



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482444 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201080038280. 5

C08L 25/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 28

审查员 乌兰

(30) 优先权数据

61/237, 717 2009. 08. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/043461 2010. 07. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/031385 EN 2011. 03. 17

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 威廉·斯托比

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 程金山

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006. 01)

C08J 9/12 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

单峰的挤出聚苯乙烯泡沫体

(57) 摘要

通过将包含聚苯乙烯均聚物、含 0. 5 至 3 重量份水的发泡剂以及 0. 1 至 5 重量份的多水高岭土粘土粒子的可发泡聚合物组合物挤出而制备挤出聚苯乙烯泡沫体制品, 所述重量份相对于 100 重量份的全部聚合物计。

1. 一种挤出聚苯乙烯泡沫体制品,其包含:

a. 限定泡孔的聚苯乙烯基体,其中所述聚苯乙烯基体具有包含聚苯乙烯均聚物的连续热塑性聚合物相,并且所述聚苯乙烯均聚物为在所述聚苯乙烯基体中的所述连续热塑性聚合物的 50 重量%以上;

b. 多水高岭土粘土粒子,所述多水高岭土粘土粒子以基于聚苯乙烯基体重量大于 0.01 重量%并且为 5 重量%以下的浓度分散在所述聚苯乙烯基体中;

其中所述聚苯乙烯泡沫体具有单峰泡孔尺寸分布并且包含:基于所述聚苯乙烯基体中一百万重量份的全部聚合物为 50 重量份以下的除钡阳离子之外的全部阳离子。

2. 权利要求 1 所述的挤出聚苯乙烯泡沫体制品,其特征还在于,所述多水高岭土粘土具有使得在干法筛分之后少于 4 重量%的多水高岭土粘土留在 200 目筛子上的充分小尺寸。

3. 权利要求 1 所述的挤出聚苯乙烯泡沫体制品,其特征还在于,所述多水高岭土粘土包含有机表面包覆层。

4. 权利要求 1 所述的挤出聚苯乙烯泡沫体制品,其特征还在于具有至少 0.15 毫米的平均三维泡孔尺寸和 40 千克 / 立方米以下的密度。

5. 权利要求 1 所述的挤出聚苯乙烯泡沫体制品,其特征还在于具有 38 千克 / 立方米以下的密度。

## 单峰的挤出聚苯乙烯泡沫体

[0001] 交叉引用说明

[0002] 本申请要求 2009 年 8 月 28 日提交的美国临时申请 61/237,717 的权益,该美国临时申请 61/237,717 通过引用结合在此。

[0003] 发明背景

### 发明领域

[0004] 本发明涉及具有单峰 (monomodal) 泡孔尺寸分布的挤出聚苯乙烯泡沫体及其制备方法。

[0005] 相关技术的描述

[0006] 人们期望使用含有水和二氧化碳的环境发泡剂来制备挤出聚苯乙烯泡沫体。然而,水和二氧化碳均难于在挤出发泡工艺过程中结合到聚苯乙烯中。尤其是水难于在挤出发泡过程中结合到聚苯乙烯熔体中,原因在于水在聚苯乙烯中的低溶解性。

[0007] 挤出聚苯乙烯领域包括很多促进水在形成挤出聚苯乙烯泡沫体中用作发泡剂的方法。例如,美国专利 (USP) 5475035 描述了在引入水之前冷却聚合物熔体。USP4559367 描述了将含水有机植物性物质混入到聚合物熔体中,从而将水引入到聚合物熔体中用于发泡。吸收性粘土在聚合物熔体中的使用也是已知的用于提高水在聚合物熔体中的分散的手段,因为水将被吸收到粘土粒子中 (参见,例如,美国专利申请 2002/0198272, 2003/0130364 和 2007/0179205)。

[0008] 通常与采用水作为发泡剂制备的挤出聚苯乙烯泡沫体相关的一种特性是双峰泡孔尺寸结构的形成 (参见例如 USP4559367, 美国专利申请 2002/0198272、2003/0130364 和 2007/0179205)。双峰泡沫体结构曾经是理想的,原因在于能够提供改进的热绝缘稳定性。然而,当使用高含量的高成核性发泡剂比如氢氟烃 (例如, HFC-134a) 和 CO<sub>2</sub> 时,和 / 或当可发泡 聚合物组合物 (聚合物凝胶) 温度高于 220℃ 时,更难于以可控方式制备双峰结构。

[0009] 在制备挤出聚合发泡体中使用水作为发泡剂也在制备挤出聚苯乙烯泡沫体中引入了化学挑战。水可以溶解盐并且在可发泡聚苯乙烯熔体中用作盐的传输介质以促进盐在挤出模唇上的堆积,这与在挤出泡沫体中引起差的表皮品质相关,因为盐在挤出过程中在泡沫体的表面内成沟 (gouge) (参见例如美国专利申请 2008/0293839)。阳离子在可发泡聚合物组合物和泡沫体中的存在通常是不适宜的,因为它们可以与所存在的阴离子配合而形成不适宜的堆积在模唇上的盐。然而,令人惊奇地,钡阳离子不产生在引起模唇堆积方面的问题。

[0010] 期望的是,通过找到一种使用包含水,优选包含水和二氧化碳的发泡剂组合物来制备具有单峰泡孔尺寸分布和最小气孔的挤出聚苯乙烯泡沫体的方式,以促进挤出聚苯乙烯泡沫体技术。特别期望的是,制备平均 3 维泡孔尺寸为至少 0.10 毫米并且密度为 40 千克 / 立方米以下的这种泡沫体。还期望的是使用以下可发泡凝胶组合物制备聚苯乙烯泡沫体,所述可发泡凝胶组合物含有少量的水可提取盐,具体是,按每百万重量份的聚合物计,50 重量份以下的除钡阳离子之外的阳离子。

### [0011] 发明简述

[0012] 本发明通过解决了使用含有水的发泡剂组合物来提供具有单峰泡孔尺寸分布和最小气孔的聚苯乙烯泡沫体必需遇到的问题而使挤出聚苯乙烯泡沫体技术的状态得到了进展。发泡剂组合物还可以包含二氧化碳。聚苯乙烯泡沫体可以具有至少 0.10 毫米的平均 3- 维泡孔尺寸和 40 千克 / 立方米以下的密度, 并且按每百万重量份 (ppm) 的聚合物计, 理想地包含 50 重量份以下的除钡之外的阳离子。

[0013] 本发明源自令人惊奇地发现了某些吸收性粘土, 其促进水作为发泡剂在形成挤出聚苯乙烯泡沫体的使用而不引起双峰泡孔形成, 并且产生令人惊奇地少的阳离子, 这可以有助于导致任何显著程度的模唇堆积的水可溶盐。结果, 包含这些特殊粘土有助于包含作为发泡剂的水, 而不产生明显数量的气孔或损伤挤出聚合物泡沫体的表面质量。所述特殊吸收性粘土 是多水高岭土粘土。

[0014] 在第一方面中, 本发明是一种用于制备挤出聚苯乙烯泡沫体制品的的方法, 所述方法包括下列步骤: (a) 在初始温度和压力下, 在挤出机中提供包含聚苯乙烯均聚物、发泡剂组合物和多水高岭土粘土粒子的可发泡聚苯乙烯组合物; (b) 将可发泡聚苯乙烯组合物挤出到压力低于所述初始压力的环境中; 以及 (c) 使可发泡聚合物组合物膨胀成具有限定泡孔的聚苯乙烯基体的挤出聚苯乙烯泡沫体制品; 其中所述发泡剂包含浓度为 0.5 重量份以上并且 3 重量份以下的水, 所述粘土以大于 0.1 重量份并且 5 重量份以下的浓度存在, 并且其中所述挤出聚苯乙烯泡沫体制品具有单峰泡孔尺寸分布并且含有 50ppm 以下的除钡之外的全部阳离子, 在此对于水和粘土浓度的重量份是基于所述可发泡聚合物组合物中 100 重量份的全部聚合物计的。

[0015] 在第二方面中, 本发明是一种挤出聚苯乙烯泡沫体制品, 该制品包含: (a) 限定泡孔的聚苯乙烯基体; 以及 (b) 多水高岭土粘土粒子, 所述多水高岭土粘土粒子以基于聚合物基体中 100 重量份的全部聚合物大于 0.01 重量% 并且 5 重量% 以下的浓度分散在聚苯乙烯基体中; 其中所述聚苯乙烯泡沫体具有单峰泡孔尺寸分布并且包含 50ppm 以下的除钡以外的全部阳离子。

[0016] 本发明的方法可以用于制备本发明的挤出聚苯乙烯泡沫体。本发明的挤出聚苯乙烯泡沫体可用于使用聚苯乙烯泡沫体的任何地方, 包括绝热应用以及艺术品和工艺品应用。

### [0017] 发明详述

#### [0018] 术语

[0019] 长度、宽度、厚度。挤出聚合物泡沫体制品典型地具有三个相互正交的尺寸: 长度、宽度和厚度。长度是等于最大量值尺寸的尺寸, 并且通常在制品挤出的方向上延伸。宽度等于或大于厚度的量值。

[0020] 主表面。制品的主表面具有等于制品任意表面的最大平面表面积的平面表面积。典型地, 泡沫体的长度和宽度尺寸限定泡沫体的主表面。平面表面积是指投射到平面上而消除对表面积有贡献的表面纹理的表面的面积。

[0021] 三维泡孔尺寸。三维泡孔尺寸是在限定了泡孔的泡沫体的长度、宽度和厚度方向上的泡孔尺寸的平均值。根据 ASTM 法 D3576 测量在任意给定方向上的泡孔尺寸。

[0022] 单峰泡孔尺寸分布。如果将泡孔的数量对泡孔尺寸 (四舍五入至最接近 0.05 毫

米)所作的图显示一个峰,则泡沫体具有“单峰泡孔尺寸分布”。相反,具有多峰泡孔尺寸分布的泡沫体在类似图中显示出多于一个峰。从切割的泡沫体表面上测量至少 100 个泡孔,以产生用于确定泡沫体是单峰还是多峰的图。如果对于与给定泡孔尺寸相邻的两个紧接着更小和两个紧接着更大泡孔尺寸而言,总数(population)保持不变或连续降低,则在这样的图中,在该给定泡孔尺寸出现峰值。

[0023] 气孔。气孔在文献中也称作“针孔”,并且是指在伪空隙形式的多泡孔状泡沫结构中的缺陷,所述伪空隙在尺寸上是多个泡孔直径。气孔可以经由泡沫体表面而破裂,从而在表面上产生凹陷。气孔还可以保持隐藏在泡沫体的表面下面,并且在切割泡沫体时显示出来。气孔是不适宜的,并且可以引起泡沫体的结构弱化,并且增加经由泡沫体的热传导性。

[0024] 百分之一份,或“pph”是指按聚合发泡体中每一百重量份的聚合物计的重量份,除非有另外指出。

[0025] 百万分之一份,或“ppm”是指按聚合发泡体中每百万重量份的聚合物计的重量份,除非有另外指出。

[0026] ASTM是指美国试验与材料协会,并且通过编号规定标准的试验方法。在此,试验方法对应于试验编号的带有连字符号的后缀所确定的那年的方法,或在没有这种后缀的情况下,对应于在本文献的优先权日之前最新的测试方法。

[0027] “和/或”是指“和,或作为备选方案”。“多个”是指两个以上。所有的范围均包含端点,除非有另外指出。

#### [0028] 方法

[0029] 本发明的方法是用于制备挤出聚苯乙烯泡沫体制品的挤出发泡方法。为了进行挤出发泡方法,在初始压力和温度下,在挤出机中提供包含发泡剂和连续热塑性聚合物相的可发泡聚合物组合物。所述初始温度高于所述连续热塑性聚合物相的软化温度。

[0030] 软化温度是非晶聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )或在多个非晶聚合物的共混物中表现出的最高 $T_g$ ,半结晶聚合物的熔融温度( $T_m$ ),或在多个半结晶聚合物的共混物中最高的 $T_m$ 。如果连续热塑性聚合物相既具有连续的非晶聚合物又具有连续的半结晶聚合物(与一种分散在另一种中的情况相反),则软化温度是一种或多种连续半结晶聚合物的最高 $T_m$ 和一种或多种连续非晶聚合物的最高 $T_g$ 中的更高的那一个。

[0031] 初始压力是充分高的,而阻止可发泡聚合物组合物内的发泡剂膨胀。因此,初始压力是充分高的,而阻止发泡,并且将取决于所存在的发泡剂的类型和浓度。通过少量的实验,本领域技术人员容易且常规确定初始压力。

[0032] 在发泡温度,将所述可发泡聚合物组合物通过发泡模头挤出至压力低于初始压力并且低得足以使可发泡聚合物组合物发泡的环境。发泡温度理想地低于初始温度。使该可发泡聚合物组合物膨胀成聚合物泡沫体,典型地,随其冷却以形成稳定的热塑性聚合物泡沫体。

[0033] 本发明方法的可发泡聚合物组合物是一种可发泡聚苯乙烯组合物,这意味着所述连续热塑性聚合物相包含聚苯乙烯均聚物作为连续聚合物。聚苯乙烯均聚物典型地为热塑性聚合物连续相中的连续热塑性聚合物(按所有连续热塑性聚合物重量计)的 50 重量%(wt%)以上,优选 70 重量%以上,并且可以是 80 重量%以上,90 重量%以上,甚至 100 重量%。

[0034] 在所述可发泡聚合物组合物中的发泡剂包含水。水典型地以每一百重量份 (pph) 聚合物计为 0.5 重量份以上的浓度存在, 优选为 1pph 以上, 并且可以以 1.5pph 以上并且甚至 2pph 以上的浓度存在。在可发泡聚合物组合物中更多的水作为环境发泡剂是理想的。典型地, 为了使泡沫体中的气孔最小, 以及为通过避免在发泡过程中的过度膨胀来保持低密度闭孔泡沫体的尺寸稳定性, 水以 3 重量%以下的浓度存在。

[0035] 在一个适宜的实施方案中, 发泡剂还包含二氧化碳。理想地, 所存在的二氧化碳的量为 0.5pph 以上, 优选 1pph 以上, 并且可以为 2pph 以上, 3pph 以上, 甚至 4pph 以上。通常地, 二氧化碳的量为 6pph 以下, 以保持 0.10 毫米以上的平均泡孔尺寸。

[0036] 包含水和任选包含二氧化碳的发泡剂还可以包含任何其它发泡剂或 2 种以上的另外发泡剂的组合。合适的另外发泡剂包括一种或多种以下的发泡剂: 无机气体, 比如氩气、氮气和空气; 有机发泡剂, 比如具有 1 至 9 个碳的脂族和环状烃, 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; 具有 1 至 5 个碳的完全和部分卤代的烷烃和烯烃, 优选是不含氯的 (例如, 二氟甲烷 (HFC-32)、全氟甲烷、乙基氟 (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)、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 和 1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc)); 全部和部分卤化的聚合物和共聚物, 理想地, 氟化的聚合物和共聚物, 还更优选是不含氯的氟化聚合物和共聚物; 具有 1 至 5 个碳的脂族醇, 比如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇; 含羰基化合物, 比如丙酮、2-丁酮和乙醛; 含醚化合物, 比如二甲醚、二乙醚、甲基乙基醚; 羧酸酯化合物, 比如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯; 羧酸和化学发泡剂, 比如偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺基-酰肼, 4,4'-氧苯磺酰基氨基脲, 对甲苯磺酰基氨基脲, 偶氮二羧酸钡, N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺, 和三胍基三嗪。

[0037] 可发泡聚合物组合物还包含分散到整个可发泡聚合物组合物中的多水高岭土粘土粒子。令人惊奇地, 多水高岭土粘土是独特适合于本发明的并且是本发明所需要的。多水高岭土促进了水发泡剂向可发泡聚合物组合物的结合, 还在可发泡聚合物组合物中产生了令人惊奇地少的阳离子。多水高岭土粘土似乎具有非离子交换性质, 这种性质限制了导致模头堆积的碱金属阳离子的可获得性。因此, 多水高岭土对于改进水作为发泡剂使用而不由于盐的模头堆积而引起挤出聚合物泡沫体的差的品质和外观是理想的。

[0038] 不同于多水高岭土的粘土 (例如, 包括蒙皂石的粘土, 比如蒙脱石、水辉石、皂石、贝得石和硅镁石) 已经被发现在当以等量装载量并且在含水发泡剂的存在下使用时所产生的聚苯乙烯泡沫体中产生比多水高岭土多几倍的阳离子, 甚至多几个数量级的阳离子。这些阳离子可以导致模头堆积和差的泡沫体表皮品质。因此, 换言之, 在挤出聚合发泡体中, 多水高岭土比等量装载的其它粘土令人惊奇地产生了更少的阳离子。事实上, 在挤出聚合发泡体中, 多水高岭土可以比等量装载的其它粘土产生少于一半量的阳离子。在挤出聚合发泡体中, 使用多水高岭土可以产生每百万重量份聚合物 (ppm) 为 50 重量份以下, 甚至 30ppm 以下的除钡之外的阳离子。

[0039] 多水高岭土粘土可以包含有机表面处理剂或涂层。有机表面处理剂或包覆层可以有利于改进粘土在聚合物中的分散性。合适用作有机表面处理剂或包覆层的材料包括列

出在 McCutcheon 的第 2 卷中（北美版的功能材料 (Functional Material North America Edition), 128-148 页（通过引用结合在此））的分散剂, 和偶联剂, 比如在 R. Gaechter 等编辑的塑料添加剂手册 (Plastic Additive Handbook) (1990) 9. 3. 5 章, 544-546 页（通过引用结合在此）中所描述的硅烷和钛酸酯化合物。功能化的苯乙烯类共聚物也是合适的有机表面处理剂或包覆层材料, 并且包括苯乙烯与丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯酸酯、马来酸酐和甲基丙烯酸酯的共聚物。典型地, 如果多水高岭土粘土包含有机表面处理剂或包覆层, 则粘土在将所述粘土分散到聚合物组合物中进行发泡之前将接受所述处理剂或包覆层。特别地, 多水高岭土粘土还可以没有有机表面处理剂或包覆层。

[0040] 多水高岭土粘土粒子具有 0.1 微米 (microns) 以上的平均粒径, 典型地 1 微米以上的平均粒径, 并且可以是 10 微米以上, 甚至 20 微米以上。理想地, 多水高岭土粘土粒子具有 50 微米以下的平均粒径。平均粒径小于 0.1 微米的多水高岭土粘土粒子在技术上是可接受的, 但是一般是昂贵的, 原因在于研磨到这么小的尺寸是复杂的。平均尺寸大于 50 微米的多水高岭土粘土粒子在技术上也是可接受的, 但是大尺寸增加了使泡孔壁破裂的趋势, 并且可以通过降低每单位重量粘土的粘土表面积的量来降低粘土的水吸收效率。理想地, 在粘土干法筛分之后, 200 目筛上将保留少于 4 重量%的多水高岭土粘土。

[0041] 多水高岭土粘土粒子以大于 0.1pph、优选 0.5pph 以上、更优选 1pph 以上的浓度存在。通常地, 粘土粒子以 3pph 以下的浓度存在。使粘土浓度增加到高于 3pph 可以降低所得泡沫体的抗压强度, 并且引起泡孔结构完整性的损失和开孔的产生。

[0042] 除多水高岭土粘土粒子之外, 可发泡聚合物组合物还可以包含另外的添加剂。合适的另外添加剂包括红外衰减剂（例如, 炭黑、石墨、金属薄片、二氧化钛）; 成核剂（例如, 滑石和硅酸镁）; 阻燃剂（例如, 溴化阻燃剂, 比如六溴环十二烷和溴化聚合物, 磷阻燃剂, 比如磷酸三苯酯和可以包含协同剂的阻燃剂包, 比如, 二枯基和聚枯基的阻燃剂包）; 润滑剂（例如, 硬脂酸钙和硬脂酸钡）; 和酸清除剂（例如, 环氧树脂和有机锡稳定剂, 如在美国专利申请 2008/0293839 中所述）。另外添加剂的总量典型地为 15pph 以下。

[0043] 由于可发泡聚合物组合物在挤出时膨胀, 它膨胀成本发明的聚合泡沫体制品。可发泡聚合物组合物膨胀成具有单峰泡孔尺寸分布和令人惊奇地少的气孔的挤出聚苯乙烯泡沫体制品。典型地, 挤出聚苯乙烯泡沫体制品具有每平方厘米少于 10 个气孔的横截面（参见表 2 的关于如何测量气孔的脚注 d）。

[0044] 理想地, 可发泡聚合物组合物膨胀成平均三维泡孔尺寸为至少 0.10 毫米并且典型地为 2 毫米以下的挤出聚苯乙烯聚合物泡沫体制品。挤出聚苯乙烯泡沫体制品的密度理想地为 40 千克 / 立方米 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) 以下, 优选  $38\text{kg}/\text{m}^3$  以下, 还更优选  $35\text{kg}/\text{m}^3$  以下并且再更优选  $32\text{kg}/\text{m}^3$  以下。通常地, 发生膨胀以产生密度为  $18\text{kg}/\text{m}^3$  以上的挤出聚苯乙烯聚合物泡沫体制品。

#### [0045] 挤出聚苯乙烯泡沫体制品

[0046] 本发明的挤出聚苯乙烯泡沫体制品包含限定多个泡孔的聚苯乙烯基体。聚苯乙烯基体具有包含聚苯乙烯均聚物的连续热塑性聚合物相。理想地, 聚苯乙烯均聚物为在聚苯乙烯基体中的连续热塑性聚合物的 50 重量%以上, 优选 70 重量%以上, 并且可以是 80 重量%以上, 90 重量%以上, 甚至 100 重量%。

[0047] 挤出聚苯乙烯泡沫体制品的泡孔限定单峰泡孔尺寸分布（即, 挤出聚苯乙烯泡沫

体具有单峰泡孔尺寸分布)。理想地,挤出聚苯乙烯泡沫体具有至少 0.10 毫米并且典型地 2 毫米以下的平均三维泡孔尺寸。

[0048] 挤出聚苯乙烯泡沫体制品包含分散在聚苯乙烯基体内的多水高岭土粘土粒子。多水高岭土粘土粒子如同对可发泡聚合物组合物所描述的那样。

[0049] 与可发泡聚合物组合物一样,多水高岭土粘土粒子以大于 0.1pph,优选 0.5pph 以上,更优选 2pph 以上并且可以是 5pph 以上的浓度存在。通常地,粘土粒子以 5pph 以下的浓度存在。

[0050] 与可发泡聚合物组合物一样,在挤出聚苯乙烯泡沫体制品中还可以存在另外的添加剂。合适的另外添加剂和合适浓度与已经对可发泡聚合物组合物所规定的一样。

[0051] 挤出聚苯乙烯泡沫体制品的密度理想地为 40 千克/立方米 ( $\text{kg/m}^3$ ) 以下,优选为  $38\text{kg/m}^3$  以下,还更优选为  $35\text{kg/m}^3$  以下并且再更优选为  $32\text{kg/m}^3$  以下。通常地,为了获得机械完整性,该密度为  $18\text{kg/m}^3$  以上。

[0052] 典型地,挤出聚苯乙烯泡沫体制品具有每平方厘米少于 10 个气孔的横截面(参见表 2 的关于如何测量气孔的脚注 d)。

[0053] 挤出聚苯乙烯泡沫体制品理想地具有主表面,优选每一个表面都没有肉眼可见缺陷,所述缺陷是经由表面破裂的线、切口、裂缝和气孔形式。

## 实施例

[0054] 下列实施例用于说明本发明的具体实施方案。

[0055] 使用诱导耦合等离子体发射光谱法确定可水溶解阳离子在实施例和比较例的泡沫体样品中的浓度。通过将 0.2-0.3 克的泡沫体样品溶解在 20 毫升二氯甲烷中而从所述样品中提取可水溶解的物质,添加 20 毫升去离子水,机械振动 20 分钟并且使有机层和水层分离。通过 0.45 微米注射过滤器过滤将水层的等分试样移除。通过掺入 4.75 毫升的等分试样部分和 0.25 毫升的浓硝酸而制备出用于金属离子分析的等分试样。使用诱导耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)分散被掺入的部分。

[0056] 使用处于轴向可视模式的 PerkinElmer Optima4300DV ICP-AES 进行分析。使用蠕动泵和具有同心喷射室的十字流动喷雾器引入用于分析的样品。典型的操作条件如下:

[0057]

|                |       |
|----------------|-------|
| 等离子体参数         |       |
| 等离子体气体         | 氩气    |
| 入射功率(瓦特)       | 1300  |
| 高于负载线圈(mm)     | 15    |
| 等离子体气体(L/min.) | 15    |
| 冷却剂气体(L/min.)  | 0.5   |
| 喷雾器气体(L/min.)  | 0.8   |
| 源平衡延迟(秒)       | 15    |
| 等离子体气溶胶类型      | 湿     |
| 喷雾器启动条件        | 渐进    |
| 蠕动泵参数          |       |
| 样品流量(mL/min.)  | 1.0   |
| 样品通过时间(sec.)   | 60    |
| 洗涤频率           | 在样品之间 |
| 洗涤速率(mL/min.)  | 1.0   |



|           |            |
|-----------|------------|
| 洗涤时间      | 60         |
| 仪器参数      |            |
| 分辨率(设定)   | 正常         |
| 读数延迟时间(秒) | 35         |
| 读数时间      | 自动         |
| 最小读数时间(秒) | 5          |
| 最大读数时间(秒) | 20         |
| 算法        | 峰面积:3pts/峰 |
| 校准等式      | 线性运算的强度    |
| 积分        | 3          |

[0058] 使用标准浓度在 0.25、1.0 和 5 微克/毫升的范围的多元素和矿物标准以及 5% 硝酸空白,采用三点直线校准法(three point linear calibration),校准 ICP-AES。证实了对于被鉴定的所提及材料的标准的精确性(APG4072)。

[0059] 实施例 1 和比较例 A-E:粘土和离子

[0060] 实施例(Ex)1 和比较例(Comp Exs)A-E 示出了:在使用水性发泡剂和溴化阻燃剂时,在挤出聚合泡沫体中,多水高岭土粘土比其它粘土产生了令人惊奇地少的阳离子。

[0061] 使用挤出发泡法制备实施例 1 和比较例 A-E,所述挤出发泡法包括具有进料喉、发泡剂混合器部分和在挤出机排出处的发泡模头的挤出机。

[0062] 按下列比率将下列组分提供至挤出机的进料喉:100 重量份的聚苯乙烯均聚物(STYRON® F168, STYRON 是陶氏化学公司的商品名)、0.2 重量份的硬脂酸钡,0.3 重量份的聚乙烯(AFFINITY® PE2247, AFFINITY 是陶氏化学公司的商品名)和 0.9 重量份的阻燃剂包,所述阻燃剂包含有 88 重量%的六溴环十二烷和 12 重量%甲酚酚醛清漆环氧树脂(Araldite™ECN1280, Araldite 是 Huntsman Advanced Material Americas Inc. 的商品名)。还将 1.6 重量份的粘土添加剂(参见用于标识粘土的表 1)直接进料到挤出机进料喉中。在 205℃的初始温度,挤出机将这些组分共混在一起以形成聚合物凝胶。

[0063] 表 1

[0064]

| 样品    | 粘土           | 来源                                     |
|-------|--------------|----------------------------------------|
| 实施例 1 | 多水高岭土        | “Dow Clay”, 来自 Plainsman Clays Limited |
| 比较例 A | 膨润土(蒙皂石)     | Bentonite ASAMA, 来自日本的 Hojan Co. Ltd   |
| 比较例 B | 钠型氟云母(蒙皂石)   | “Somasif ME100”, 来自 Co-OP Chemical Co. |
| 比较例 C | 皂石(蒙皂石)      | “200 mesh Saponite”, 来自 IMV Nevada     |
| 比较例 D | 海泡石(homite)  | “IGS”, 来自 IMV Nevada                   |
| 比较例 E | 绿坡缕石(homite) | “ATTAGEL 20”, 来自 Engelhard Corp.       |

[0065] 每一种粘土都具有使得在粘土经过干法筛分之后少于 4 重量%的粘土留在 200 目筛上的充分小粒子尺寸。

[0066] 聚合物凝胶继续通过挤出机到达发泡剂混合部,在此,发泡剂在 14.5 兆帕 (2100 磅 / 平方英寸) 的初始压力下被注射到聚合物凝胶中。发泡剂由 7.5 重量份的 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)、1.0 重量份的二氧化碳和 1.25 重量份水构成,其中所述重量份相对于 100 重量份聚苯乙烯计。将发泡剂混合到聚合物凝胶以形成可发泡聚合物组合物。

[0067] 将可发泡聚合物组合物冷却到 130℃,并且将可发泡聚合物组合物在 6.55 兆帕 (950 磅 / 平方英寸) 的压力下,通过可调节的狭缝挤出模头挤出到环境温度 (约 25℃) 和大气压 (760mm 汞柱) 中,并且使可发泡聚合物组合物膨胀成聚合泡沫体。表 2 提供了所得泡沫体的特性。除了这些特性之外,每一种泡沫体均具有单峰泡孔尺寸分布。

[0068] 表 2

[0069]

| 样品                     | 可水溶<br>解 的<br>Na <sup>a</sup><br>(ppm) | 可水溶<br>解 的<br>Ca <sup>a</sup><br>(ppm) | 可水溶<br>解 的<br>Mg <sup>a</sup><br>(ppm) | 密度 w/<br>表皮 <sup>b</sup><br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 密 度<br>w/o 表<br>皮 <sup>c</sup><br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 平均 3 维<br>泡孔尺寸<br>(mm) | 气 孔<br>的 数<br>量 <sup>d</sup> |
|------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 实施例 1<br>(多水高岭土)       | <10                                    | 11                                     | <10                                    | 36.5                                             | 31.1                                                   | 0.13                   | 6                            |
| 比较例 A<br>(蒙皂石/膨润土)     | 74                                     | 77                                     | <10                                    | 34.7                                             | 31.4                                                   | 0.14                   | 3                            |
| 比较例 B<br>(蒙皂石/氟云母)     | 120                                    | <10                                    | 30                                     | 34.2                                             | 32.1                                                   | 0.14                   | 1                            |
| 比较例 C<br>(蒙皂石/皂石)      | 180                                    | 35                                     | 44                                     | 34.8                                             | 31.6                                                   | 0.16                   | 4                            |
| 比较例 D<br>(homite/海泡石)  | 22                                     | 220                                    | 44                                     | 36.8                                             | 32.7                                                   | 0.094                  | 7                            |
| 比较例 E<br>(homite/绿坡缕石) | <10                                    | 49                                     | 31                                     | 35.6                                             | 31.4                                                   | 0.11                   | 6                            |

[0070] <sup>a</sup> 可水溶解的钠 (Na)、钙 (Ca) 和镁 (Mg) 是以每百万重量份聚合物的重量份 (ppm) 报导的。

[0071] <sup>b</sup> 根据试验方法 ASTM D3575-93 后缀 W 和方法 A 测量具有表皮的泡沫体密度。

[0072] <sup>c</sup> 使用,例如切肉机,以与在具有表皮的情况下的方法,但是在切掉距离泡沫体的主表面以及与泡沫体的主表面相反的表面的顶部 2.5 毫米之后,测量没有表皮的泡沫体密度。

[0073] <sup>d</sup> 通过使用切肉机,切割垂直于泡沫体样品的主表面的 0.5 毫米厚横截面薄片,将

该薄片放置在透光箱上并且计数在该薄片中心的 1 厘米直径斑点中光亮斑点的数量,以测量在泡沫体样品中气孔的数量。亮斑在尺寸上超过个多个泡孔并且在外观上相对于一般的泡沫体突出。亮斑是气孔。测量在沿主表面分隔 0.67 米的三个不同横截面薄片上的气孔数量。将这三个样品的气孔的数量取平均值,以确定泡沫体的气孔的数量。

[0074] 这个实施例和比较例示出了多水高岭土粘土相对于其它粘土的有利之处在于在发泡工艺过程中产生更少的离子。多水高岭土粘土样品几乎显示出不可检测量的除钡之外的其它可水溶解阳离子和少于 30ppm 的除钡之外的其它阳离子。homite/ 绿坡缕石是其次最好的,其产生至少 80ppm 的除钡之外的阳离子,即,超过多水高岭土实施例的许多非钡阳离子的两倍。更少的非钡阳离子对于制备高品质的泡沫体表面是有益的,原因在于离子越少,在可水溶盐在发泡模头上的堆积越少,而这种堆积倾向于在可发泡聚合物组合物被挤出时在表面成沟(参见,例如,美国专利申请 2008/0293839 关于在发泡模头上的盐堆积及其对泡沫体品质的影响的论述)。

[0075] 实施例 2 和比较例 F:粘土和泡沫体品质

[0076] 使用类似于前面的实施例和比较例的挤出泡沫体工艺制备实施例 2 和比较例 F,该挤出泡沫体工艺包括具有进料喉的挤出机、发泡剂混合部和在挤出机排放处的发泡模头。

[0077] 比较例 F

[0078] 将下列组分以下列比率提供至挤出机的进料喉:100 重量份聚苯乙烯均聚物(STYRON® F168, STYRON 是陶氏化学公司的商标)、0.2 重量份硬脂酸钡,0.3 重量份聚乙烯(AFFINITY® PE2247, AFFINITY 是陶氏化学公司的商标)和 0.9 重量份的阻燃剂包,所述阻燃剂包包含 88 重量%的六溴环十二烷和 12 重量%的甲酚酚醛清漆环氧树脂(Araldite™ ECN1280, Araldite 是 Huntsman Advanced Material Americas Inc. 的商标)。在 205℃ 的初始温度下,挤出机将这些组分共混而形成聚合物凝胶。

[0079] 聚合物凝胶前进通过挤出机至发泡剂混合部,在此,发泡剂在 14.5 兆帕(2100 磅/平方英寸)的初始压力下被注射到聚合物凝胶内。发泡剂由 7.5 重量份的 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),1.0 重量份二氧化碳和 0.5 重量份的水构成,所述重量份相对于 100 重量份聚苯乙烯计。将发泡剂混合到聚合物凝胶中,以形成可发泡聚合物组合物。

[0080] 将可发泡聚合物组合物冷却到 130℃,并且将可发泡聚合物组合物在 6.55 兆帕(950 磅/平方英寸)的压力下,通过可调节的狭缝挤出模头挤出到环境温度(约 25℃)和大气压(760mm 汞柱)中,并且使可发泡聚合物组合物膨胀成聚合泡沫体(比较例 F)。

[0081] 实施例 2

[0082] 使用类似于比较例 F 的加工条件制备实施例 2。以下列方式改变配方:将水浓度增加到 1.25pph 并且包含 1.68pph 的多水高岭土粘土(“陶氏粘土”,由 Plainsman Clays Limited 提供),所述多水高岭土粘土为聚苯乙烯(STYRON™680, STYRON 是陶氏化学公司的商标)中的 10 重量%浓缩物形式,添加剂被添加在挤出机进料喉处。实施例 2 具有单峰泡孔尺寸分布。

[0083] 表 3 显示了比较例 F 和实施例 2 的特性。实施例 2 示出了本发明的方法和挤出泡沫体制品。比较例 F 与实施例 2 相比显示:没有粘土导致了差品质的泡沫体(泡孔缺陷的数量大)。

[0084] 表 3

[0085]

| 样品               | 可水溶解的 Na <sup>a</sup><br>(ppm) | 可水溶解的 Ca <sup>a</sup><br>(ppm) | 可水溶解的 Mg <sup>a</sup><br>(ppm) | 密度 w/<br>表皮 <sup>b</sup><br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 密度 w/o<br>表皮 <sup>c</sup><br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 平均三维泡孔尺寸<br>(mm) | 气孔的数量 |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|-------|
| 实施例 2<br>(多水高岭土) | <10                            | 25                             | <10                            | 35.6                                             | 31.4                                              | 0.10             | 2     |
| 比较例 F<br>(没有粘土)  | <10                            | <10                            | <10                            | 36.5                                             | 32.7                                              | 0.11             | 24    |

[0086] <sup>a, b, c</sup> [ 脚注与表 2 中的脚注相同 ]