



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107614582 B

(45) 授权公告日 2021. 09. 28

(21) 申请号 201680031249.6

(22) 申请日 2016.05.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107614582 A

(43) 申请公布日 2018.01.19

(30) 优先权数据
62/167,949 2015.05.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/034012 2016.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/196100 EN 2016.12.08

(73) 专利权人 欧文斯科宁知识产权资产有限公
司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 韩向民 Y·德拉韦兹
C·J·博德莱奥克斯
M·Z·维克里 C·特纳

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 张钦

(51) Int.Cl.
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

(56) 对比文件
W0 2014152410 A1, 2014.09.25

审查员 程星光

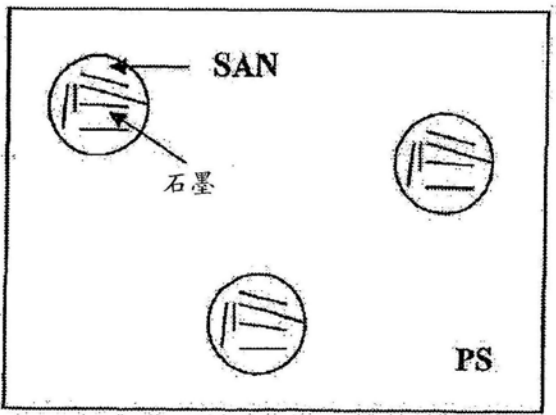
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

挤出的聚苯乙烯泡沫体

(57) 摘要

提供制造挤出的聚苯乙烯 (XPS) 泡沫体的组合物和方法。所述组合物包含增加浓度的石墨作为红外衰减剂, 以实现具有改进的绝热性能, 同时在XPS泡沫体内仍然维持低含量开孔的XPS泡沫体。



1. 一种可发泡的聚合物混合物,其由下述物质组成:

由聚苯乙烯组成的第一相区域;

发泡剂组合物,其包含一种或多种氢氟烯烃、以及选自氢氟烃和二氧化碳的一种或多种助发泡剂;

包含石墨母料的第二相区域,其中所述石墨母料包含基于所述可发泡的聚合物混合物的总重量0.5-5wt%的包括石墨的至少一种红外衰减剂,其中所述石墨配混在苯乙烯-丙烯腈共聚物载体组分中且包含在所述苯乙烯-丙烯腈共聚物载体组分内;和

任选地,一种或多种选自成核剂、颜料、抗氧剂、填料、抗静电剂、杀生物剂、着色剂、油、阻燃剂协同剂和UV吸收剂的添加剂。

2. 权利要求1的可发泡的聚合物混合物,其中所述至少一种红外衰减剂占0.8-2.0wt%,基于所述可发泡的聚合物混合物的总重量。

3. 权利要求1的可发泡的聚合物混合物,其中所述发泡剂组合物包含一种或多种氢氟烯烃、二氧化碳和一种或多种氢氟烃。

4. 权利要求3的可发泡的聚合物混合物,其中所述一种或多种氢氟烯烃包括HFO-1234ze。

5. 权利要求4的可发泡的聚合物混合物,其中所述一种或多种氢氟烃包括HFC-152a。

6. 一种挤出的聚合物泡沫体,其由可发泡的聚合物材料制备,所述可发泡的聚合物材料由下述物质组成:

聚苯乙烯;

发泡剂组合物,其包含一种或多种氢氟烯烃、以及选自氢氟烃和二氧化碳的一种或多种助发泡剂;

石墨母料,其包含配混在苯乙烯-丙烯腈共聚物载体组分中且包含在所述苯乙烯-丙烯腈共聚物载体组分内的石墨;和

任选地,一种或多种选自成核剂、颜料、抗氧剂、填料、抗静电剂、杀生物剂、着色剂、油、阻燃剂协同剂和UV吸收剂的添加剂。

7. 权利要求6的挤出的聚合物泡沫体,其具有0.05-0.11mm的平均泡孔尺寸。

8. 权利要求7的挤出的聚合物泡沫体,其具有0.10-0.11mm的平均泡孔尺寸。

挤出的聚苯乙烯泡沫体

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2015年5月29日提交的关于EXTRUDED POLYSTYRENEFOAM的美国临时专利申请序列号No.62/167,949的优先权和所有权益,其全部公开内容在本文中通过参考全文引入。

发明领域

[0003] 本发明的公开内容涉及制造挤出的聚苯乙烯(XPS)泡沫体的组合物和方法。特别地,本发明的公开内容涉及使用增加浓度的石墨作为红外衰减剂,以获得具有改进的隔热性能、同时仍然维持XPS泡沫体内低含量开孔的XPS泡沫体。

背景技术

[0004] 已知在典型的泡沫体中总的传热可分成三个部分:从气体(或发泡剂蒸汽)导热,从聚合物固体(其中包括泡孔壁和支柱)导热,和横跨泡沫体的热辐射。Schutz and Glicksman, J. Cellular Plastics, Mar.-Apr., 114-121 (1984)。一般地,据估计,65%的传热借助通过气相的导热,25%通过热辐射,和其余10%通过固相导热。

[0005] 作为传热的独立路径,热辐射占据约25%的红外光形式的总的转移能量。因此,期望寻求可通过吸收,反射或折射来衰减红外光的材料。有效的红外衰减剂(IAA)有利于增加的反射和吸收以及降低的热辐射的传输。已表明石墨是有效的IAA,和低含量的石墨可改进多达15%的R值。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明的各种例举实施方案涉及制造挤出的聚合物泡沫体的组合物与方法。本文公开的制造挤出的聚合物泡沫体的组合物和方法使用增加浓度的石墨作为红外衰减剂,同时在XPS泡沫体内仍然维持低含量的开孔。

[0008] 根据一些例举的实施方案,公开了可发泡的聚合物混合物。可发泡的聚合物混合物包括主要的聚合物组合物、发泡剂组合物、和配混在载体聚合物组分内的至少一种红外衰减剂化合物。

[0009] 根据一些例举的实施方案,公开了制造挤出的聚合物泡沫体的方法。所述方法包括将主要的聚合物组合物引入到螺杆挤出机内,以形成聚合物熔体,将发泡剂组合物注入到所述聚合物熔体内,以形成可发泡的聚合物材料,和将至少一种红外衰减剂注入到所述聚合物熔体内,其中将至少一种红外衰减剂配混在载体聚合物组分内。挤出的聚合物泡沫体显示出小于5%的开孔含量。

[0010] 根据一些例举的实施方案,公开了挤出的聚合物泡沫体。挤出的聚合物泡沫体包括可发泡的聚合物材料。可发泡的聚合物材料包括主要的聚合物组合物、发泡剂组合物和配混在载体聚合物组分内的石墨红外衰减剂。挤出的聚合物泡沫体显示出小于5%的开孔含量。

[0011] 附图简述

[0012] 一旦考虑本发明的下述详细公开内容,则本发明的各种优点将变得显而易见,特别地当结合附图考虑时,其中:

[0013] 图1是根据本发明的实践方法有用的例举挤出装置的示意图。

[0014] 图2示出了根据本发明的例举实施方案在苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)内石墨的分散。

[0015] 图3示出了根据常规的加工方法石墨在聚苯乙烯内的铺散。

[0016] 图4(A)至4(D)示出了在各种聚合物基质内分散的石墨的隧道电子显微镜扫描(TEM)。图4(A)和4(C)示出了根据常规的加工方法,直接在聚苯乙烯内分散的石墨,图4(B)和4(D)示出了根据本发明的例举实施方案在SAN内首先母料配入的石墨的分散。

发明内容

[0017] 本文中详细地描述了制造挤出的聚合物泡沫体的组合物和方法。所述方法包括使用增加浓度的石墨作为红外衰减剂,同时仍然维持XPS泡沫体内低含量的开孔。在一些例举的实施方案中,在载体聚合物中配混石墨。由于载体聚合物与主要的聚苯乙烯聚合物不相容,因此形成两个独立的相区域。于是,石墨基本上包含在载体聚合物区域内,这会降低在主要的聚苯乙烯区域的开孔含量,这是因泡孔壁没有被石墨粒子渗透导致的。下文详细地描述了挤出的聚合物泡沫体的这些和其他特征,以及许多任选的变化和添加中的一些。

[0018] 除非另外说明,本文中所使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。尽管可在本发明的实践或测试中使用本文描述的那些类似或相当的任何方法和材料,但本文将描述优选的方法和材料。本文提到的所有参考文献,其中包括公布或相应的美国或国外专利申请、授权的美国或国外专利或任何其他参考文献,各自在本文中通过参考全文引入,其中包括在所引证的参考文献中列出的所有数据、表格、附图和正文。在附图中,为了清楚起见,可以夸大线、层和区域的厚度。要注意,附图当中的相同的数字表示相同的元件。术语“组合物”和“本发明的组合物”在本文中可互换使用。

[0019] 本文中所使用的数值范围拟包括在该范围内的每一数值和子组,而不管是否具体地公开。进一步地,这些数值范围应当解释为针对涉及在该范围内的任何数值或数值的子组的权利要求而言提供支持。例如,公开1-10应当解释为支持2-8、3-7、5-6、1-9、3.6-4.6、3.5-9.9等等的范围。

[0020] 所有提到本发明公开内容的单数特征或限定应当包括相应的复数特征或限定,和反之亦然,除非另外规定或被在其内提到的参考文献的上下文清楚地相反地隐含。

[0021] 除非另外规定,本文中所使用的成分或组分的数值以组合物内每一成分的重量百分比或wt%表达。所提供的数值应当最多为给定的端点且包括给定的端点。

[0022] 涉及本发明的公开内容的“闭孔”是指泡孔至少95%闭合的聚合物泡沫体。

[0023] 本发明的一般概念涉及制造挤出的泡沫体的组合物和方法,其包括使用增加浓度的石墨作为红外衰减剂,同时在泡沫体内仍然维持低含量的开孔。在一些例举的实施方案中,泡沫体是挤出的聚苯乙烯(XPS)泡沫体。在一些例举的实施方案中,将石墨配混在载体聚合物内。正如下文中详细地讨论的,石墨基本上包含在载体聚合物区域内,这会降低主要的聚合物区域内的开孔含量,这是由于泡孔壁没有被石墨粒子渗透所致。

[0024] 在一些例举的实施方案中,本文公开的石墨组分为固体,且被配混在树脂内以形成“母料”,之后引入到聚合物组合物内。可在双螺杆挤出工艺中配混石墨。在一些例举的实施方案中,将石墨粉末和聚合物树脂粒料在特定设计比下计量到挤出机料斗内。然后在挤出机内熔融树脂,并借助挤出机的螺杆和机筒当中的剪切力与石墨粉末充分地混合。混合物流经通心粉式模头,并且然后在水浴中冷却在其内形成的串料并通过造粒机切割成粒料。这些粒料构成“石墨母料”。

[0025] 图1阐述了可用于实践本发明一些例举实施方案的传统挤出装置100。该挤出装置100可包括单或双(未示出)螺杆挤出机,所述螺杆挤出机包括围绕螺杆104的机筒102,在所述螺杆104上提供螺线斜轨106,其被构造为压缩和进而引入加热材料到螺杆挤出机内。如图1所述,可将聚合物组合物作为可流动固体,例如珠粒,颗粒或粒料,或者作为液体或半-液体熔体,从一个或多个进料料斗108进料到螺杆挤出机内。

[0026] 当基础聚合物组合物行进通过螺杆挤出机100时,斜轨106的减少的间隔确定了聚合物组合物因螺杆旋转被强制通过其中的逐渐变小的空间。这一减少的体积起到增加聚合物组合物压力的作用,以获得聚合物熔体(若使用固体起始材料)和/或增加聚合物熔体的压力。

[0027] 当聚合物组合物行进通过螺杆挤出机100时,可通过具有相关装置110的机筒102提供一个或多个端口,所述相关装置110构造为将一种或多种红外衰减剂和/或一种或多种任选的加工助剂注入到聚合物组合物内。类似地,可通过相关装置112的机筒102提供一个或多个端口,所述相关装置112构造为将一种或多种发泡剂注入到聚合物组合物内。然后从进料器中添加石墨母料,并将其借助料斗引入到聚合物组合物内。在一些例举的实施方案中,一种或多种任选的加工助剂和发泡剂以超临界液体状态存在,且经单独的端口通过泵注入到挤出机内。一旦石墨组分和/或一种或多种任选的加工助剂和发泡剂被引入到聚合物组合物内,则所得混合物经历额外的共混,所述共混足以在聚合物组合物当中通常均匀地分配每一种添加剂,以获得挤出组合物。

[0028] 然后使这一挤出的组合物强制通过挤出模头114并离开模头进入到减压区(它可以低于大气压),进而允许发泡剂膨胀并产生聚合物泡沫体材料。当挤出的聚合物混合物行进通过在模头内提供的逐渐变大的开孔或者行进通过挤出模头下游提供的用于在一定程度上控制降低施加到聚合物混合物上压力的方式的一些合适的装置(未示出)时,可逐渐获得这一压降。聚合物泡沫体材料可经历额外的加工,例如压延、水浸渍、冷却喷雾或其他操作,以控制所得聚合物泡沫体产品的厚度和其他性能。

[0029] 可发泡的聚合物组合物是配制剂的支柱,且给最终产品提供强度、挠性、韧度和耐久性。不特别限制可发泡的聚合物组合物,和一般地,能发泡的任何聚合物可在该树脂混合物内用作可发泡聚合物。可发泡聚合物组分可以是热塑性或热固性的。可选择特定的聚合物组分,以提供充足的机械强度和/或在形成所需的发泡聚合物产品的工艺中使用。另外,可发泡的聚合物组分优选化学稳定,也就是说,在预期的温度范围内,在形成期间和随后在聚合物泡沫体中使用通常不具有反应性。

[0030] 本文中所使用的术语“聚合物”和“聚合(物)的”是术语“均聚物”,“共聚物”,“三元共聚物”,以及均聚物、共聚物和/或三元共聚物的组合的上位概念。在一个例举的实施方案中,可发泡的聚合物组分是烯基芳族聚合物材料。合适的烯基芳族聚合物材料包括烯基芳

族均聚物,和烯基芳族化合物与可共聚的烯键式不饱和共聚单体的共聚物。另外,烯基芳族聚合物材料可包括较小比例的非-烯基芳族聚合物。烯基芳族聚合物材料可由一种或多种烯基芳族均聚物、一种或多种烯基芳族共聚物、一种或多种烯基芳族均聚物和共聚物中每一种的共混物、或其与非-烯基芳族聚合物的共混物形成。

[0031] 烯基芳族聚合物的实例包括但不限于由烯基芳族化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基苯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯和溴苯乙烯衍生的那些烯基芳族聚合物。在至少一个例举的实施方案中,烯基芳族聚合物是聚苯乙烯。

[0032] 在一些例举的实施方案中,较少量单烯键式不饱和单体例如C2-C6烷基酸和酯、离聚物衍生物和C2-C6二烯烃可以与烯基芳族单体共聚,以形成烯基芳族聚合物。可共聚的单体的非限制性实例包括丙烯酸,甲基丙烯酸,乙基丙烯酸,马来酸,衣康酸,丙烯腈,马来酸酐,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸正丁酯,甲基丙烯酸甲酯,乙酸乙酯和丁二烯。

[0033] 在一些例举的实施方案中,可发泡的聚合物熔体可以基本上由聚苯乙烯形成(例如大于95%),和在一些例举的实施方案中,完全由聚苯乙烯形成。可发泡的聚合物在聚合物泡沫体内以约60-99wt%的用量、约70-99wt%的用量或约85-99wt%的用量存在。在一些例举的实施方案中,可发泡的聚合物可以以约90-99wt%的用量存在。本文中所使用的术语“重量%”和“wt%”可互换使用且是指表示基于不包括发泡剂组合物在内的所有成分的总重量的100%。

[0034] 本发明的例举实施方案利用发泡剂组合物。根据本发明可使用任何合适的发泡剂。在一些例举的实施方案中,二氧化碳构成唯一的发泡剂。然而,在其他例举的实施方案中,可使用不包括二氧化碳的发泡剂组合物。在一些例举的实施方案中,发泡剂组合物包含二氧化碳以及各种助发泡剂中的一种或多种,以在最终产品内实现所需的聚合物泡沫性能。

[0035] 根据本发明的一个方面,基于发泡剂组合物的低的全球变暖潜力(GWP)、低导热率、不可燃性、在聚苯乙烯内高的溶解度、高的发泡能力、低的成本和/或总的安全度的考虑,来选择发泡剂或助发泡剂。在一些例举的实施方案中,发泡剂组合物中的发泡剂或助发泡剂可包括一种或多种卤化发泡剂,例如氢氟烃(HFCs),氢氯氟烃,氢氟醚,氢氟烯烃(HFOs),氢氯氟烯烃(HCFOs),氢溴氟烯烃,氢氟酮,氢氯烯烃,氟碘烃,烷基酯例如甲酸甲酯,水,醇例如乙醇,丙酮,二氧化碳(CO₂)及其混合物。在其他例举的实施方案中,发泡剂或助发泡剂包括一种或多种HFOs,HFCs,及其混合物。

[0036] 氢氟烯烃发泡剂或助发泡剂可包括例如3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf);2,3,3-三氟丙烯;(顺式和/或反式)-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze),尤其是反式异构体;1,1,3,3-四氟丙烯;2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf);(顺式和/或反式)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye);1,1,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225zc);1,1,2,3,3-五氟丙烯(HFO-1225yc);六氟丙烯(HFO-1216);2-氟丙烯,1-氟丙烯;1,1-二氟丙烯;3,3-二氟丙烯;4,4,4-三氟-1-丁烯;2,4,4,4-四氟丁烯-1;3,4,4,4-四氟-1-丁烯;八氟-2-戊烯(HFO-1438);1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯;八氟-1-丁烯;2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯;1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z(顺式)或HFO-1336mzz-E(反式));1,2-二氟乙烯(HFO-1132);1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯;3-氟丙烯,2,3-二氟丙烯;1,1,3-三氟丙烯;1,3,3-三氟丙烯;1,1,2-三氟丙烯;

1-氟丁烯;2-氟丁烯;2-氟-2-丁烯;1,1-二氟-1-丁烯;3,3-二氟-1-丁烯;3,4,4-三氟-1-丁烯;2,3,3-三氟-1-丁烯;1,1,3,3-四氟-1-丁烯;1,4,4,4-四氟-1-丁烯;3,3,4,4-四氟-1-丁烯;4,4-二氟-1-丁烯;1,1,1-三氟-2-丁烯;2,4,4,4-四氟-1-丁烯;1,1,1,2-四氟-2-丁烯;1,1,4,4,4-五氟-1-丁烯;2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯;1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯;1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯;和1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-丙烯。在一些例举的实施方案中,发泡剂或助发泡剂包括HF0-1234ze。

[0037] 发泡剂或助发泡剂也可包括一种或多种氢氯氟烯烃(HCFO),氢氯氟烃(HCFCs)或氢氟烃(HFCs),例如HCFO-1233;1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷(HCFC-124);1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b);1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134);1-氯1,1-二氟乙烷(HCFC-142b);1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea);三氯氟甲烷(CFC-11);二氯二氟甲烷(CFC-12);二氯氟甲烷(HCFC-22),1,2-二氟乙烷(HFC-152),和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。

[0038] 本文中使用的术语“HCFO-1233”是指所有三氟单氯丙烯。在三氟单氯丙烯当中,包括顺式-和反式-1,1,1-三氟-3-氯丙烯(HCFO-1233zd或1233zd)二者。本文中上位地使用术语“HCFO-1233zd”或“1233zd”以指1,1,1-三氟-3-氯丙烯,而与它是顺式还是反式无关。本文中使用的术语“顺式HCFO-1233zd”和“反式HCFO-1233zd”来分别描述1,1,1-三氟-3-氯丙烯的顺式和反式。因此术语“HCFO-1233zd”在其范围内包括顺式HCFO-1233zd(也称为1233zd(Z)),反式HCFO-1233zd(也称为1233(E)),以及这些的所有组合和混合物。

[0039] 在一些例举的实施方案中,发泡剂或助发泡剂可包括一种或多种氢氟烃。不特别限制所使用的具体的氢氟烃。合适的HFC发泡剂或助发泡剂的非穷列举包括1,1-二氟乙烷(HFC-152a),1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a),1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134),1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a),二氟甲烷(HFC-32),五氟-乙烷(HFC-125),氟乙烷(HFC-161),1,1,2,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ca),1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea),1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa),1,1,1,2,2,3-六氟丙烷(HFC-245ca),1,1,2,3,3-五氟丙烷(HFC-245ea),1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb),1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa),1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-356mff),1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)及其组合。

[0040] 在一些例举的实施方案中,发泡剂或助发泡剂选自氢氟烯烃,氢氟烃,及其混合物。在一些例举的实施方案中,发泡剂组合物包含二氧化碳和助发泡剂HFC-152a或HFC-134a。在一些例举的实施方案中,发泡剂组合物包含二氧化碳和HF0-1234ze。本文中指出的助发泡剂可单独或结合使用。

[0041] 在一些例举的实施方案中,总的发泡剂组合物的存在量为约1-15wt%,和在其他例举的实施方案中,为约3-12wt%,或约5-11wt%(基于不包括发泡剂组合物在内的所有成分的总重量)。

[0042] 可以液体或气体形式(例如物理发泡剂)引入发泡剂组分或者可在生产泡沫体的同时就地生成发泡剂组分(例如化学发泡剂)。例如,可在生产发泡热塑性材料期间通过分解另一成分,形成发泡剂。例如,碳酸盐组分,聚碳酸,碳酸氢钠,或偶氮二碳酸酯,和当加热时分解和/或降解以形成氮气、二氧化碳和水的其他物质可加入到可发泡的树脂中,并且在挤出工艺期间一旦加热将生成二氧化碳。

[0043] 本文公开的可发泡组合物含有至少一种红外衰减剂(IAA)组分,以增加所得泡沫

体产品的R-值。在美国专利No.7,605,188中公开了红外衰减剂的用途,在本文中通过参考将其全文引入。在一些例举的实施方案中,可存在用量为0-10wt%、约0.5-5wt%、约0.5-3wt%或约0.8-2wt%的红外衰减剂(基于不包括发泡剂组合物在内的所有成分的总重量)。本文公开的发泡剂组合物和红外衰减剂的用量不同于常规实施方案,其中典型地使用用量大于7%的发泡剂以及少量(即小于0.5%)的石墨IAA,以便实现约5的R-值。

[0044] 根据本发明的公开内容,至少一种IAA组合物包含石墨。在一些例举的实施方案中,石墨是纳米石墨。在一些例举的实施方案中,在载体聚合物内配混石墨。在一些例举的实施方案中,载体聚合物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN),聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA),聚甲基丙烯酸丙酯(PPMA)和其他同系物,和苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。然而,载体聚合物不限制到这些公开的实施方案上,且可包括能在载体相内包含石墨的任何载体聚合物。在一些例举的实施方案中,载体聚合物可以是与聚苯乙烯基质不相容的任何聚合物树脂。而且,可将石墨配混在载体树脂中,所述载体树脂是聚合物、塑料或弹性体。

[0045] 如图2所示,由于载体聚合物与主要的聚苯乙烯聚合物(PS)不相容,因此形成两个独立的相区。这不同于常规的工序,如图3所示,其中石墨直接分散在聚苯乙烯内。

[0046] 在图4(A)至4(D)中所示的隧道电子显微镜(TEM)图像进一步阐述了根据本发明通过在载体聚合物内配混石墨实现的相分离。图4(A)和4(C)示出了根据常规的加工方法在聚苯乙烯内直接分散的石墨。图4(B)和4(D)示出了在例举的载体苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)内首先母料配入的石墨的分散。

[0047] 图4(A)至4(D)示出了通过聚苯乙烯和SAN形成的不相容性和分离的相。通过在SAN载体聚合物内配混石墨,石墨保持基本上包含在载体聚合物区域内,这会减少主要的聚苯乙烯区域内的开孔含量,因为泡孔壁没有被石墨粒子渗透。这是尤其所需的,因为高的开孔含量对XPS泡沫体的R-值和压缩强度具有负面影响。

[0048] 泡沫体组合物可进一步含有用量最多5wt%或更高的阻燃剂(基于不包括发泡剂组合物在内的所有成分的总重量)。例如,阻燃剂化学品可在挤出的泡沫体制造工艺中添加,以赋予挤出泡沫体产品阻燃特征。在本发明组合物内使用的合适的阻燃剂的非限制性实例包括溴化脂族化合物,例如六溴环十二烷(HBCD)和五溴环己烷,溴化苯基醚,四溴对苯二甲酸酯,卤化聚合物阻燃剂,例如基于苯乙烯丁二烯共聚物的溴化聚合物阻燃剂,磷化合物,及其组合。

[0049] 任选的添加剂,例如成核剂、增塑剂、颜料、弹性体、挤出助剂、抗氧剂、填料、抗静电剂、杀生物剂、杀白蚁剂、着色剂、油、蜡、阻燃剂协同剂和/或UV吸收剂可掺入到本发明组合物内。可包括为获得可发泡凝胶或所得挤出泡沫体产品所需特征必需用量的这些任选的添加剂。可将添加剂加入到聚合物混合物中,或者可在制造聚合物所采用的聚合工艺之前、期间或之后,将它们掺入到聚合物混合物内。

[0050] 一旦聚合物加工助剂、发泡剂、IAA和任选的额外的添加剂已经引入到聚合物材料内,则所得混合物经历一些额外的共混,所述共混足以在聚合物组合物当中通常均匀地分配每一种添加剂,以获得挤出组合物。

[0051] 在一些例举的实施方案中,泡沫体组合物产生通过挤出工艺制备的硬质、基本上闭孔的聚合物泡沫板。挤出的泡沫体具有由泡孔膜和支柱定义的孔的泡孔结构。在泡孔膜

的交叉点处形成支柱,且泡孔膜覆盖在支柱之间的互连泡孔窗。在一些例举的实施方案中,泡沫体的平均密度小于10pcf,或小于5pcf,或小于3pcf。在一些例举的实施方案中,挤出的聚苯乙烯泡沫体的密度为约1.3-4.5pcf。在一些例举的实施方案中,挤出的聚苯乙烯泡沫体的密度为约1.4-3pcf。在一些例举的实施方案中,挤出的聚苯乙烯泡沫体的密度为约2pcf。在一些例举的实施方案中,挤出的聚苯乙烯泡沫体的密度为约1.5pcf,或低于1.5pcf。

[0052] 要理解,措辞“基本上闭孔”是指表示泡沫体含有所有闭孔,或在泡孔结构内的几乎所有泡孔闭合。在大多数例举的实施方案中,不大于5%的泡孔是开孔或者换句话说为“非-闭孔”。在一些例举的实施方案中,0-5%的泡孔为开孔。在一些例举的实施方案中,约3-4%的泡孔为开孔。闭孔结构有助于增加所形成的发泡绝缘产品的R-值。

[0053] 另外,本发明的泡沫体组合物产生绝缘值(R-值)为至少4或约4-7/英寸的挤出的泡沫体。另外,本发明泡沫体和发泡产品的平均泡孔尺寸可以是约0.05-0.4mm(50-400微米),在一些例举的实施方案中,为约0.1-0.3mm(100-300微米),和在一些例举的实施方案中,为约0.11-0.25mm(110-250微米)。可将本发明挤出的泡沫体形成为绝缘产品,例如硬质绝缘板,绝缘泡沫体,包装产品,和建筑绝缘材料或地下绝缘材料(例如高速公路、机场跑道、铁路和地下设施绝缘材料)。

[0054] 本发明的可发泡组合物另外可产生具有高压缩强度的挤出泡沫体,其中压缩强度定义了泡沫体材料耐受轴向推力的能力。在至少一个例举的实施方案中,本发明的泡沫体组合物的压缩强度在挤出泡沫体的所需范围内,为约6-120psi。在一些例举的实施方案中,本发明的可发泡组合物在30天老化之后产生压缩强度为约10-110psi的泡沫体。

[0055] 根据另一例举的方面,本发明挤出的泡沫体具有高水平的尺寸稳定性。例如,在任何方向上的尺寸变化小于或等于5%。另外,通过本发明组合物形成的泡沫体所需地为单峰的,且泡孔具有相对均匀的平均泡孔尺寸。本文中所使用的平均泡孔尺寸是在X,Y和Z方向上测定的泡孔尺寸的平均。特别地,“X”方向是挤出方向。“Y”方向是横向,和“Z”方向是厚度方向。在本发明中,泡孔扩大的最大影响是X和Y方向,这从取向和R-值角度来说说是所需的。另外,进一步的工艺改性将允许增加Z-取向,以改进机械性能,同时仍然实现可接受的热性能。可使用本发明的挤出泡沫体来制造绝缘产品,例如硬质绝缘板、绝缘泡沫体和包装产品。

[0056] 正如前面本文中详细地公开的,本发明的聚合物泡沫体包括使用增加浓度的石墨作为红外衰减剂,同时在挤出泡沫体内仍然维持低含量的开孔。石墨基本上包含在载体聚合物区域内,这会降低主要的聚苯乙烯区域的开孔含量。这种下降是泡孔壁没有被石墨粒子渗透所致-因为石墨粒子保持在载体聚合物区域内,它们被阻止渗透泡孔壁并引起泡孔断裂。

[0057] 以上既上位地又相对于各种例举的实施方案描述了本发明的概念。尽管列出了认为是例举的示意性实施方案的本发明的一般概念,但可在上位公开内容中选择本领域技术人员已知的宽泛的各种替代方案。另外,下述实施例意味着更好地阐述本发明,但绝不打算限制本发明的一般概念。

实施例

[0058] 使用双螺杆挤出机,制备各种挤出聚苯乙烯(“XPS”)泡沫体。首先在SAN(获自Ineos ABS的Lustran SAN Sparkle Lub 552190)中配混20wt%石墨作为石墨/SAN母料。之后,在挤出机中熔融聚苯乙烯、石墨/SAN母料和其他固体原材料,然后与发泡剂组合物一起注射,形成均匀的溶液。然后冷却该溶液到所需的发泡条件。在一些例举的实施方案中,发泡模头温度为110-130℃,和发泡模头压力为800-1200psi。对于本文评价的例举实施方案来说,生产厚度为1英寸和宽度为20英寸的泡沫板。

[0059] 实施例1和2

[0060] 采用变化浓度的石墨/SAN母料,以及二氧化碳作为唯一的发泡剂,制备实施例1和2的例举的XPS泡沫体。下表1和2示出了石墨/SAN母料的例举影响。在表1中,借助在聚苯乙烯内直接分散石墨的常规方法,制备XPS泡沫体。在表2中,根据本文公开的发明,制备XPS泡沫体,其中石墨首先分散在SAN内。

[0061] 如表2中所示,通过首先在SAN中分散石墨制备的高达1.6wt%的石墨浓度实现了开孔含量低至3.8%的XPS泡沫体。相比之下,如表1中所示,使用相同量石墨但没有在SAN中分散石墨制备的XPS泡沫体导致85.7%的开孔含量。

[0062] 表1:通过在聚苯乙烯内直接分散石墨制备的XPS泡沫体的开孔含量

样品	石墨(wt%)	泡沫体密度(pcf)	泡沫体泡孔尺寸(mm)	开孔含量(%)	R/in
[0063] 1	0.8	3.7	0.15	44.8	4.5
2	0.8	2.0	0.16	52.4	4.6
3	1.6	3.0	0.15	85.7	4.7

[0064] 表2:通过首先在SAN中分散石墨制备的XPS泡沫体的开孔含量

样品	石墨(wt%)	泡沫体密度(pcf)	泡沫体泡孔尺寸(mm)	开孔含量(%)	R/in
[0065] 4	0.8	2.6	0.10	4.3	4.6
5	0.8	1.9	0.11	3.9	4.6
6	1.6	2.5	0.10	3.8	4.6

[0066] 实施例3

[0067] 使用石墨/SAN母料,以及CO₂和HFC-134a发泡剂,制备实施例3的例举XPS泡沫体。如表3中所示,通过首先在SAN中分散石墨制备的高达1wt%的石墨浓度实现了R值为5/英寸的XPS泡沫体,同时使用仅仅3.0wt%HFC-134a。

[0068] 表3:使用在SAN中分散的石墨以及CO₂/HFC-134a发泡剂制备的XPS泡沫体

CO ₂ (%)	HFC-134a (%)	石墨 (%)	密度 (pcf)	180 天处的 R/in	泡孔尺寸 (mm)	开孔 (%)	压缩强度 (psi)	压缩模量 (psi)
[0069] 2.2	3.0	1.0	2.1	5	0.10	2.85	38.0	1120.6

[0070] 相反,在没有石墨情况下制备的XPS泡沫体要求较高量(5.5%)的HFC-134a以在相当的密度下实现5/英寸的R值。

[0071] 实施例4

[0072] 使用石墨/SAN母料,以及CO₂和HFO-1234ze发泡剂,制备实施例4的例举的XPS泡沫体。正如表4中所示,通过首先在SAN中分散石墨制备的高达1wt%的石墨浓度实现R值为5/英寸的XPS泡沫体,同时仅仅使用3.5wt%HFO-1234ze。相反,在没有石墨情况下制备的XPS泡沫体要求大于或等于6%的HFO-1234ze以在相当的密度下实现5/英寸的R值。

[0073] 表4:使用在SAN中分散的石墨以及CO₂/HFC-1234ze发泡剂制备的XPS泡沫体

[0074]

CO ₂ (%)	HFC-1234ze (%)	石 墨 (%)	密 度 (pcf)	180 天处的 R/in	泡 孔 尺 寸 (mm)	开 孔 (%)	压缩强度 (psi)	压缩模量 (psi)
2.2	3.5	1.0	2.1	5	0.10	1.57	51.3	1249.6

[0075] 因此,本文公开的方法提供具有高浓度石墨的XPS泡沫体,同时最小化泡沫体的开孔含量。这允许使用低导热率的发泡剂以及高浓度的石墨,以获得所需的绝热R-值。

[0076] 在本发明的说明书和所附权利要求书中所使用的单数的形式“一个”,“一种”和“该/所述”拟同样包括复数形式,除非上下文另外清楚地指明。就在说明书或权利要求书中使用术语“包括”或“包含”来说,它拟以与术语“含”类似的方式为开放式的,当在权利要求书中作为过渡措辞使用,解释该术语时。此外,就使用术语“或”(例如,A或B)来说,它拟是指“A或B或二者”。当申请人拟包括“仅仅A或B而不是二者”时,将使用术语“仅仅A或B而不是二者”。因此,本文中使用的术语“或”为开放式的,而不是排除式的。此外,就在说明书或权利要求中使用术语“在…中”或“在…内”时,它拟另外指代“在…上”或“在…之上”。此外,就在说明书或权利要求书中使用术语“连接”时,它拟是指不仅“直接连接到”,而且“间接连接到”,例如通过另外一个或多个组件连接。

[0077] 除非本文另外指明,所有子-实施方案和任选的实施方案是本文描述的所有实施方案各自的子-实施方案和任选的实施方案。尽管通过描述其实施方案阐述了本申请,和尽管相当详细地描述了实施方案,但申请人并不意图限制或绝不限所附权利要求书的范围到这种细节上。额外的优点和改性对本领域技术人员来说是明显显而易见的。因此,在其较宽方面中,本申请并不受限于所显示和描述的具体细节、代表性方法和示意性实施例。因此,可在没有脱离本文中申请人的一般公开内容的精神或范围情况下,对这种细节作出偏离。

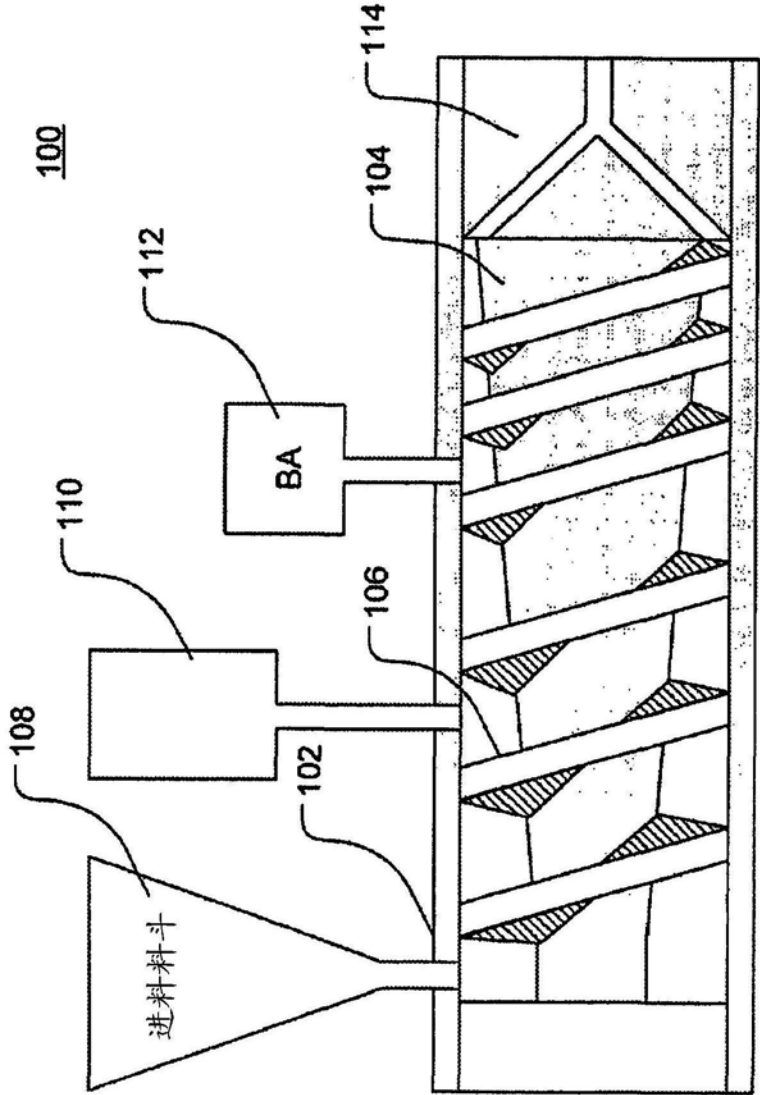


图1

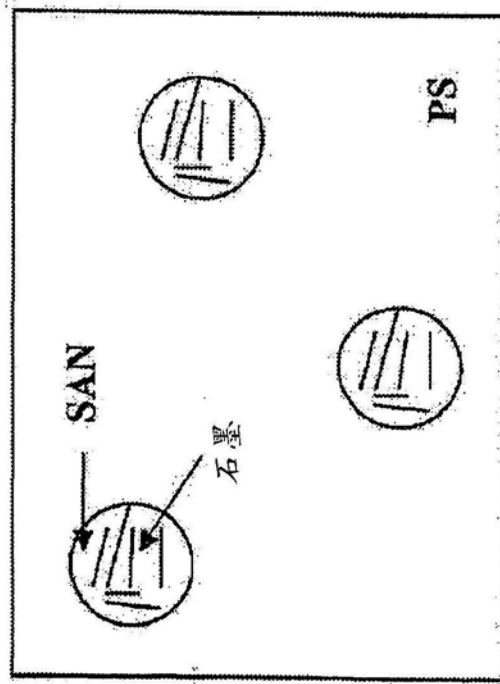


图2

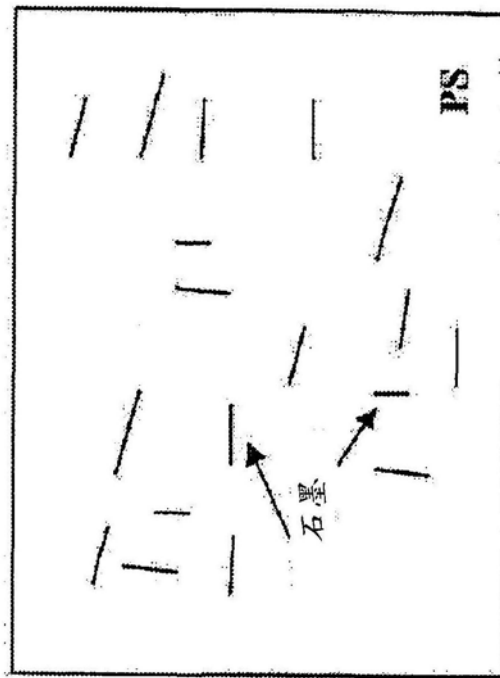


图3

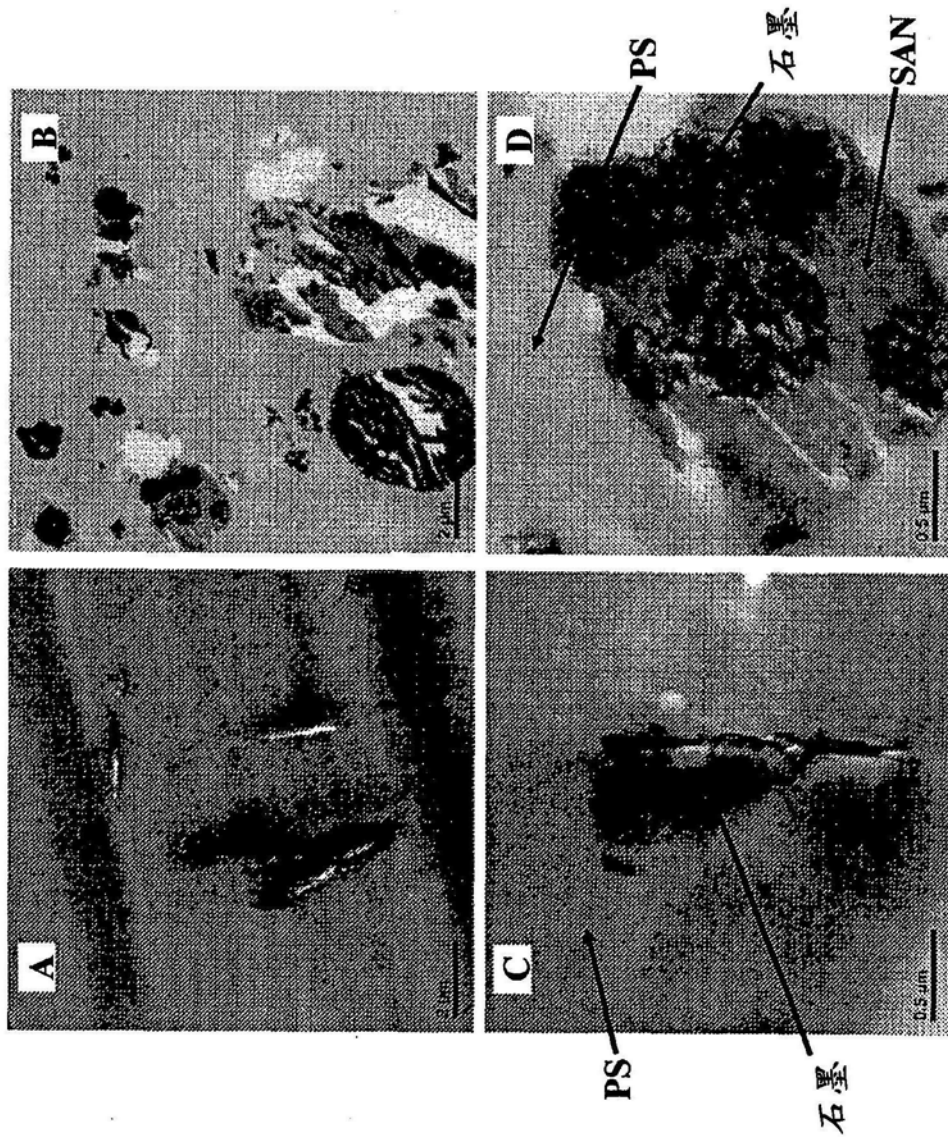


图4