[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 12/04
C08J 9/20 C08J 9/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196015.1

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104445C

[22] 申请日 1997.7.3 [21] 申请号 97196015.1
[30] 优先权
[32] 1996. 7. 4 [33] EP [31] 96201904.8
[86] 国际申请 PCT/EP97/03608 1997.7.3
[87] 国际公布 WO98/01489 英 1998.1.15
[85] 进入国家阶段日期 1998.12.30
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 J·J·克里维科尔
E·W·J·F·内曼
L·N·I·H·尼利森
J·M·齐德维尔德
[56] 参考文献
EP0122460A1 1984.10.24 C08J9/12
GB1106143A 1968.03.13 C08F47/08
JP60206848A 1985.10.18 C08J9/18
US5043404A 1991.08.27 C08F2/20
审查员 裴少平
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 聚合物粒子的制备方法

[57] 摘要

制备含有乙烯基芳烃聚合物的聚合物粒子的方法，该方法是通过预聚合乙烯基芳烃聚合物，其中预聚合物料还含有一种乳化剂，使预聚合物料悬浮，以悬浮液滴的形式使乙烯基芳烃单体聚合。 此外，本发明还涉及含乙烯基芳烃聚合物、水和乳化剂的聚合物粒子，其中基于聚合物粒子的总重量，水的量为大于 8.6 重量%至 15 重量%。

ISSN1008-4274

1. 由悬浮聚合制备含乙烯基芳烃聚合物的聚合物粒子的方法，该方法包括：

a)预聚合乙烯基芳烃单体至转化率为20～70％，基于乙烯基芳烃单体，得到预聚合物料，该预聚合物料进一步含有于其中乳化的水和一种乳化剂，在水已存在或在水加入前进行预聚合；

b) 将该预聚合物料悬浮在一含水介质中形成悬浮的液滴；和

c) 使在悬浮液滴中的乙烯基芳烃单体聚合至单体完全转化，得到悬浮的聚合物粒子。

2. 权利要求1的方法，其中将所得的聚合物粒子从含水混合物中分离出来并进行发泡，制得预发泡粒子。

3. 权利要求1的方法，其中进一步处理预发泡粒子得到发泡制品。

4. 权利要求1至3任一项的方法，其中搅拌水、乳化剂和乙烯基芳烃单体形成乳液，随后使该乳液预聚合至所需的转化率，得到预聚合物料。

5. 权利要求1至3任一项的方法，其中乙烯基芳烃单体首先在乳化剂的存在下进行预聚合，随后向预聚合的乙烯基芳烃混合物中加入水，并使水乳化。

6. 权利要求1至3任一项的方法，其中乳化剂选自磺基琥珀酸二烷基酯、山梨糖醇C_8～C_{20}羧酸酯和C_8～C_{20}烷基二甲苯磺酸酯。

7. 权利要求1至3任一项的方法，其中基于乙基芳烃单体的量，乳化剂的量为0.01～5重量％。

8. 权利要求1至3任一项的方法，其中基于水和乙烯基芳烃单体的重量，步骤a)中所使用的水的量为1～20重量％。

9. 权利要求1至3任一项的方法，其中预聚合步骤a)和聚合步骤c)是通过自由基聚合进行的。

10. 权利要求1至3任一项的方法，其中在预聚合物料中加入极性聚合物。

11. 权利要求1至3任一项的方法，其中在聚合过程中存在交联剂。

12. 含有乙烯基芳烃单体的聚合物、液滴形式的水和乳化剂的可发泡聚合物粒子，是按权利要求1中的方法制备的，其中基于聚合物粒子的总重量，水的量为大于8.6重量％至15重量％。

聚合物粒子的制备方法

发明领域

本发明涉及聚合物粒子的制备方法及这种聚合物粒子，该聚合物粒子含有一种乙烯基芳烃单体的聚合物和一种物理发泡剂。

背景技术

含有这样的一种聚合物和发泡剂的粒子通常称为可发泡的聚合物粒子。一种熟知类型的可发泡聚合物粒子为可发泡聚苯乙烯。可发泡聚苯乙烯是以商品规模通过悬浮聚合制备的。发泡剂通常为低沸点烃，例如 C_3～C_8 烃，特别是戊烷异构体。可发泡聚苯乙烯用于通过聚苯乙烯粒子的发泡制备发泡制品。在发泡过程中烃类发泡剂被释放出来并被排入环境中。这种排放是所不希望的，人们正在寻求防止这种排放的途径。一种途径是回收或燃烧释放出的烃。另一种途径是减少烃类发泡剂在可发泡聚合物粒子中的量。

在 US-A-5096931 中公开了含有聚苯乙烯，少量极性聚合物，一些水和减少量的烃类发泡剂的可发泡聚苯乙烯。尽管烃类发泡剂的含量减少了，但其仍要存在以获得令人满意的发泡。

GB-A-1106143 公开了一种制备水可发泡的聚苯乙烯粒子的方法，它是通过强烈机械搅拌来混合苯乙烯单体，水，乳化剂和自由基引发剂，得到一种含小水滴的乳液。随后将该乳液悬浮在水相中并将所得的悬浮体进行聚合。为获得令人满意的发泡，还应含有一定量的有机发泡剂。

在验证上述 GB 专利公开内容的优点的实验中发现，在第一步乳液中得到的细分散的水滴倾向于在聚合过程中聚结并形成大的液滴。在 GB-A-1106143 的实验中得到证实的是，大于 40 μm 的液滴在发泡后形成不能令人满意的发泡制品。明显地，在这一公知的方法中必需强烈的搅拌来形成并保持细分散的水滴。然而在商品规模操作中，这样高能量输入下的搅拌是可怕的。

因此，若水滴聚结的倾向可减小的话，那将是所期望的。

发明内容

令人惊奇的是，已经发现水滴长大的倾向可通过悬浮聚合中乙烯基芳烃单体完全聚合前，形成一粘性的含水乳液而降低。当在(部分聚合的)芳烃单体中乳化水时，这将进一步使其可以减小搅拌的强烈程度。对于70L的反应器来说，搅拌可以在等于或低于500转/分的能量输入下进行，甚至在等于或低于350转/分的能量输入下进行。

因此，本发明提供一种通过悬浮聚合制备含乙烯基芳烃聚合物的聚合物粒子的方法，该方法包括：

a)含预聚合乙烯基芳烃单体至转化率为20～70％，基于乙烯基芳烃单体，得到预聚合物料，该预聚合物料进一步含有于其中乳化的水和一种乳化剂，在水已存在或在水加入前进行预聚合；

b) 将该预聚合物料悬浮在一含水介质中形成悬浮的液滴；和

c)使在悬浮液滴中的乙烯基芳烃单体聚合至单体完全转化，得到悬浮的聚合物粒子。

预聚合物料与聚合的乙烯基芳烃和乙烯基芳烃单体的混合物是不同的，这是因为前者具有单一模态的分子量分布，而后者通常具有二模态的分子量分布。对于许多应用来说后者将是不利的，因为材料的物理性能将在很大范围内变化。对于聚合的乙烯基芳烃和乙烯基芳烃单体的混合物来说，为得到单一模态的分布，将必须非常严格地控制过程条件。这对于商业操作来说是不具备吸引力的。

本发明方法获得的良好结果被认为是归因于形成了粘性的预聚合物料，其中在将乙烯基芳烃悬浮于悬浮聚合的含水介质中之前，水已被乳化。乳化水滴的可活动性减小了，这样它们就几乎没有聚结或移入含水悬浮介质中的倾向。

具体实施方式

本发明方法可生产具有令人满意的可发泡性能而不含有机发泡剂的聚合物粒子。因此优选地，该方法在基本上不存在C_3～C_6烃类发泡剂下进行。“基本上不存在”是指基于乙烯基芳烃单体的量，烃类发泡剂的量小于0.5重量％，优选地小于0.25重量％，更优选完全不存在这种发泡剂。

在本发明的另一实施方案中，将所得的聚合物粒子从含水混合物中

分离出来，任选地，将其进行发泡制得预发泡的粒子，任选地，将该预发泡的粒子进一步处理以制得发泡制品.

优选地，粘性预聚合物料的形成是通过本体聚合乙烯基芳烃单体至所需的转化率而进行的。水在起始单体中的乳化可以多种方式获得.在一种实施方案中，水、乳化剂和乙烯基芳烃单体经搅拌形成乳液，随后使该乳液预聚合至所需的转化率，以形成预聚合物料.在另一实施方案中，首先使乙烯基芳烃单体进行预聚合，随后将水和乳化剂加入到(部分)预聚合的乙烯基芳烃单体混合物中，并使水乳化.第三种实施方案包括在乳化剂的存在下使乙烯基芳烃单体进行预聚合，随后加入水使其乳化.在第四种实施方案中，乳化剂在水的存在下就地制得，随后将乙烯基芳烃单体加入到所得的乳化剂中.

优选地，乳化剂是与乙烯基芳烃相容的(在其中是溶解的).乳化剂可从很多化合物中选择.优选地，乳化剂为可得到油包水乳液的类型的乳化剂.乳化剂可以是非离子、阴离子或阳离子表面活性剂.

适宜的乳化剂包括非离子表面活性剂，如脱水山梨糖醇羧酸酯，山梨糖醇或甘露糖醇羧酸酯，甘醇或甘油羧酸酯，链烷醇酰胺，烷基酚和二烷基醚.任何这些乳化剂可含有带 1 ~ 20 个氧化亚烷基基团，如氧化亚乙基或氧化亚丙基部分的聚烷氧基链.适宜的阴离子乳化剂包括长链(C_8 ~ C_{30})羧酸，长链(C_8 ~ C_{30})烷基磺酸，烷基芳基磺酸，磺基琥珀酸的盐.适宜地，这些乳化剂的阳离子可以是铵盐部分或碱金属或碱土金属离子.适宜的阳离子表面活性剂可选自高分子量的脂肪胺，长链羧酸的铵盐或其它含氮衍生物.阴离子和阳离子乳化剂可含有聚氧化烷基基团.由磺基琥珀酸二烷基酯、山梨糖醇 C_8 ~ C_{20} 羧酸酯和/或 C_8 ~ C_{20} 烷基二甲苯磺酸酯可得到良好的效果.优选的为双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸的金属盐.

所用乳化剂的量在某种程度上依赖于待乳化的水的量.基于乳液中乙烯基芳烃单体的量，乳化剂的量为 0.01 ~ 5 重量%.优选的量为 0.1 ~ 3 重量%，更优选的量为 0.2 ~ 1.5 重量%.

在某种程度上决定乳化剂量的待乳化的水的量，可以在很宽的范围

内选择．基于乙烯基芳烃单体和水的量，适宜地，水的量为 1 ~ 20 重量％．当 3 ~ 15 重量％的水被乳化时，可获得可发泡性能良好的粒子．小于 1 重量％将使发泡性太低，而在非常高的水含量时由粒子制得的发泡制品会有塌陷的危险。

在待乳化的水中可以含有一种电解质．适宜的电解质为碱金属和碱土金属盐，但其它无机盐也同样适用．电解质可导致液滴尺寸的减小，并可提高离子型表面活性剂的油包水特性．因此有利地，基于水的量，可使用含 0.5 ~ 5 重量％电解质的水相，特别是当使用离子型乳化剂时．优选的盐为碱金属卤化物，如 NaCl 和 KCl．

可以任何公知的方式进行预聚合步骤．这包括自由基聚合和热自由基聚合．热聚合可通过将乳液加热至 120 ~ 150 ℃进行．当达到所需的转化率后降低温度．若预聚合步骤是通过已有水存在下的热自由基聚合进行，则预聚合需要在较高的压力下进行．若预聚合步骤是在水加入之前通过热自由基聚合进行的，则通常预聚合物料在加入水之前要被冷却。这使得在多数情况下优选借助于一种或多种自由基引发剂通过自由基聚合来进行预聚合．出于同样的原因，优选地，聚合步骤 c)是通过自由基聚合进行的．通过自由基聚合的预聚合可以通过向乙烯基芳烃单体/水乳液中加入引发剂，并通过加热至 40 ~ 140 ℃启动聚合来进行．优选地，预聚合步骤 a)是通过加热至 40 ~ 120 ℃进行的．优选地，聚合步骤 c)是通过加热至 60 ~ 140 ℃进行的．适宜地，进行自由基聚合的压力为 0.5 ~ 5 巴，优选 0.7 ~ 1.5 巴，更优选大气压力．方法中的其它条件对本领域技术人员来说是熟知的．最优选地，聚合步骤 c)的最后阶段是在较高压力和 110 ~ 140 ℃下进行的，目的是进一步降低最终产物中存在的单体量．

预聚合物料的最佳转化率随单体的不同而不同．适宜地，乙烯基芳烃单体的转化率在 20 ~ 70 ％之间变化．

若转化率高于 70 ％，则预聚合物料的粘度太高，以致于会带来处理问题．这将使在水相中悬浮预聚合物料，或使水乳化进入预聚合物料变得困难．若预聚合度低于 20 ％，则悬浮的液滴将倾向于不稳定．在

这种情况下，将会出现不期望的大量的大液滴尺寸的含水悬浮介质．在发泡过程中这将导致泡沫塌陷．优选地，转化率在 30 ~ 60 % 之间变化．

为提高最终聚合物粒子的发泡性能，优选在聚合过程使用交联剂．交联剂可在步骤 a)和/或步骤 c)中加入．优选地，交联剂在步骤 a)中加入．适宜地，交联剂选自具有至少两个烯属双键的化合物．这类化合物的例子包括二乙烯基苯，α,ω-链二烯，如异戊二烯，丙烯酸或甲基丙烯酸与二元醇如丁二醇、戊二醇或己二醇的二元酯．对于其与乙烯基芳烃的相容性，优选二乙烯基苯．

为获得明显的交联效果，交联剂的量不应太低．另一方面，若交联剂的量太高的话，则最终聚合物粒子的发泡性将受损害．基于乙烯基芳烃单体的量，交联剂的适宜用量为 0.01 ~ 5 重量%，优选 0.01 ~ 1.5 重量%．最优选使用的交联剂量为 0.01 ~ 0.5 重量%．

而且，还发现在聚苯醚的存在下聚合乙烯基芳烃单体是有利的．聚苯醚的存在降低了冷却过程中发泡材料塌陷的机率．适宜的聚苯醚已在 EP-A-350137、EP-A-403023 和 EP-A-391499 中公开．聚苯醚可在步骤 a)和/或步骤 c)中加入．优选地，聚苯醚在步骤 a)中加入．基于乙烯基芳烃的量，聚苯醚化合物的存在量优选为 1 ~ 30 重量%．

在预聚合步骤之后，将预聚合物料悬浮在含水介质中．含水悬浮介质和预聚合物料的体积比可以在很宽的范围内变化，本领域技术人员是会意识到的．适宜的体积比为 1： 1 至 1： 10(预聚合物料: 水相)．最佳的比值由经济上的因素确定．

含水介质可以含有一种或多种通常的稳定剂，如聚乙烯醇，明胶，聚乙二醇，羟乙基纤维素，羧甲基纤维素，聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，以及聚(甲基)丙烯酸、膦酸或(焦)磷酸、马来酸、乙二胺四乙酸等的盐，这些本领域技术人员是会意识到的．适宜的盐包括铵盐，碱金属和碱土金属盐．这类盐的一个优选例子是磷酸三钙．优选地，稳定剂是基于丙烯酸和/或甲基丙烯酸，任选地与丙烯酰胺相结合．基于含水介质的重量，适宜地，稳定剂的量为 0.05 ~ 1 重量%，优选 0.15 ~ 0.6 重量%．

出于与预聚合步骤a)相同的原因，有利地，聚合步骤c)也是借助于一种或多种自由基引发剂通过自由基聚合进行的.

聚合还可通过增加悬浮体的稳定性进一步加以改进。除已经存在的乳化剂外，可通过在预聚合物料中并入极性聚合物来实现这种稳定性的提高。这些聚合物的例子为聚乙烯醇，明胶，聚乙二醇，羟乙基纤维素，羧甲基纤维素，聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，以及聚(甲基)丙烯酸、膦酸或(焦)磷酸、马来酸、乙二胺四乙酸等的盐。适宜的盐包括铵盐，碱金属和碱土金属盐。优选地，起稳定作用的极性聚合物是基于丙烯酸和/或甲基丙烯酸，任选地与丙烯酰胺相结合。它们的加入可通过混合极性聚合物和预聚合物料实现，但也可以通过混合相应的极性单体和乙烯基芳烃以及水，并使极性单体聚合从而生成所需的极性聚合物来实现就地加入。随后，极性聚合物可与预聚合物料的其它组分一起被悬浮。另一种并入极性聚合物的途径是向预聚合物料中加入相应的极性单体，随后使单体聚合以生成极性聚合物。基于乳化的水的量，适宜地，极性聚合物的量为0.1 ~ 10重量%.

自由基引发剂可选自通常的苯乙烯自由基聚合的引发剂。特别地，它们包括有机过氧化物，如过氧化物，过氧化碳酸酯和过酸酯。也可以使用过氧化物的混合物。适宜的过氧化物引发剂的例子为C_6 ~ C_{20}酰基过氧化物，如过氧化癸酰，过氧化苯甲酰，过氧化辛酰，过氧化硬脂酰，过氧化3,5,5-三甲基己酰，C_2 ~ C_{18}酸和C_1 ~ C_5烷基的过酸酯，如过苯甲酸叔丁酯，过乙酸叔丁酯，过新戊酸叔丁酯，过异丁酸叔丁酯和过氧化月桂酸叔丁酯，以及氢过氧化物和二烃基(C_3~C_{10})过氧化物，如二异丙苯氢过氧化物，过氧化二叔丁基，过氧化二异丙苯或它们的混合物.

并不排除过氧化物以外的自由基引发剂。这种化合物的一个适宜例子为α,α'-偶氮二异丁腈。基于乙烯基芳烃单体的重量，适宜地，自由基引发剂的量为0.01 ~ 1重量%。本方法可通过将反应混合物加热至升高的温度，如40 ~ 140℃来适宜地引发.

适宜地，聚合过程可在链转移剂的存在下进行。本领域技术人员将

会意识到，这些链转移剂可选自硫醇，如 C_2 ~ C_{15} 烷基硫醇，例如正十二烷基硫醇，叔十二烷基硫醇，正丁基硫醇或叔丁基硫醇。优选的为芳族化合物如五苯基乙烷，特别是α-甲基苯乙烯的二聚体。

本发明已使得本领域技术人员能够制备含有水作为发泡剂的可水发泡的粒子。据此，本发明提供了一种含有乙烯基芳烃单体的聚合物、液滴形式的水和乳化剂的可发泡聚合物粒子，其中基于聚合物粒子的总重量，水的量为大于 8.6 % 至 15 重量%。聚合物粒子不需要含有 C_3 ~ C_6 烃类发泡剂。这意味着基于聚合物粒子的总量，烃类发泡剂的存在量小于 0.5 重量%，优选小于 0.25 重量%，更优选完全不含有这种发泡剂。

聚合物粒子还可以进一步含有有效量的一些添加剂或涂层。这些添加剂包括染料，填料，稳定剂，阻燃化合物，成核剂，抗静电化合物和润滑剂。特别感兴趣的是含有甘油或金属羧酸盐(酯)的涂层组合物。这些化合物降低了粒子凝聚的倾向。适宜的羧酸盐(酯)为甘油单、二和/或三硬脂酸酯和硬脂酸锌。这种添加剂组合物的例子公开于 GB-A-1409285 中。通过公知的方法如在螺条混合器中通过干燥涂敷，或通过在易于挥发的液体中的淤浆或溶液，使涂层组合物沉淀在粒子上。

有利地，粒子的平均直径为 0.1 ~ 6mm，优选 0.4 ~ 3mm。

可通过热空气或通过使用(过热)蒸汽使发泡粒子预发泡，以制备发泡的或预发泡的粒子。这种粒子具有较低的密度，如 800 ~ 30kg/m^3。可以理解，为使包含在粒子中的水蒸发以进行发泡，温度必须高于沸点低于水的 C_3 ~ C_6 烃类发泡剂所使用的温度。也可以通过在油中加热或通过微波进行发泡。

通过下述实施例对本发明作进一步详述。

实施例 1

在 2 升的高压釜中，氮气下将一定量的苯乙烯与基于苯乙烯量的 0.4 重量% 的过氧化二苯甲酰、0.15 重量% 的过氧化苯甲酸叔丁酯和双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(以商标“AOT”出售)进行混合，搅拌速率为 300rpm。随后将混合物加热至 90 ℃ 聚合 100 分钟。苯乙烯的转

化率约为 55 %．以 800rpm 搅拌的同时向预聚合物料中缓慢地加入含 0.9 重量％氯化钠的水．继续搅拌 5 分钟．在一 6.4 升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含 0.4 重量％羟乙基纤维素(由 Dutch Company “AQUALON”以商标“NATROSOL 250G”出售)的水中．水与预聚合物料的重量比为约 3： 1．聚合反应在 90 ℃下继续进行 5 小时．将氮气压力提高至 4 巴并将温度升至 125 ℃．使悬浮体保持这样的条件 5 小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水洗涤．由 TGA(热重分析)测定这些珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量．在 500ml 玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在 130 ℃的热空气中发泡．所得结果列于下面的表 1 中．以珠粒的发泡体积与珠粒发泡前体积的比表示可发泡性能．

表 1

实施例序号	原料(g)			聚合物珠粒	
	苯乙烯	AOT	水	含水量(重量)%	可发泡性能
1.1	940	6	60	8.6	11.4
1.2	920	8	80	9.3	13.6
1.3	900	10	100	11.3	13.9

对比例

在 2 升的高压釜中，氮气下将 900g 的苯乙烯与基于苯乙烯量的 0.4 重量％的过氧化二苯甲酰、0.15 重量％的过氧化苯甲酸叔丁酯和 10g 双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(以商标“AOT”出售)进行混合，搅拌速率为 300rpm．以 800rpm 搅拌的同时缓慢地加入含 0.9 重量％氯化钠的水 100g．继续搅拌 5 分钟．在一 6.4 升的高压釜中，使如此得到的混合物悬浮在含 0.4 重量％羟乙基纤维素(以商标“NATROSOL 250G”出售)的 3 升水中．水与含苯乙烯物料的重量比为约 3： 1．发现看不到分离的液滴．这可能要归因于已形成了水包油乳液．聚合在

90℃下继续进行．约2小时后，反应器的搅拌器停止了工作．当打开反应器时发现，乳液已变成了白色固体块和水．

实施例2

在一6升的容器中，氮气下将3600g苯乙烯与基苯乙烯量的0.4重量%的过氧化二苯甲酰、0.15重量%的过氧化苯甲酸叔丁酯和40g双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(以商标“AOT”出售)进行混合，搅拌速率为300rpm．随后将混合物加热至90℃聚合100分钟．苯乙烯的转化率约为55%．以800rpm搅拌的同时缓慢地加入含0.9重量%氯化钠的水400g．继续搅拌5分钟．在一10升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含0.4重量%羟乙基纤维素(以商标“NATROSOL 250G”出售)的4升水中．悬浮体水与预聚合物料的重量比为约1：1．以350rpm搅拌的同时，聚合反应在90℃下继续进行5小时．将氮气压力提高至4巴并将温度升至125℃．使悬浮体保持这样的条件5小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水洗涤．由TGA测定珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量．在500ml玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在热空气中发泡．所得结果列于下面的表2中．

实施例3

在一2升的高压釜中，氮气下将900g苯乙烯与基于苯乙烯量的0.4重量%的过氧化二苯甲酰、0.15重量%的过氧化苯甲酸叔丁酯和10.0g脱水山梨糖醇三硬脂酸酯(以商标“SPAN 65”出售)进行混合，搅拌速率为300rpm．随后将混合物加热至90℃聚合100分钟．苯乙烯的转化率约为55%．以800rpm搅拌的同时缓慢地加入含0.9重量%氯化钠的水100g．继续搅拌5分钟．在一6.4升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含0.4重量%羟乙基纤维素(以商标“NATROSOL 250G”出售)的3升水中．水与预聚合物料的重量比为约3：1．聚合反应在90℃下继续进行5小时．将氮气压力提高至4巴并将温度升至125℃．使悬浮体保持这样的条件5小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水洗涤．由TGA测定这些珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量．在500ml玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在热空气

中发泡。所得结果列于下面的表 2 中。

实施例 4

在一 2 升的高压釜中，氮气下将 900g 苯乙烯与基于苯乙烯量的 0.4 重量％的过氧化二苯甲酰、0.15 重量％的过氧化苯甲酸叔丁酯和 10.0g 脱水山梨糖醇单油酸酯(以商标“SPAN 80”出售)进行混合，搅拌速率为 300rpm．随后将混合物加热至 90℃聚合 100 分钟．苯乙烯的转化率约为 55％．以 800rpm 搅拌的同时缓慢地加入含 0.9 重量％氯化钠的水 100g．继续搅拌 5 分钟．在一 6.4 升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含 0.4 重量％羟乙基纤维素(以商标“NATROSOL 250G”出售)的 3 升水中．水与预聚合物料的重量比为约 3：1．聚合反应在 90℃下继续进行 5 小时．将氮气压力提高至 4 巴并将温度升至 125℃．使悬浮体保持这样的条件 5 小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水洗涤．由 TGA 测定这些珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量。在 500ml 玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在热空气中发泡．所得结果列于下面的表 2 中．

实施例 5

在 2 升的高压釜中，将 900g 苯乙烯与 10.0g 双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(以商标“AOT”出售)进行混合．将混合物加热至 60℃．以 800rpm 搅拌的同时向该混合物中缓慢地加入 99g 蒸馏水，1g 丙烯酸和 0.03g 过硫酸钾．继续搅拌 5 分钟．以 800rpm 搅拌的同时，将所得的乳液在 60℃下加热 3 小时以使丙烯酸聚合．

向上述混合物中加入基于苯乙烯量的 0.4 重量％的过氧化二苯甲酰和 0.15 重量％的过氧化苯甲酸叔丁酯，并将温度升至 90℃．保持这一温度 100 分钟．苯乙烯的转化率为约 55％．在一 6.4 升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含 0.4 重量％羟乙基纤维素(以商标“NATROSOL 250G”出售)的 3 升水中．悬浮体水与预聚合物料的体积比为约 3：1．以 350rpm 搅拌的同时，聚合反应在 90℃下继续进行 5 小时．将氮气压力提高至 4 巴并将温度升至 125℃．使悬浮体保持这样的条件 5 小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水

洗涤．由 TGA 测定珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量．在 500ml 玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在热空气中发泡．所得结果列于下面的表 2 中．

实施例 6

在一 2 升的高压釜中，将 900g 苯乙烯与 0.45g 二乙烯基苯、基于苯乙烯量的 0.4 重量％的过氧化二苯甲酰、0.15 重量％的过氧化苯甲酸叔丁酯和 10.0g 双(2-乙基己基)-磺基琥珀酸钠(以商标“ AOT ”出售)进行混合．将该混合物在 100 分钟内加热至 90 ℃，搅拌速率为 300rpm ．以 800rpm 搅拌的同时缓慢地加入含 0.9 重量％氯化钠的蒸馏水 100g ．继续搅拌 5 分钟．苯乙烯的转化率为约 55 ％．在一 6.4 升的高压釜中，使如此得到的乳液悬浮在含 0.4 重量％羟乙基纤维素(以商标“ NATROSOL 250G ”出售)的 3 升水中．以 350rpm 搅拌的同时，聚合反应在 90 ℃下继续进行 5 小时．将氮气压力提高至 4 巴并将温度升至 125 ℃．使悬浮体保持这样的条件 5 小时以完成聚合．将聚合物珠粒从水相中分离出来并用水洗涤．由 TGA 测定珠粒中基于聚苯乙烯、水和乳化剂量的含水量．在 500ml 玻璃容器中借助于热空气枪使珠粒在热空气中发泡．所得结果列于下面的表 2 中．

表 2

实施例序号	添加剂	聚合物珠粒	
		含水量 (重量)%	可发泡性能 (测定条件)
2	AOT	11.3	17 (135 ℃)
3	SPAN 65	11.5	13 (130 ℃)
4	SPAN 80	12.2	11 (130 ℃)
5	AOT/丙烯酸	12.3	14 (135 ℃)
6	AOT/二乙烯基苯	12.0	15 (140 ℃)