泡沫,其中该发泡剂陷入到该泡孔中亦或环境空气代替了这些泡孔中的发泡剂。在此讨论的发泡剂优选地是环境上可接受的发泡剂(例如,它们总体上是环境安全的),如本领域的普通技术人员将会辨别的。

[0016] 如在此使用的,“泡沫”被理解为包括热塑性聚合物泡沫、发泡的热塑性塑料、发泡的树脂以及聚合物泡沫,它们可以互换使用。在此讨论的“一种泡沫”或“多种泡沫”总体上是所获得的产品。该泡沫可以具有开放的、部分开放的或封闭的结构,如本领域普通技术人员熟知的;优选地该泡沫可以具有部分开放的或封闭的泡孔结构,并且更优选地该泡沫具有封闭的泡孔结构。这些泡沫被认为是“生物可降解的和/或生物可再生的热塑性塑料”,因为它们会随着时间化学地分解或者是由一种可再生的来源产生的。

[0017] 如在此使用的,术语“尺寸上稳定的”和“尺寸稳定”互换地使用以解释最终形式的泡沫产品的状态。一种尺寸上稳定的泡沫将不会经受泡沫结构的生产后坍塌或“粉碎”(例如,在泡沫生产出来之后)或者将会仅受到最小程度的影响。生产后坍塌可以在该泡沫生产后的任何时期发生(例如在固化过程中或稍后的某个时期)。优选地,一种尺寸上稳定的泡沫将具有老化之后相对于初始的泡沫体积(或密度)小于约50%的体积(密度)百分比变化,更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积(或密度)小于约20%的体积(或密度)百分比变化,甚至更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积(或密度)小于约10%的体积(或密度)百分比变化,甚至更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积(或密度)小于约5%的体积(或密度)百分比变化,并且甚至更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积(或密度)小于约2%的体积(或密度)百分比变化。表现出体积减小的泡沫将表现出对应的密度增加。

[0018] 如在此使用的,“密度”应理解为是指一种材料的每单位体积的质量。在此讨论的“低密度”泡沫总体上具有小于或等于约50kg/m³的密度,优选地小于或等于约32kg/m³,更优选地小于或等于约25kg/m³。“高密度”的泡沫应理解为包括更高密度的泡沫。

[0019] 如在此使用的,除非另外说明,该发泡剂或泡沫组合物的成分或组分的值是以该组合物中每一成分的重量百分比或按重量计的%表示的。在此提供的值包括向上直至给出

的端点并且包括这些给出的端点。

[0020] 根据本发明的一个方面,一种发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。

[0021] 该发泡剂包括二氧化碳。二氧化碳能以液态或气态形式(例如,一种物理发泡剂)引入或者可以在原位生产同时产生泡沫(例如一种化学发泡剂)。例如,该二氧化碳可以通过另一种组分在该发泡的热塑性塑料的生产过程中分解而形成。例如,可以将一种碳酸盐组合物或多聚碳酸加入该可发泡的树脂中并且在挤出过程中加热时产生二氧化碳。尽管二氧化碳是一种常见的发泡剂,它经常作为一种单一的发泡剂使用。已经发现了,在生产低密度泡沫中使用二氧化碳作为一种单独的发泡剂经常导致生产后坍塌问题。出人意料地,当该二氧化碳与其他选择的助发泡剂结合时,这种生产后坍塌问题被最小化或消除。

[0022] 因此,这种发泡剂组合物除了二氧化碳外还包括一种助发泡剂。这种助发泡剂可以是一种低释放率的助发泡剂。这种助发泡剂可以选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、和氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。

[0023] 如在此使用的,“卤化的发泡剂”包括含一个卤元素(元素周期表第17族)的发泡剂。“氢氟烃”和“HFC”是可互换的术语,是指一种含氢、碳和氟的有机化合物。该化合物实质上不含除氟之外的卤素。“氢氯氟烃”和“HCFC”是可互换的术语,是指一种含氢、碳、氯和氟的有机化合物。“氢氟醚”和“HFE”是可互换的术语,是指一种含氢、氟以及一个或多个醚基团的有机化合物。“氢氟烯烃”和“HFO”是可互换的术语,是指一种含氢、氟以及一个或多个碳碳双键的有机化合物。“氢氯氟烯烃”和“HCFO”是可互换的术语,是指一种含氢、氯、氟以及一个或多个碳碳双键的有机化合物。“氢溴氟烯烃”和“HBFO”是可互换的术语,是指一种含氢、溴、氟以及一个或多个碳碳双键的有机化合物。“氢氟酮”和“HFK”是可互换的术语,是指一种含氢、氟以及一个或多个酮基团的有机化合物。“氢氯烯烃”和“HCO”是可互换的术语,是指一种含氢、氯以及一个或多个碳碳双键的有机化合物。“氟碘烃”和“FIC”是可互换的术语,是指一种含氟和碘的有机化合物。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,这些氢氟烃(HFC)可以包括HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)、HFC-134(1,1,2,2-四氟乙烷)、HFC-125(五氟乙烷)、HFC-152a(1,1-二氟乙烷)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷)、HFC-143(1,1,2-三氟乙烷)、HFC-227ea(1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷)、HFC-245fa(1,1,2,2,3-五氟丙烷)、HFC-245ca(1,1,2,2,3-五氟丙烷)、HFC-236fa(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷)、HFC-365mfc(1,1,1,3,3-五氟丁烷)、HFC-4310mee(1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷),以及它们的混合物。在一个优选实施方案中,该HFC是一个C₂至C₆含氟烷,优选C₂至C₃含氟烷。这种含氟烷可以是直链碳链,例如氟化的乙烷或氟化的丙烷,或者可以是环状的烷,例如氟化的丙烷。在一个优选实施方案中,该HFC是HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷),它是不可燃的。在另一个优选实施方案中,该HFC是HFC-152a(1,1-二氟乙烷),它是可燃的并且具有小于150的GWP。

[0025] 氢氟烯烃(HFO)可以包括C₂-C₆HFO,优选C₃-C₄HFO。具体地,氢氟烯烃(HFO)包括HFO-1234yf(2,3,3,3-四氟丙烯)、HFO-1234ze(E-和/或Z-1,3,3,3-四氟丙烯)、HFO-1243zf

(3,3,3-三氟丙烯)、HF0-1225ye(E-和/或Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯)、HF0-1336mzz(E-和/或Z-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯),以及它们的混合物。在一个优选实施方案中,该HF0是HF0-1234yf(2,3,3,3-四氟丙烯)、HF0-1243zf(3,3,3-三氟丙烯)或HF0-1234ze(E-1,3,3,3-四氟丙烯)。

[0026] 氢氯氟烯烃(HCFO)可以包括C₃-C₆HCFO,优选地C₃-C₄HCFO,更优选地氟氯丙烯和二氯氟丙烯并且甚至更优选地一氯三氟丙烯。在本发明的一个实施方案中,该HCFO的氯原子被附接到一个不饱和的碳上。具体地,氢氯氟烯烃(HCFO)可以包括HCFO-1233zd(E-和/或Z-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)、HCFO-1233xf(2-氯-3,3,3-三氟丙烯)。在一个优选实施方案中,HCFO是HCFO-1233zd(E-和/或Z-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)、更优选地反式-HCFO-1233zd(E-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)。

[0027] 氢氟醚(HFE)可以包括HFE-125(五氟二甲醚)、HFE-134(1,1,1',1'-四氟二甲醚)、HFE-143a(1,1,1-三氟乙烷)、HFE-152a(二氟甲基甲醚)、HFE-245fe2(1,1,2,2-四氟乙基甲醚)、HFE-356mff2(双(2,2,2-三氟乙基)醚)、HFE-7200(C₄F₉OCH₂H₅)、HFE-7100(C₄F₉OCH₃)、和HFE-356mec(1,1,1,2,3,3,3-六氟-3-甲氧基丙烷)。

[0028] 在一个优选实施方案中,该氢氯烯烃包括例如反式-1,2-二氯乙烯。这些烷基酯包括例如烷基甲酸酯。优选的烷基甲酸酯包括例如甲酸乙酯以及甲酸甲酯,更优选甲酸甲酯。一种优选的氟碘烃包括例如三氟碘甲烷。

[0029] 在一个实施方案中,这种助发泡剂可以选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟酮类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、溴化的氢氟烯烃类(还被称为氢溴氟烯烃类),以及它们的混合物。在一个示例性实施方案中,环境上可接受的助发泡剂是氢氟烯烃、氢氯氟烯烃、以及它们的混合物。

[0030] 在一个示例性实施方案中,该助发泡剂选自下组,该组由以下各项组成:1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式-HF0-1234ze)、反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(反式-HCFO-1233zd)、以及它们的混合物。在一个优选实施方案中,该助发泡剂是1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)。在另一个优选实施方案中,该助发泡剂是3,3,3-三氟乙烷(HF0-1243zf)。在另一个优选实施方案中,该助发泡剂是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0031] 特别适当的助发泡剂具有低的全球变暖潜力(GWP)。例如,已知氢氟烯烃一般表现出低GWP。因此,希望的是选择一种具有小于150、优选地小于50、或更优选地小于20的GWP的助发泡剂。具体地,3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(反式-HF0-1234ze),以及它们的混合物有利地具有低GWP值。此外所考虑到的是,一种助发泡剂是不含VOC(即不含挥发性有机化合物)或具有最小的VOC释放。

[0032] 在一个示例性实施方案中,该助发泡剂具有在大气压下小于30°C、更优选地小于14°C的沸点。具体地,该助发泡剂是1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),它具有-26.3°C(-15.34°F)的沸点。具体地,该助发泡剂是3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf),它具有约-22°C(-7.6°F)的沸点。具体地,该助发泡剂是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf),它具有约-28.5°C(-19.3°F)的沸点。具体地,该助发泡剂是反式-2,3,3,3-四氟丙烯(E-HF0-1234ze),它具有约-16°C(-3.2°F)的沸点。不必包括一种具有更高沸点的助发泡剂即可获得产生具有所希望的尺寸稳定性的该发泡剂组合物。

[0033] 如在此描述的,二氧化碳与助发泡剂的具体选择允许生产一种尺寸上稳定的低密度的泡沫产品。由已知的发泡剂或典型的发泡剂组合制造的低密度泡沫已经表现出具有较差的尺寸稳定性,因为这些泡沫的体积随着时间减小(即,泡沫坍塌)。例如,将单独的二氧化碳的发泡剂含量向上提高8wt%允许生产初始更低密度但是尺寸上不稳定的泡沫,从而表明了老化过程中显著的泡沫坍塌。为了使用通常的发泡剂生产低密度的泡沫,将一种添加剂与该聚合物结合或对成形或固化过程中聚合物的结构进行改变,以稳定所产生的泡沫结构。已知的加入到聚合物泡沫中以改善尺寸稳定性的典型添加剂包括碳纳米颗粒、纳米粘土、纳米石墨、玻璃纤维、等等。然而,已经发现,在此描述的发泡剂的具体选择造成了生产具有高尺寸稳定性的低密度泡沫的能力,而无需对该聚合物结构本身进行任何改变或添加。这些低密度泡沫可以按新颖的组合使用已知的发泡剂而生产,但是出人意料地导致了不会随时间经受生产后坍塌的、高度稳定的泡沫。

[0034] 具体地,这些尺寸上高度稳定的泡沫可以使用一种发泡剂组合物生产,该组合物具有二氧化碳对助发泡剂从约0.1:1至1:0.01,优选地0.5:1至1:0.1,并且更优选地0.6:1至1:0.1范围内的二氧化碳对助发泡剂的重量比。发泡剂的适当量值可以相对于所使用的树脂组合物的量值确定。在本发明的一个实施方案中,二氧化碳存在的量值是小于可发泡的树脂组合物的约15wt%。在另一个实施方案中,该助发泡剂存在的量值是小于可发泡的树脂组合物的约15wt%。在另一个实施方案中,该助发泡剂存在的量值是小于可发泡的树脂组合物的约9wt%。在一个优选实施方案中,二氧化碳存在的量值是约3wt%-15wt%、优选地4wt%-12wt%、最优选地约5wt%-10wt%,并且该助发泡剂存在的量值是约1wt%-5wt%、更优选地约2wt%-3wt%。具体地,二氧化碳存在的量值可以是约3wt%-8wt%并且助发泡剂存在的量值可以是约1.5wt%-5wt%。在另一个实施方案中,发泡剂存在的总量是小于约15wt%。在另一个实施方案中,发泡剂存在的总量是在约5wt%与15wt%之间。

[0035] 在一个实施方案中,一种生物可降解的或生物可再生的泡沫是由一种可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物以及一种发泡剂形成的,该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。这种树脂和泡沫被认为是“生物可降解的和/或生物可再生的”,因为它们会随着时间化学地分解或者是由一种可再生的来源产生的。这种生物可降解的和/或生物可再生的树脂可以在一种混合物中使用,或者与另外的、不被认为是生物可再生的或生物可降解的聚合物一起共混。这些另外的聚合物包括例如聚亚烷基芳族聚合物,例如聚苯乙烯以及苯乙烯-丙烯腈,聚烯烃类,例如聚乙烯和聚丙烯,丙烯酸类,例如聚甲基丙烯酸甲酯以及聚丙烯酸丁酯,以及它们的共聚物和混合物。本发明的树脂优选地包括生物可降解的/生物可再生的树脂以及另外的聚合物,生物可降解的/生物可再生的树脂比另外的聚合物的重量比是约1:1或更大,更优选地生物可降解的/生物可再生的树脂比另外的聚合物的重量比是3:1或更大,并且甚至更优选地生物可降解的/生物可再生的树脂比另外的聚合物的重量比是9:1或更大。

[0036] 已经发现了某些热塑性塑料在该泡沫的结构坍塌方面表现不同。例如,聚苯乙烯并没有表现出与聚乳酸相同程度的坍塌。不希望限制于一种具体的理论,不同类的热塑性塑料之间的一种差异可以部分地归于可以加入到该树脂组合物中的发泡剂的量值以及发

泡剂从该泡沫扩散的快慢。例如,据信二氧化碳在聚苯乙烯中的溶解度和扩散率比聚乳酸的更低。不希望受理论的限制,据信二氧化碳从泡沫中扩散出来比空气扩散到泡沫中更快,从而导致泡沫结构的坍塌。因此,本发明的实施方案特别适合于与较极性的热塑性塑料例如聚酯(包括聚乳酸)一起使用。在本发明的实施方案中,聚乳酸由于其生物可降解和/或生物可再生的性质也是特别有意义的。聚乳酸或聚丙交酯(PLA)是一种衍生自可再生来源(例如玉米、淀粉或甘蔗)的、生物可降解的热塑性脂肪族聚酯。

[0037] 因此,适合与在此描述的发泡剂组合物结合使用的、生物可降解/生物可再生的塑料可以包括但不限于:聚丙交酯类、特别是聚乳酸(PLA);聚(乳酸-共-乙醇酸);聚己酸内酯;淀粉,特别是具有大于70%的淀粉酶含量的淀粉;聚乙烯醇;乙烯乙醇共聚物;聚羟基烷酸酯;它们的共聚物、以及混合物。

[0038] 在本发明的一个实施方案中,该生物可降解的或生物可再生的树脂组合物是选自下组,该组由以下各项组成:聚丙交酯、聚(乳酸-共-乙醇酸)、聚己酸内酯、淀粉、聚乙烯醇、乙烯乙醇共聚物、聚羟基烷酸酯、它们的共聚物、以及其混合物。在一个示例性实施方案中,该聚合物树脂是聚乳酸或一种挤出改性的聚乳酸。

[0039] 如在此使用的,术语“聚乳酸”可以指一种包括至少50mol%乳酸单体组分单元的聚合物或共聚物。聚乳酸树脂的例子包括但不限于(a)乳酸均聚物,(b)乳酸与除乳酸之外的一种或多种脂肪族羟基羧酸的共聚物,(c)乳酸与脂肪族多羟基醇和脂肪族多元羧酸的共聚物,(d)乳酸与脂肪族多元羧酸的共聚物,(e)乳酸与脂肪族多羟基醇的共聚物以及(f)以上(a)-(e)中两种或更多种的混合物。

[0040] 乳酸的例子可以包括L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、其环状二聚物(例如,L-丙交酯、D-丙交酯或DL-丙交酯)以及它们的混合物。共聚物(b)中除乳酸之外的羟基羧酸的例子包括但不限于乙醇酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸以及羟基庚酸。在以上共聚物(c)或(e)中有用的脂肪族多元醇单体的例子包括但不限于:乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、癸二醇、甘油、三羟甲基丙烷以及季戊四醇。在以上共聚物(c)或(d)中有用的脂肪族多元羧酸单体的例子包括但不限于:琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二碳二羧酸、琥珀酸酐、己二酸酐、苯均三甲酸、丙三羧酸、均苯四甲酸和均苯四甲酸酐。

[0041] 该生物可降解的或生物可再生的泡沫是低密度的泡沫。在本发明的一个实施方案中,该生物可降解的或生物可再生的泡沫具有小于约50kg/m³的密度。在另一个实施方案中,该生物可降解的或生物可再生的泡沫具有小于约32kg/m³的密度。在一个示例性实施方案中,该生物可降解的或生物可再生的泡沫具有小于约25kg/m³的密度。

[0042] 在此描述的二氧化碳与助发泡剂的选择允许生产一种尺寸上稳定的低密度的泡沫产品。这些低密度泡沫可以按新颖的组合使用已知的发泡剂来生产,这导致了不会随时间经受生产后坍塌的、高度稳定的泡沫。这些泡沫的尺寸稳定性可以通过在一个给定的时期内泡沫的体积变化而进行量化。然而,这些泡沫的稳定性还取决于给定的泡沫密度。不希望受具体理论的限制,据信更高密度的泡沫比更低密度的泡沫更稳定,因为更高密度的泡沫具有更多用于形成该泡沫结构的聚合物材料(例如,更小的开放/封闭泡孔)。因此,高密度的泡沫经常比低密度的泡沫具有更大的尺寸稳定性。因此,这种百分比体积变化可以基于该泡沫的密度而改变。

[0043] 在本发明的一个示例性实施方案中,该生物可降解的或生物可再生的泡沫具有老

化之后相对于初始的泡沫体积小于约20%、优选地老化之后相对于初始的泡沫体积小于约10%、更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积小于约5%、甚至更优选地老化之后相对于初始的泡沫体积小于约2%的密度百分比变化。换言之,该密度比初始密度增大了不超过20%,优选地不超过约10%,更优选地不超过约5%,甚至更优选地不超过约2%。具体地,对于具有约25至49kg/m³密度的泡沫,老化之后的密度变化优选地是小于约10%。该初始的泡沫密度(或体积)可以在该泡沫产生(例如初始固化)后立即确定。

[0044] 老化可以包括使该泡沫经受某种环境条件某一段时间。在本发明的实施方案中,该泡沫在标准条件下老化约40至48小时以确定体积的变化。这种百分比密度(或体积)变化优选地是最小的,例如该初始密度(或体积)与最终密度(或体积)是大约相同的。该密度(或体积)还可以在发泡和/或老化之后减小(或体积增加)。换言之,该泡沫的密度在老化之后大于初始泡沫密度。这种情况可能会发生,因为发泡剂继续造成发泡并且该泡沫在初始体积确定时的时刻并未完全固化。这还可能在使用一种发泡剂组合时发生,该组合比空气有更小的释放率,使得空气扩散到泡沫内比该发泡剂组合向外扩散更快,从而导致该泡沫的额外的膨胀。因此,该密度变化可以是0%至-2.5%。然而并不希望老化后的泡沫密度比初始的泡沫密度更大(特别是实质上更大),因为这指示了一种不希望的泡沫结构的坍塌。因此,通过对在此描述的二氧化碳与助发泡剂的组合进行选择,可以生产出一种尺寸上稳定的、低密度的泡沫,它具有在老化后最小的体积变化以及最少的至没有结构坍塌。

[0045] 如以上讨论的,为了使用通常的发泡剂来生产低密度的泡沫,在混合过程中该聚合物树脂包括例如一种添加剂以稳定所产生的泡沫结构。然而,在本发明的一个示例性实施方案中,在该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物中并不加入或存在用于保持该生物可降解或生物可再生泡沫的尺寸稳定性的其他添加剂。因此,没有加入增强该聚合物泡沫的强度的组分。类似地,并没有选择一种特殊的聚合物泡沫来改进机械强度或防止坍塌。例如,可以选择一种常规的聚乳酸树脂并且使用在此描述的发泡剂组合物,生产一种低密度、尺寸上稳定的泡沫而无需对聚乳酸树脂进行任何替代。

[0046] 尽管在一个实施方案中,没有使用添加剂来改进该泡沫的尺寸稳定性,但在该树脂组合物中可以包括其他添加剂。例如,一种熔体强度调节剂可以用于本身不可发泡的聚乳酸。在该替代方案中可以使用一种不要求熔体强度调节剂的、可发泡等级的聚乳酸,以用于进行发泡。在其中不可发泡等级的聚乳酸包括一种熔体强度调节剂以使其可发泡的情况下,则包括熔体强度调节剂不是用来改进或保持所产生的泡沫结构的尺寸稳定性。“可发泡的”应理解为气泡能够形成并且不会破裂。换言之,在发泡的条件下,一种不可发泡等级的树脂将不会引起发泡亦或所形成的许多孔将迅速破裂。在任一情况下,结果都绝不会形成泡沫结构。即使加入一种熔体强度调节剂以引起一种不可发泡的树脂变成可发泡类型的,该熔体强度调节剂也并非旨在、并且并非预期用于保持或改进所产生的泡沫的尺寸稳定性。换言之,当将一种不可发泡等级的聚乳酸与一种熔体强度调节剂结合并且使用了并非根据本发明的发泡剂组合物(例如,仅二氧化碳)时,这种泡沫结构仍然会坍塌并且产生了差的尺寸稳定性结果。然而,当选择在此描述的发泡剂组合物时,不管是否使用一种熔体强度调节剂,都可获得具有高尺寸稳定性的低密度泡沫。

[0047] 该可发泡的、生物可降解的或生物可再生的树脂组合物可以包括至少一种添加剂,该添加剂是选自下组,该组由以下各项组成:成核剂类、泡孔控制剂类、粘度调节剂类、

熔体强度改进剂/调节剂类、润滑剂类、染料类、颜料类、填充剂类、抗氧化剂类、挤出助剂类、稳定剂类、抗静电剂类、阻燃剂类、IR衰减剂类、另外的聚合物类、热绝缘添加剂类、以及它们的混合物。成核剂可以包括(除其他之外)以下材料,如滑石、碳酸钙、苯甲酸钠;以及化学发泡剂,如偶氮二酰胺、或碳酸氢钠以及柠檬酸。除其他之外,IR衰减剂类以及热绝缘添加剂类可以包括碳黑、石墨、二氧化硅、金属薄片或粉末。除其他之外,阻燃剂可以包括磷酸盐的或溴化的物质,如六溴环癸烷以及多溴化联苯醚。

[0048] 根据本发明的一个实施方案,一种制造发泡剂组合物的方法包括将二氧化碳以及一种助发泡剂进行混合,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物。可以使用本领域中已知的任何适当的混合技术来制备该发泡剂组合物。该发泡剂组合物还可以在该泡沫的生产过程中同时与树脂组合物一起在例如一个挤出机中进行混合。

[0049] 根据本发明的另一个实施方案,一种使用发泡剂组合物制造低密度泡沫的方法包括(a)将一种发泡剂与一种可发泡的树脂进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物,其中该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合物;并且(b)引起该可膨胀的树脂组合物发泡。可以使用本领域中已知的任何合适的技术来引起发泡。例如,可以将一种聚乳酸树脂送入到一个挤出机中。在挤出机中,将该发泡剂组合物加入到熔融聚乳酸中、与其混合并且溶解在其中,以形成可膨胀的树脂组合物。基于所选择的聚合物树脂,可以确定最佳的熔体温度以在最佳的条件下引入该发泡剂组合物。可以将这种可膨胀的树脂组合物冷却到适当的发泡温度,该温度可以由本领域普通技术人员基于所选择的树脂来确定。然后可以将该可膨胀的树脂组合物从模口挤出,在该模口处的压力下降引起了发泡。发泡可以继续直至该发泡剂的活性停止或该泡沫完全固化。

[0050] 该泡沫可以使用本领域普通技术人员一般已知的任何设备生产。泡沫典型地使用一种挤出系统进行生产。这样一个挤出系统可以利用一个单个的挤出机、串联的两个挤出机或其他配置。挤出机可以是单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或一些其他配置。挤出系统可以结合另外的设备,包括成形模口、齿轮泵、树脂送料器、发泡剂送料泵、拔具、切割器、换热器、以及其他本领域的普通技术人员已知的其他设备。在一个具体实施方案中,可以使用一种反向旋转的双螺杆挤出机。然而,所设想的是,这种发泡剂组合物可以使用本领域的普通技术人员使用的任何适当的装置、技术以及设备与树脂组合物进行结合。类似地,产生的泡沫形状可以是本领域内生产的任何适当的形状,例如杆、块、片、条、等等。该泡沫可以具有任何所希望的结构,包括开放的或封闭的泡孔。在一个优选实施方案中,该泡沫主要是一种闭孔泡沫。

[0051] 在一个示例性实施方案中,一种使用发泡剂组合物制造泡沫组合物的方法包括(a)将一种发泡剂与一种可发泡的树脂进行混合以形成一种可膨胀的树脂组合物,其中该发泡剂包括二氧化碳以及一种助发泡剂,该助发泡剂是选自下组,该组由以下各项组成:卤化的发泡剂类,例如氢氟烃类、氢氯氟烃类、氢氟醚类、氢氟烯烃类、氢氯氟烯烃类、氢溴氟烯烃类、氢氟酮类、氢氯烯烃类、氟碘烃类;烷基酯类,例如甲酸甲酯;水,以及它们的混合

物;并且(b)将该可膨胀的树脂组合物冷却;并且(c)将该可膨胀的树脂组合物挤出。

[0052] 该发泡剂组合物能以任何适当的状态加入到该可发泡树脂中。例如,该发泡剂能够以气态或超临界状态与可发泡树脂结合。此外,该发泡剂组合物可以作为一种物理亦或化学发泡剂加入,如本领域普遍理解的。具体地,二氧化碳可以作为一种物理二氧化碳源或一种化学二氧化碳源引入。这种助发泡剂优选是一种物理发泡剂。以气态、液体或超临界态(优选处于液体或超临界态)将物理发泡剂送入到该挤出机中并且加入到树脂熔融物上。在本发明的一个具体实施方案中,二氧化碳和助发泡剂是物理发泡剂。在另一个实施方案中,该发泡剂组合物在原位形成,其中这些物理发泡剂、二氧化碳和助发泡剂被分开地送入到该挤出机中并且加入该树脂熔融物,在那里它们与树脂进行混合以形成一种可发泡的组合物。在本发明的另一个实施方案中,在与该树脂熔融物混合之前通过将物理发泡剂、二氧化碳以及助发泡剂送入到一个公共的注射点或混合装置中来形成该发泡剂组合物,在那里它们在加入到该树脂熔融物之前进行预混合。在本发明的另一个实施方案中,该发泡剂组合物在混合过程中形成,其中助发泡剂是一种物理发泡剂并且二氧化碳从一种化学发泡剂产生。

[0053] 因此,可以使用含特定的发泡剂组合物的配方来生产尺寸上稳定的、低密度的泡沫,该组合物包括二氧化碳以及一种所选择的助发泡剂(例如,HFC-134a)两者。具体地,可以使用二氧化碳与所选择的助发泡剂(HFC-134a)的特定发泡剂组合,生产了同单独地使用二氧化碳或使用与常规的发泡剂组合时能够产生的泡沫相比密度更低的、尺寸稳定的PLA泡沫。

[0054] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用特定的发泡剂组合物来生产尺寸上稳定的、生物可降解的或生物可再生的低密度泡沫,该组合物实质上由以下各项组成:氢氟烃(HFC)、氢氟烯烃(HFO)、氢氯氟烯烃(HCFO)、以及它们的混合物。具体地,可以使用HFC发泡剂例如HFC-134a、HFC-152a、HFC-245fa、HFC-227ea、HFC-365mfc以及它们的混合物来生产尺寸上稳定的PLA泡沫。具体地,可以使用HFO发泡剂例如HFO-1243zf、HFO-1234yf、E-HFO-1234zd、Z-HFO-1336mzz、E-HCFO-1233zd、HCFO-1233xf来生产尺寸上稳定的PLA泡沫。具体地,可以使用HFC-134a、HFC-152a、HFO-1243zf、HFO-1234yf、E-HFO-1234ze来生产尺寸上稳定的PLA泡沫。

[0055] 实例

[0056] PLA泡沫的挤出

[0057] 示出以下实例来生产一种具有改进的尺寸稳定性的低密度泡沫。挤出的聚乳酸(PLA)泡沫是使用一种具有27mm的内部机筒直径以及40个直径的机筒长度的反转式双螺杆挤出机生产的。在挤出机的机筒中的压力是用齿轮泵控制的并且被设定成足够高以允许该发泡剂组合物溶解在该挤出机中。该挤出机模口是具有6.35mm的间隙宽度的一种可调节浇注口的缝隙式模口。将一种常规目的的、可发泡的PLA用于发泡实验,它包括4wt%的丙烯酸共聚物熔体强度调节剂(阿科玛公司,BIOSTRENGTH[®] 700,可以从阿科玛公司获得)以及0.4wt%的滑石作为成核剂。将该树脂以4.54kg/hr(10lb/hr)的速率送入到该挤出机中。使用高压输送泵将发泡剂以受控的速率泵送到该PLA树脂熔体中。在挤出机中,将该发泡剂混合并且溶解于该树脂熔体中以产生可膨胀的树脂组合物。将该可膨胀的树脂组合物冷却至一个适当的发泡温度,并且然后从该模口中挤出,在该模口处的压力下降引起了发泡。

[0058] 对于在每次运行期间收集的泡沫样品,测量密度以及开放泡孔含量。密度根据 ASTM D792 测量并且开放泡孔含量使用气体比重仪根据 ASTM D285-C 测量。泡沫样品的尺寸稳定性是作为泡沫体积相对于初始泡沫体积的百分比随时间的变化而计算的。泡沫样品的体积使用一种简单的水排出技术进行测量。

[0059] 本实例的泡沫样品是处于一种泡沫杆的形状。为了进行老化的目的,将这个泡沫杆切割成从约六至十英寸长的样品。将这些样品在环境条件下存储并且周期地对体积和视觉外观进行检查。

[0060] 实例1:

[0061] 使用以上描述的方法使用 3.2wt% CO₂ 和 4.4wt% HFC-134a (1,1,1,2-四氟乙烷) 作为发泡剂组合物来制备一种 PLA 泡沫。老化 40 小时之后,该泡沫具有 40.5kg/m³ 的密度。没有观察到泡沫外观的变化并且不存在末端收缩(end-shrinkage)。

[0062] 对比实例1:

[0063] 使用以上描述的方法但是仅使用 6.9wt% CO₂ 的作为发泡剂来制备一种 PLA 泡沫。产生的泡沫具有 43.6kg/m³ 的初始密度。老化 40 小时之后,该泡沫具有 45.5kg/m³ 的密度。存在显著的末端收缩。

[0064] 表1归纳了实例1以及对比实例1的结果。

[0065] 表1:PLA泡沫的尺寸稳定性:老化40小时

[0066]

实例	CO ₂ (wt%)	HFC-134a (wt%)	初始密度 (kg/m ³)	泡沫外观
对比实例 1	6.9	0.0	45.5	末端收缩
实例 1	3.2	4.4	40.5	没有变化

[0067] 如从这些结果证明的,使用根据本发明的一个实施方案的发泡剂组合物生产出了一种低密度、尺寸上稳定的泡沫。没有观察到实例1的泡沫外观的变化并且不存在末端收缩。

[0068] 实例2至15以及对比实例2至7

[0069] 闭孔的PLA泡沫以与以上描述的类似的方法制备。对于每个泡沫样品,在发泡之后立即测量密度以提供初始密度。然后将这些样品在环境条件下老化约48小时,这之后再次测量密度以提供老化后的泡沫密度。泡沫密度的增加(或样品体积的减小)指示了由发泡剂从样品中迅速扩散引起的坍塌。对于每个泡沫样品,在发泡之后立即测量密度以提供初始密度。然后将这些样品在环境条件下老化约48小时,这之后再次测量密度以提供老化后的泡沫密度。泡沫密度的增加(或样品体积的减小)指示了由发泡剂从样品中迅速扩散引起的坍塌。在对比实例2至7中,发泡剂实质上是CO₂。在实例2至4中,发泡剂实质上是HFC-134a (1,1,1,2-四氟乙烷)。在实例5至11中,发泡剂是CO₂和HFC-134a。在实例12至15中,发泡剂是CO₂和HFO-1243zf (3,3,3-三氟丙烯)。

[0070] 表2:PLA泡沫的尺寸稳定性:老化48小时

[0071]

实例	发泡剂负载						%助发泡剂	泡沫密度 (pcf)		
	CO ₂		134a		1243zf			初始值	48-hr	%变化
	(lb/hr)	(wt%)	(lb/hr)	(wt%)	(lb/hr)	(wt%)				
对比	0.58	5.50					0%	1.86	2.25	21.0%

[0072]

实例 2										
对比										
实例 3	0.58	5.50					0%	2.04	2.24	9.8%
对比										
实例 4	0.58	5.50					0%	2.22	2.65	19.4%
对比										
实例 5	0.58	5.50					0%	2.27	3.07	35.2%
对比										
实例 6	0.42	4.05					0%	4.05	4.12	1.7%
对比										
实例 7	0.78	7.25					0%	4.99	4.99	0.0%
2			1.60	13.80			100%	2.21	2.21	0.0%
3			1.60	13.80			100%	2.24	2.22	-0.9%
4			1.60	13.80			100%	2.29	2.32	1.3%
5	0.58	5.34	0.32	2.94			35.5%	1.62	1.62	0.0%
6	0.58	5.34	0.32	2.94			35.5%	1.63	1.77	8.6%
7	0.42	3.93	0.32	2.98			43.1%	1.71	1.77	3.5%
8	0.58	5.42	0.16	1.49			21.6%	1.99	2.15	8.0%
9	0.70	6.37	0.32	2.90			31.3%	2.07	2.16	4.3%
10	0.42	3.99	0.16	1.51			27.5%	2.32	2.47	6.5%
11	0.78	7.15	0.16	1.46			17.0%	3.03	2.96	-2.3%
12	0.58	5.36			0.27	2.52	32.0%	1.56	1.60	2.6%
13	0.58	5.36			0.27	2.52	32.0%	1.71	1.80	5.3%
14	0.58	5.43			0.14	1.28	19.0%	2.00	1.98	-1.0%
15	0.58	5.43			0.14	1.28	19.0%	2.00	2.10	5.0%

[0073] 这些样品显示了在类似的初始泡沫密度下,与使用CO₂以及HFC-134a或HF0-1243zf作为助发泡剂亦或仅用HFC-134a作为发泡剂相比,使用仅CO₂作为发泡剂的泡沫显示出了显著更高的密度变化。

[0074] 这些结果在图1中进一步进行归纳,该图绘制了对于具有小于3.5pcf的初始密度

的泡沫而言初始泡沫密度对老化48小时的泡沫密度的曲线图。图1示出了对于仅使用CO₂作为发泡剂制备的泡沫产生了约10%或更大的泡沫密度变化,而对于使用HFC-134a或HF0-1243zf(单独地亦或作为一种助发泡剂)产生了小于10%的密度变化。

[0075] 穿过PLA膜的发泡剂渗透

[0076] 以下实例示出了四氟丙烯穿过PLA的渗透速率是与1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)的大致相同或更小。由于闭孔泡沫的老化与发泡剂穿过膜的渗透相关,所以四氟丙烯、特别是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)以及反式-1,3,3,3-四氟丙烯(E-HF0-1234ze)能以与HFC-134a类似的方式用于本发明的发泡剂组合中。

[0077] 气体/隔膜渗透泡孔具有一个通常目的的PLA膜作为隔膜。在该隔膜一侧上的高压室用被测试的发泡剂保持在恒定的压力下。在该隔膜另一侧上的低压室用一个恒定的缓慢流动的氦气进行维持;该低压室初始时是不含被测试的发泡剂的。对该低压室周期性地取样并且通过气相色谱法进行分析,以监测该氦气流中的发泡剂浓度,这提供了对穿过该隔膜的渗透速率的度量。

[0078] 实例16:

[0079] 以上描述的渗透试验借助HFC-134a并借助HF0-1234yf使用具有3.2-3.5密耳厚度的PLA膜进行。这些渗透泡孔使用18磅/平方英寸(高压室)的发泡剂背压在19°C下工作。用HFC-134a在小于2分钟内在该低压侧达到了约1200ppm的稳定态浓度。用HF0-1234yf在约35分钟内在该低压侧达到了约700ppm的稳定态浓度,并且在约5分钟后已经达到了最大值的50%。

[0080] 这些实例显示了在这些条件下,HF0-1234yf穿过PLA的渗透速率比HFC-134a的速率更小。

[0081] 实例17:

[0082] 以上描述的渗透试验借助HFC-134a并借助E-HF0-1234ze使用具有4.0密耳厚度的PLA膜进行。这些渗透泡孔使用32磅/平方英寸(高压室)的发泡剂背压在23°C下工作。用HFC-134a在小于2分钟内在该低压侧达到了约1000ppm的稳定态浓度。使用E-HF0-1234ze,达到了<150ppm的稳定态浓度。

[0083] 这些实例显示了在这些条件下,E-HF0-1234ze穿过PLA的渗透速率比HFC-134a的速率更小。

[0084] 虽然已经在此示出并描述了本发明的优选的实施方案,但应当理解,此类实施方案仅是通过举例的方式提供的。在不背离本发明的精神的情况下,本领域普通技术人员将会想到众多的变体、改变和置换。因此,所预期的是,所附的权利要求覆盖落在本发明的精神和范围内的所有这样的变体。

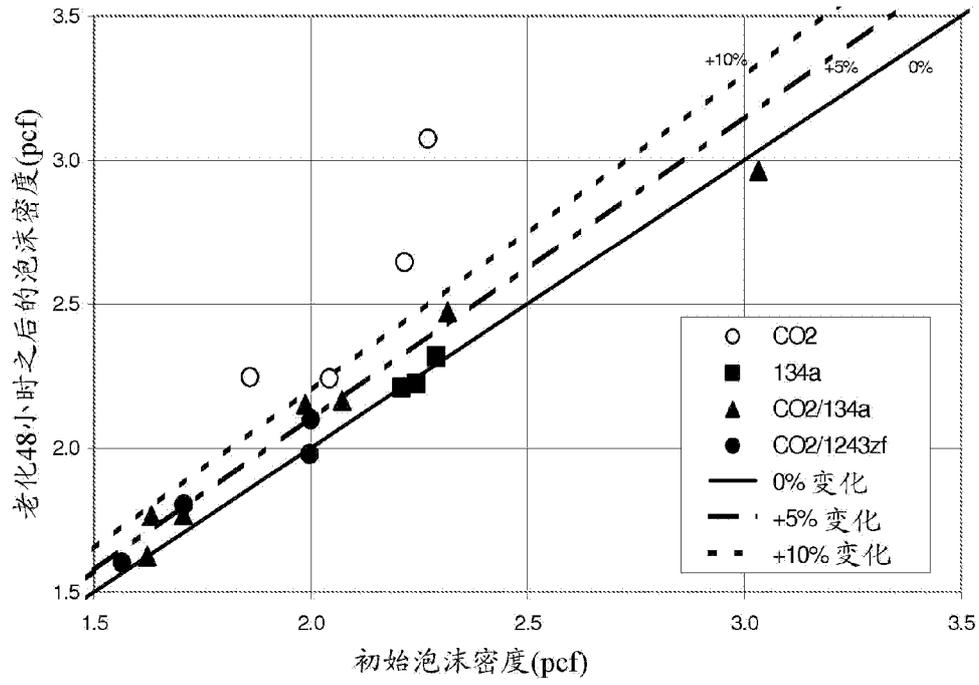


图1