



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101678565 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200880016246. 0

(22) 申请日 2008. 05. 15

(30) 优先权数据

MI2007A001005 2007. 05. 18 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 11. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/003914 2008. 05. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/141766 EN 2008. 11. 27

(73) 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 A·卡萨里尼 R·菲利萨里

(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 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B29B 9/06 (2006. 01)

B29C 44/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1768096A , 2006. 05. 03, 全文 .

CN 1890309A , 2007. 01. 03, 权利要求 1-9,
说明书第 3 页第 3-6 行 .

DE 102004034514A1 , 2006. 02. 16, 说明书第
24-35, 47 段 , 权利要求 1.

CN 1606491A , 2005. 04. 13, 全文 .

审查员 陈秀娟

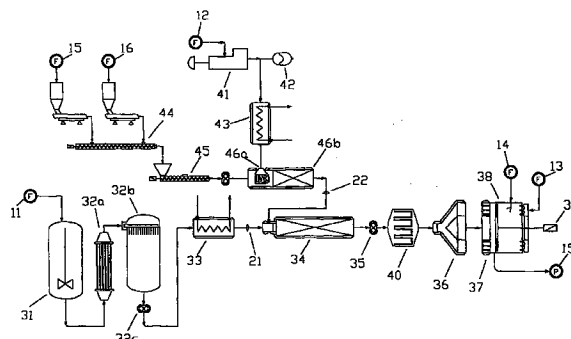
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

基于可发泡热塑性聚合物的颗粒的制备方法和相关产品

(57) 摘要

基于含至少一种可发泡剂和任选地其他聚合物或添加剂,尤其在聚合物基体内不溶的无机颜料的热塑性聚合物的颗粒的连续生产方法,其中制备熔融态下的第一主要物流 (21),和掺入添加剂 (16) 并加入到第一物流中的熔融态下的第二物流 (22)。通过模头 (37) 挤出混合物,其中借助位于切割刀具后方的喷嘴的水射流来冷却所述混合物。



1. 基于热塑性聚合物的可发泡颗粒通过造粒模头的连续制备方法,所述方法包括下述步骤:

i) 使熔融乙烯基芳族聚合物的物流达到参考温度,其中所述参考温度范围为发泡体系的临界温度 -25°C 到发泡体系的临界温度 $+25^{\circ}\text{C}$;

ii) 将相对于所得物流的重量,0-60wt%的无机和有机添加剂引入到熔融聚合物材料的第二物流内,其特征在于它们具有小于 10wt%粒度大于模头孔隙直径一半的颗粒;

iii) 在参考压力下,将发泡体系引入到由步骤 (ii) 得到的熔融态下的聚合物物流内,其中所述参考压力高于发泡体系的临界压力;

iv) 在由步骤 (i) 得到的乙烯基芳族聚合物的物流内掺入由步骤 (iii) 得到的聚合物组合物;

vii) 在热塑性聚合物的加热造粒用的装置的切割腔室内对如此获得的可发泡的聚合物组合物进行造粒,其中所述装置的切割腔室包括:

a) 模头,它由在外表面上包括一系列挤出孔隙的圆柱形主体和位于该圆柱形主体内并与这些孔隙对应和相连的聚合物添加通道组成;

b) 以与模头孔隙对应方式布置、固定地连接到旋转心轴上的一组刀具;

c) 位于该组刀具之后的一组喷嘴,它产生朝模头导引的液体射流;

d) 气体物流从中喂入的入口,其中来自所述入口 (d) 的气体物流防止造粒腔室溢流。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述发泡体系由发泡剂或发泡剂的混合物组成。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中加热发泡体系到等于或高于重量占大多数的聚合物的玻璃化转变温度的温度,之后掺入到由步骤 (ii) 得到的熔融态下的聚合物物流内。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在造粒 (vii) 之前插入下述步骤:

vi) 使可发泡的组合物穿过过滤器,其特征在于网状物的网目的间距等于不大于模头孔隙直径的一半,从而维持熔融产品的压力在比发泡体系的临界压力高的数值下。

5. 权利要求 4 的方法,其中过滤器的特征在于网目尺寸范围为模头孔隙直径的 $1/10$ 到 $1/3$ 。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在造粒 (vii) 之前插入下述步骤:

v) 在比重量占大多数的聚合物的玻璃化转变温度高至少 50°C 的温度下,冷却由步骤 (iv) 得到的可发泡的聚合物组合物,维持熔融产品的压力在比发泡体系的临界压力高的数值下。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,在可发泡的聚合物组合物造粒 (vii) 之后,包括下述步骤:

viii) 经长于 60 秒的时间段,加热造粒的可发泡组合物到范围为可发泡的组合物的玻璃化转变温度 -15°C 到可发泡组合物的玻璃化转变温度 $+15^{\circ}\text{C}$ 之间的温度;

ix) 冷却退火的颗粒到不大于 45°C 的温度。

8. 权利要求 7 的方法,其中退火步骤进行长于 180 秒的时间段,和其中退火步骤 (viii) 与冷却步骤 (ix) 均在高于 0.5bar 表压的压力下进行。

9. 权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (i) 的所述乙烯基芳族聚合物物流在熔融态下,且直接来自于聚合装置。

10. 权利要求 9 的方法,其中来自于脱挥发器出口的所述乙烯基芳族聚合物物流在熔融态下直接喂入。

11. 权利要求 1 或 2 的方法,其中通过在挤出机内使聚合物的固体粒状物熔融,获得步骤 (i) 的所述乙烯基芳族聚合物物流。

12. 权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (ii) 的聚合物材料选自下述材料中的一种或更多种:

具有乙烯基芳族基础成分的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物:

a) 具有乙烯基芳族基础成分的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物,其选自聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯 (SEP)、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、高冲击聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、苯乙烯-丙烯腈 (SAN);

b) 基于烯烃的聚合物,其选自乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)、聚乙烯 (PE)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET);

c) 缩合(共)聚合物,其选自聚碳酸酯和聚酯、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚苯醚 (PPO/PPE) 技术工程级聚合物、聚酰胺、聚乳酸酯。

13. 权利要求 1 或 2 的方法,其中通过熔融乙烯基芳族基的后消费 (postconsumer) 产品,获得步骤 (ii) 的一部分或全部聚合物。

14. 权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (ii) 中的添加剂选自:

a) 元素碳,其选自炭黑、焦炭、碳纳米纤维、玻璃状碳和根据 Maire and Mering 方程式计算的石墨化程度为至少 0.2 的石墨材料;

b) 自熄火剂,其选自卤代脂族或芳族化合物或不含卤素的化合物;

c) 协同自熄火剂,其选自具有 C-C、N-N 或 O-O 活泼键的化合物;

d) 硅、镁、铝的无机衍生物,其选自滑石、水滑石和云母;

e) 金属和半金属的氧化物和二硫属化物。

15. 权利要求 1 或 2 的方法,其中步骤 (ii) 被下述步骤替代:

(ii) 使熔融乙烯基芳族聚合物的至少第二物流达到参考温度,其中所述参考温度范围为发泡体系的临界温度 -25°C 到发泡体系的临界温度 +25°C,和将相对于所得物流的重量, 0-60wt% 的无机和有机添加剂引入到熔融聚合物材料的第二物流内,其特征在于它们具有小于 10wt% 粒度大于模头孔隙直径一半的颗粒。

16. 根据前述任何一项权利要求的方法生产的粒状聚合物组合物,它被加工以提供密度低于或等于 50g/l 和根据 ASTM D-2856 测定的闭孔泡孔含量为至少 60% 的发泡制品,其特征在于该粒状物的形状因子范围为 0.7-0.99,所述形状因子根据下式 $SF = 36 \cdot \pi \cdot (V^2/A^3)$ 定义,其中 V 是可发泡的复合材料颗粒的体积和 A 是相应表面的面积。

基于可发泡热塑性聚合物的颗粒的制备方法和相关产品

技术领域

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚合物的可发泡颗粒的连续生产方法和相关产品。

背景技术

[0002] 本说明书和权利要求中所使用的术语“基于热塑性聚合物的可发泡颗粒”是指颗粒形式的热塑性聚合物,例如乙烯基芳族聚合物,它含有发泡体系和可能的其他的添加剂,其中颗粒形式基本上为椭圆形,例如胡桃形状或透镜形状,其颗粒体积范围为 0.02-3.5mm³。

[0003] 这些颗粒形式的可发泡的热塑性聚合物在发泡和模塑之后,尤其用于生产家用器具或其他工业设备,在建筑工业中用于包装和热绝缘,这是因为它们具有热绝缘性能。

[0004] 此处所述的工艺和设备,本发明的目的允许在适度的成本下和在改进质量一致性的情况下,大规模生产所述可发泡的热塑性聚合物。

[0005] 可通过在聚合物基体内掺入可发泡的试剂,使热塑性聚合物,例如乙烯基芳族聚合物,如聚苯乙烯可发泡。用于乙烯基芳族聚合物的典型的发泡剂包括含 3-7 个碳原子的至少一种液烃、卤代烃、二氧化碳或水。发泡剂的用量范围为 2-15wt%。

[0006] 一般地以珠粒或颗粒形式生产可发泡的聚合物,它在例如通过蒸汽供应的热量作用下,首先发泡,直到达到所需的密度,和在一段老化时间段之后,在密闭的模具内烧结,产生块料或所需的最终产品。

[0007] 可在悬浮液中,通过间歇聚合工艺,获得可发泡的珠粒。这一方法是本领域的专家众所周知的,诸如专利 US2673194 和 US4500692 中所述,它包括下述步骤:

[0008] - 使用悬浮剂,在含水介质内分散液体乙烯基芳族单体;

[0009] - 在搅拌、加热的反应器内添加聚合催化剂,并使乙烯基芳族单体聚合;

[0010] - 在一定的单体转化率下添加发泡剂;

[0011] - 完成聚合;

[0012] - 排放、洗涤、干燥和筛分所得珠粒。该珠粒的直径范围通常为 0.1-3mm。

[0013] 这一悬浮方法允许获得良好的产品质量,但具有许多缺点,例如:

[0014] - 珠粒直径的分布非常宽泛,接着需要通过筛分和丢弃尾料(tail)来分离不同部分;

[0015] - 在生产特殊产品,例如着色的珠粒和/或含有非均相填料或添加剂,例如成核剂和/或阻燃剂的珠粒方面具有严重的局限性,因为难以将它们掺入到珠粒内,或者它们可能抑制聚合。参见,例如美国专利 4360611,或国际专利申请 W098 / 51734 和 W000 / 29471;

[0016] - 对于必须在聚合物基体内可分散和/或可溶的发泡剂的应用方面或者对于必须能在水溶液内聚合的单体的应用方面的进一步的局限;

[0017] - 难以降低聚合物内的残留单体,例如苯乙烯到低于 1000ppm,和难以降低总的内部水含量;

[0018] - 由于显著大量的耗水导致的环境问题,这种水不可能简单地排放到下水道内,除非进行过纯化处理,且不可能在使用之后循环该发泡过的聚合物。

[0019] 可通过其中将熔融相下的聚合物组合物与固体添加剂和发泡剂混合的连续批量方法克服这些和其他缺点。在例如英国专利 GB-A-1062307 和欧洲专利 EP-A-668139 中公开了这些方法。在这些专利中公开了生产可发泡的聚苯乙烯 (EPS) 颗粒的方法,根据该方法,熔融的聚合物和发泡剂借助静态混合元件混合。在冷却之后,通过模头使混合物造粒。

[0020] 如此获得的产品的缺点通常是,在发泡之后,具有泡孔结构,其中泡孔不规则且通常太大。在发泡过程中,泡孔的数量和所得泡沫体结构对获得理想的绝热性能和泡沫体上的良好表面起到非常重要的作用。由于这一原因,常常需要使用成核剂。欧洲专利 EP-A-126459 公开了通过在压力下和在比可发泡的聚合物的玻璃化转变温度高的温度下进行颗粒的热处理,克服这些问题的方法。

[0021] 此外,离开模头的可发泡树脂难以切割,因为它自然倾向于发泡。在 USA 专利申请 2006 / 167123 中,公开了通过直接切割离开模头的可发泡的熔融聚合物,利用这一特征获得低密度的发泡颗粒的方法。

[0022] 在其他方法中,例如专利 US5108673 和 US5573790 中所述,将可发泡的聚合物挤出成连续的长丝,在模头出口处立即用冷水冷却,并在随后的步骤中造粒。然而,当切割长丝产生直径通常大于 1mm 的圆柱形粒料时,不可能获得基本上球形的珠粒,且设备必须保持在压力下,以避免粒料预膨胀。

[0023] 掺入有机原料可能成问题。国际专利申请 W000 / 43442 认为不透热材料具有强烈的成核效果,因此为了防止预膨胀,需要在水下造粒体系和在压力下操作。这一方法包括使用特定的模头,其中可发泡的聚合物通过一系列小孔挤出。本领域的专家知道这一方法极受约束,因为模头表面的温度接近于水温,和这导致聚合物流体接近于达到其硬化温度。由于在挤出过程中溶胀和由于需要生产尺寸很大地下降的挤出的颗粒,因此要求直径范围为 0.3-1.2mm 的非常小的孔隙。因此,通过这些孔隙挤出要求非常高的剪切变形速度。这暗含在采用这一技术的情况下,不可能获得直径低于 1mm 的挤出的颗粒。

[0024] 美国专利申请 2005 / 156344 公开了模头孔隙的几何形状(例如,孔隙的直径,长度 / 直径之比,入口和出口锥体的角度),熔融产品的温度和增塑剂对模头孔隙出口处聚合物溶胀的影响和因此对最终珠粒直径的影响。它公开了可发泡树脂可含有最多 30% 的各种添加剂,例如成核剂、增塑剂、阻燃剂、有机或无机染料和颜料(可溶或不溶),例如炭黑、石墨或铝。

[0025] 涉及连续批量生产可发泡乙烯基芳族聚合物珠粒的文献已知的问题之一是,在含发泡剂的聚合物挤出通过模头之前,需要冷却它。可例如通过在挤出装置内的冷却元件,通过换热器,或者通过具有镶铸(embedded)冷却装置的静态混合设备,进行这一冷却。

[0026] 基于这一已知的现有技术,在造粒之前冷却聚合物对于防止在造粒器内聚合物发泡并获得具有规则形状的产品来说是重要的。

[0027] 欧洲专利 EP668139 公开了制备直径至少低于 1mm 的可发泡的塑性粒状物的方法。根据这一方法,可发泡的熔融聚合物的温度必须降低到比聚合物本身的硬化温度高数度,以便获得这些粒状物。

[0028] 众所周知的是,当熔融聚合物的温度接近硬化点时,热塑性聚合物的粘度显著增

加。显而易见的是,当结合高粘度与高剪切变形速度时,与聚合物穿过模头孔隙相对应,若聚合物流体穿过模头,则发生显著大的压降。这要求使用适合于机械维持这些压力梯度的特殊模头。

[0029] 此外,由于模头表面浸渍在水下(“水下”结构)导致的聚合物的快速冷却使得模头孔隙堵塞和极有可能出现流动的不稳定性。

[0030] USA 专利申请 2005 / 140039 和 2005 / 123638 公开了制备可发泡热塑性聚合物颗粒的方法(前者)和热造粒设备(后者)。根据这些专利申请,可通过新的造粒装置,防止以上提及的障碍和流动不规则性,该造粒装置中挤出熔融聚合物,并通过间歇(chopped)水喷洒而不是在水下使该熔融聚合物立即冷却。因此,避免了造粒产品的膨胀,与此同时,堵塞受到限制。没有提供关于含大用量添加剂的可发泡珠粒的工序或生产方法的信息。

[0031] 欧洲专利申请 EP1702738 公开了可发泡聚合物颗粒的连续制备方法与设备。根据这一申请,可通过构造特殊的电子控制体系,所述控制体系将控制工艺条件并维持熔融聚合物的压力和温度在预定范围内,从而避免模头孔隙的堵塞。然而,基于有源电子稳定性控制的体系通常不被视为固有地可靠。因此它们没有提供高可靠度的装置,和因此对于大规模生产来说,它们的使用通常是不建议的。

[0032] 国际专利申请 W02006 / 88392 公开了能连续生产分子量在宽范围内的可发泡颗粒形式的聚苯乙烯和高冲击聚苯乙烯的方法。创新是在熔融聚苯乙烯和发泡剂之间的混合体系。通过挤出和冷却熔融聚合物,和随后造粒,制备可发泡的珠粒。关于所得可发泡颗粒的质量,更具体地,具有高含量无机添加剂的可发泡颗粒的质量,没有提供特别的数据。

[0033] 专利申请 EP1693413 公开了含无机硅酸盐和沸石的可发泡聚苯乙烯颗粒的连续生产方法,以改进相应泡沫体的绝缘性能。将聚合物喂入到挤出机内并与发泡剂和添加剂混合。然后挤出、冷却并切割成颗粒。没有提供关于造粒器结构、工艺条件、所得颗粒的尺寸与形状的指示。

[0034] 以连续批量方法获得的可发泡的乙烯基芳族聚合物颗粒可因当造粒时颗粒暴露于其下的极端快速的冷却导致的取向和机械应力受到很坏的影响。当这些颗粒发泡和模塑时,这一应力将引起泡孔结构内的不均匀性,这反过来会负面影响所制备的最终产品的机械和美学性能。为了解决这些缺点,美国专利申请 2005 / 140039 要求保护可通过在接近于玻璃化转变温度(T_g)的温度下使颗粒退火,或者通过成核添加剂来释放这一应力。在任何情况下,没有牵涉无机添加剂对成核的影响。

发明内容

[0035] 本发明的第一个范围是提供基于热塑性聚合物的可发泡的粒状物或颗粒的生产方法,其中获得发泡体系和可能地添加剂的最佳分散,尤其掺入相关浓度的在聚合物基体内不溶的无机颜料。

[0036] 本发明的另一范围是提供可发泡的粒状物的生产方法,所述粒状物包括由具有乙烯基芳族基础成分的聚合物和共聚物,例如聚苯乙烯、高冲击聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯-丙烯腈聚合物(SAN);非乙烯基芳族聚合物,例如聚乙烯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸乙二酯及其共混物组成的聚合物基体。

[0037] 本发明又一范围是提供具有适合于大规模生产,因此具有可相容性并易于在石化

网点引入的特征的聚合物基础成分的可发泡的粒状物的生产方法,该方法的产品具有良好的质量恒定性并在车间易于操作。

[0038] 本发明进一步的范围是提供具有聚合物基础成分的可发泡的粒状物的生产方法,它能生产具有高含量闭孔(>90%)、高烧结能力和范围为 70-200 微米的均匀泡孔尺寸的发泡制品。

[0039] 本发明的另一范围是提供具有聚合物基础成分的可发泡的粒状物的生产方法,其中所述所得可发泡的粒状物显示出降低的残留应力,结果消除或显著降低其退火阶段。

[0040] 本发明进一步的范围是提供具有聚合物基础成分的可发泡的粒状物的生产方法,其中在发泡和模塑之后,它可得到满足根据 DIN 规定 4102,第 2 部分 B2 试验的耐火性规范的制品。

[0041] 根据本发明提供了一种基于热塑性聚合物的可发泡颗粒通过造粒模头的连续制备方法,所述方法包括下述步骤:

[0042] i) 使熔融乙烯基芳族聚合物的物流达到参考温度,其中所述参考温度范围为发泡体系的临界温度 -25℃ 到发泡体系的临界温度 +25℃;

[0043] ii) 将相对于所得物流的重量,0-60wt% 的无机和有机添加剂引入到熔融聚合物材料的第二物流内,其特征它们具有小于 10wt% 粒度大于模头孔隙直径一半的颗粒;

[0044] iii) 在参考压力下,将发泡体系引入到由步骤 (ii) 得到的熔融态下的聚合物物流内,其中所述参考压力高于发泡体系的临界压力;

[0045] iv) 在由步骤 (i) 得到的乙烯基芳族聚合物的物流内掺入由步骤 (iii) 得到的聚合物组合物;

[0046] vii) 在热塑性聚合物的加热造粒用的装置的切割腔室内对如此获得的可发泡的聚合物组合物进行造粒,其中所述装置的切割腔室包括:

[0047] a) 模头,它由在外表面上包括一系列挤出孔隙的圆柱形主体和位于该圆柱形主体内并与这些孔隙对应和相连的聚合物添加通道组成;

[0048] b) 以与模头孔隙对应方式布置、固定地连接到旋转心轴上的一组刀具;

[0049] c) 位于该组刀具之后的一组喷嘴,它产生朝模头导引的液体射流;

[0050] d) 气体物流从中喂入的入口,其中来自所述入口 (d) 的气体物流防止造粒腔室溢流。

[0051] 在本发明的方法中,所述发泡体系可由发泡剂或发泡剂的混合物组成。

[0052] 本发明的方法中可加热发泡体系到等于或高于重量占大多数的聚合物的玻璃化转变温度的温度,之后掺入到由步骤 (ii) 得到的熔融态下的聚合物物流内。

[0053] 特别地可在造粒 (vii) 之前插入下述步骤:

[0054] vi) 使可发泡的组合物穿过滤器,其特征网目物的网目的间距等于不大于模头孔隙直径的一半,从而维持熔融产品的压力在比发泡体系的临界压力高的数值下。

[0055] 本发明的方法中过滤器的特征可在于网目尺寸范围为模头孔隙直径的 $1/10$ 到 $1/3$ 。

[0056] 还可在造粒 (vii) 之前插入下述步骤:

[0057] v) 在比重占大多数的聚合物的玻璃化转变温度高至少 50℃ 的温度下,冷却由步骤 (iv) 得到的可发泡的聚合物组合物,维持熔融产品的压力在比发泡体系的临界压力

高的数值下。

[0058] 本发明的方法进一步包括在可发泡的聚合物组合物造粒 (vii) 之后,包括下述步骤:

[0059] viii) 经长于 60 秒的时间段,加热造粒的可发泡组合物到范围为可发泡的复合物的玻璃化转变温度 -15°C 到可发泡复合物的玻璃化转变温度 $+15^{\circ}\text{C}$ 之间的温度;

[0060] ix) 冷却退火的颗粒到不大于 45°C 的温度。

[0061] 该所述退火步骤可进行长于 180 秒的时间段,和其中退火步骤 (viii) 与冷却步骤 (ix) 可均在高于 0.5bar 表压的压力下进行。

[0062] 本发明的方法中步骤 (i) 的所述乙烯基芳族聚合物物流优选是在熔融态下,且直接来自于聚合装置。如来自于脱挥发器出口的所述乙烯基芳族聚合物物流可在熔融态下直接喂入。如可通过在挤出机内使聚合物的固体粒状物熔融,获得步骤 (i) 的所述乙烯基芳族聚合物物流。

[0063] 步骤 (ii) 的聚合物材料可选自下述材料中的一种或更多种:

[0064] 具有乙烯基芳族基础成分的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物:

[0065] a) 具有乙烯基芳族基础成分的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物,其选自聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯 (SEP)、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、高冲击聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、苯乙烯-丙烯腈 (SAN);

[0066] b) 基于烯烃的聚合物,其选自乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)、聚乙烯 (PE)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET);

[0067] c) 缩合(共)聚合物,其选自聚碳酸酯和聚酯、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚苯醚 (PPO / PPE) 技术工程级聚合物、聚酰胺、聚乳酸酯。

[0068] 在本发明的方法中,可通过熔融乙烯基芳族基的后消费 (postconsumer) 产品,获得步骤 (ii) 的一部分或全部聚合物。

[0069] 根据本发明的方法,步骤 (ii) 中的添加剂可选自:

[0070] a) 元素碳,其选自炭黑、焦炭、碳纳米纤维、玻璃状碳和根据 Maire and Mering 方程式计算的石墨化程度为至少 0.2 的石墨材料;

[0071] b) 自熄火剂,其选自卤代脂族或芳族化合物或不含卤素的化合物;

[0072] c) 协同自熄火剂,其选自具有 C-C、N-N 或 O-O 活泼键的化合物;

[0073] d) 硅、镁、铝的无机衍生物,其选自滑石、水滑石和云母;

[0074] e) 金属和半金属的氧化物和二硫属化物。

[0075] 在本发明的方法中,步骤 (ii) 可被下述步骤替代:

[0076] (ii) 使熔融乙烯基芳族聚合物的至少第二物流达到参考温度,其中所述参考温度范围为发泡体系的临界温度 -25°C 到发泡体系的临界温度 $+25^{\circ}\text{C}$,和将相对于所得物流的重量,0-60wt% 的无机和有机添加剂引入到熔融聚合物材料的第二物流内,其特征在于它们具有小于 10wt% 粒度大于模头孔隙直径一半的颗粒。

[0077] 根据本发明的方法生产的粒状聚合物组合物,它能被加工以提供密度低于或等于 $50\text{g} / \text{l}$ 和根据 ASTM D-2856 测定的闭孔泡孔含量为至少 60% 的发泡制品,其特征在于该粒状物的形状因子范围为 0.7-0.99,所述形状因子根据下式 $SF = 36 \cdot \pi \cdot (V^2 / A^3)$ 定义,

其中 V 是可发泡的复合材料颗粒的体积和 A 是相应表面的面积。

[0078] 根据下述说明,本发明的以上提及的和其他的优点将变得显而易见,其中详细地描述了本发明的内容并在附图中进行了阐述。可由本领域专家确定的工序、结构特征和部件排列上的变化应当全部被视为包括在本发明的目的以及通过使用本发明获得的优点内。

附图说明

[0079] 参考图 1 和 2 的示意图,更好地理解生产可发泡的热塑性聚合物颗粒的方法,这是本发明的目的,所述附图代表了例证而非限定性的实施方案。

具体实施方式

[0080] 申请人现已发现,通过权利要求中所述的新方法来实现以上提及的范围和目的。

[0081] 根据本发明,该方法包括在第一聚合物物流(下文称为“主物流”)内引入含发泡体系和添加剂的第二聚合物物流(下文称为“次要物流”)。

[0082] 或者,可将发泡体系直接引入到主物流内。

[0083] 然后均化熔融态下的所得组合物,并通过一个或更多个过滤步骤微细地筛分,以除去或者崩解聚合物聚集体和未分散的无机填料。

[0084] 然后通过模头挤出聚合物复合产品和造粒,并优选根据美国专利申请 2005 / 140039 中所述的间歇水喷洒技术挤出和造粒。

[0085] 根据优选的实施方案,形成主聚合物物流的聚合物以熔融态来自于连续聚合工艺中。典型地在称为“脱挥发”的部分内,从可能的稀释溶剂、未反应的单体和低聚物中分离来自于一个或更多个聚合步骤的聚合物。

[0086] 直接使用熔融态下的如此纯化的聚合物作为本发明方法的主聚合物物流。对于这一目的来说,来自脱挥发器的聚合物优选含不超过 2000ppm 单体和 8000ppm 二聚体、三聚体和低聚物,以便防止在所得可发泡的颗粒聚合物发泡之后获得的泡沫体结构破坏。

[0087] 根据替代的实施方案,用作主物流的聚合物为颗粒形状。所述颗粒在合适的装置(例如,单螺杆挤出机或双螺杆挤出机)内熔融。

[0088] 在这两个实施方案中,加压熔融聚合物材料,然后通过任何合适的装置,典型地通过齿轮泵推入到随后的工艺部分内。

[0089] 有利地,将添加剂引入到辅助聚合物物流内,随后在熔融态下加入到主聚合物物流内。

[0090] 在优选的实施方案中,在双螺杆挤出机内计量添加剂以及聚合物颗粒。方便的是,在熔融部分之后,挤出机含有混合元件,所述混合元件允许添加剂在聚合物相内更好地分布。聚合物相的质量分数相对于次要部分内的聚合物含量,必须至少等于 20%,更优选至少 40%,以便成功地加工所得熔融物料。

[0091] 有利地,挤出机含有脱气相,以除去在添加剂共混物内包含的可能的溶剂。

[0092] 熔融物流的温度必须保持在预定范围内。典型地,最低温度等于从熔融组分的硬化温度中所选的最大温度加 20℃,而最高温度是熔融组分的硬化温度中所选的最大温度加 150℃。

[0093] 任选地,在进入到挤出机内之前,可在用于固体的合适的混合器内预混添加剂和

颗粒聚合物,以便有利于各组分的均匀分布。这一操作的优选装置是螺杆混合机。

[0094] 当使用液体或气体添加剂时,掺入它们的有效方式是将其注入到位于熔融和脱气部件下游的所述挤出机的侧供料点内。

[0095] 所述添加剂由能提高聚合物性能且适合于在单-或双-螺杆挤出机内加工的任何材料组成。这些添加剂典型地包括润滑剂、增塑剂、拒水剂、抗氧化剂、成核剂、阻燃剂、溴稳定剂、烟雾抑制剂。一些非限定性实例是:

[0096] - 元素碳:石墨材料、炭黑、焦炭、碳纳米纤维、玻璃状碳;

[0097] - 自熄火剂:基于卤素或不含卤素的化合物,例如六溴环十二烷、五溴单氯环己烷、四溴双酚 A 双(烯丙基醚)和五溴苯基烯丙基醚;尤其优选六溴环十二烷和四溴双酚 A 双(烯丙基醚);

[0098] - 成核剂,例如分子量低于 10,000 道尔顿的聚乙烯蜡;

[0099] - 协同自熄火剂,即具有 C-C、N-N 或 O-O 型弱键的分子,例如过氧化二枯基、氢过氧化枯烯、3,4-二甲基-3,4-二苯基己烷、3,4-二甲基-3,4-二苯基丁烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三过氧壬烷;

[0100] - 硅、镁、铝的无机衍生物,例如滑石、叶蜡石、二氧化硅、水滑石、云母、蒙脱石和类似的产品;

[0101] - 金属和半金属的氧化物和二硫属化物。

[0102] 按照下述方式计算石墨化程度和结晶参数:

[0103] 如以下所述在氯仿中稀释石墨材料的浓缩料,并通过锚形磁力搅拌叶轮(magnetic anchor impeller)混合 24 小时。随后洗涤该溶液,过滤,并在烘箱内,在 500°C 下干燥 10 小时,除去水和在氯仿内不溶的其他物质。

[0104] 随后,将该材料放置在 x-射线折射仪内。在 10° -70° 之间读取衍射图案。

[0105] 根据 Bragg 定律,通过角度 θ_{002} 测量在石墨烯(graphene)平面之间的距离 d_{002} :

$$[0106] \quad \lambda = 2d_{002} \sin \theta_{002}$$

[0107] 其中 λ 是线 Cu K α_1 的长度,即 0.154nm。

[0108] 高度取向的热解石墨具有 0.3354nm 的平面内距离。然而,天然和人工石墨二者通常均显示出较大的数值,这是因为在平面之间存在缺陷。结果, d_{002} 总是高于 0.3354nm。观察到的平面内间距和 0.3354nm 的参考值之间的差距是结晶度和因此其石墨化程度的量度。

[0109] 在本发明中,根据 Maire 和 Mering 等式计算石墨化程度“g”:

$$[0110] \quad d_{002} = 0.3354g + 0.3440(1-g)$$

[0111] 其中在进行除噪和曲线拟合工序之后,根据衍射图曲线的峰值计算 d_{002} 。

[0112] 在熔融物流的挤出温度下没有熔融的固体添加剂必须由微粒组成。特别地,考虑到不可熔融的颗粒群落,“d90”,即在 90%群落以下的尺寸,典型地一定不能大于模头孔隙直径的一半。优选 d90 一定不能大于模头孔隙直径的 1 / 4。尺寸是指在不可熔融的材料上通过激光衍射测量计算的直径。

[0113] 根据本发明,适合于制备次要物流的粒状聚合物的非限定性实例包括:

[0114] - 具有乙烯基芳族基础成分的均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物;尤其聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯橡胶、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯

乙烯 (SEBS) 橡胶、苯乙烯 - 乙烯 - 丙烯 (SEP) 橡胶、苯乙烯 - 丙烯酸丁酯共聚物、高冲击聚苯乙烯 (HIPS)、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯 (ABS)、苯乙烯 - 丙烯腈 (SAN) ;

[0115] - 乙烯 - 基聚合物,例如乙烯 - 乙酸乙烯酯 (EVA)、聚乙烯 (PE)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) ;

[0116] - 缩合 (共) 聚合物,例如聚碳酸酯和聚酯, (甲基) 丙烯酸聚合物,聚苯醚 (PPO), 工艺工程聚合物,聚酰胺,聚乳酸酯。

[0117] 以上提及的聚合物的碎片,以及用过产品和非所需的可发泡聚苯乙烯珠粒的粉碎材料 (例如,来自于悬浮生产工艺的非所需的碎片) 可喂入到所述设备内以供再循环。

[0118] 本发明说明书和权利要求中所使用的术语“发泡体系”当在可发泡的聚合物组合物内原样使用时,是指一种发泡剂,或者当使用大于一种时,是指发泡剂的共混物。

[0119] 当发泡体系仅仅由一种发泡剂组成时,发泡体系的“临界温度”是指该发泡剂的临界温度;或者当发泡体系由发泡剂的共混物组成时,是指重量占大多数的发泡剂的临界温度,其中所述试剂之一以超过 50wt% 包含在共混物内,或者在其他情况下,是指发泡剂的共混物的临界温度。

[0120] 当发泡体系仅仅由一种发泡剂组成时,发泡体系的“临界压力”是指该发泡剂的临界压力;或者当发泡体系由发泡剂的共混物组成时,是指重量占大多数的发泡剂的临界压力,其中所述试剂之一以超过 50wt% 包含在共混物内,或者在其他情况下,是指发泡剂的共混物的临界压力。

[0121] 可使用的发泡剂的非限定性实例包括具有 3-7 个碳原子的烃化合物、二氧化碳、一氧化碳、水、乙醇和醚。尤其优选具有 4-6 个碳原子的烃化合物。已知具有不同沸点的发泡剂的共混物或体系有利于泡沫体的发泡。基于 100 重量份可发泡的聚合物组合物,优选使用含量范围为 2-10wt% 的发泡体系。

[0122] 在第一个实施方案中,将可发泡的体系注入到熔融态下的次要的聚合物物流内。可通过本领域已知的任何工序进行注射。例如,在单螺杆挤出机本身内,通过侧面入口,或者在其下游,在熔融挤出产品的物流内,进行注射。

[0123] 可在添加剂物流内分配并分散发泡体系。可使用可用于这一目的的任何装置,例如静态和动态混合器。不要求将分配体系完全混合到添加剂物流内。

[0124] 在第二个实施方案中,将发泡体系和次要聚合物物流分别加入到主要物流内。

[0125] 在第三个实施方案中,发泡体系分成两个物流。最大的物流直接注入到主要聚合物物流内,而另一物流加入到次要物流内。

[0126] 有利地,可首先 (例如通过隔膜式计量泵) 加压发泡体系,随后加热,之后将其注入到聚合物物流内。根据这一方案,在加热之后,发泡体系的温度为至少 60°C,更优选它高于重量占大多数的聚合物的玻璃化转变温度。

[0127] 为了获得膨胀体系的恒定流动以及它与所得聚合物的可发泡组合物的流速之间的恒定比值,可使用本领域已知的任何技术。例如,可相对于原料的质量流速 (根据 Coriolis 原理借助流量计测量),调节原料中发泡体系的计量泵的速度。可在计量泵的下游插入脉动阻尼器,以便稳定物流。有效的是使用非常接近于注入点布置的单向 (retaining) 装置,以便防止在聚合物本身内,在偶尔和突变的压力变化过程中可能发生的发泡体系物流内聚合物的危险回流。

[0128] 根据本发明,在注入点和随后的混合装置中发现的温度条件和剪切变形速度下,添加剂物流优选不如乙烯基芳族聚合物的主要物流那样粘稠。

[0129] 使用一种或更多种装置,在主要物流内分散和分布发泡体系与次要物流。可使用静态和动态混合器二者。

[0130] 典型地,这一混合相的最小停留时间为 100 秒。若使用静态混合器,则优选通过混合器的总压降高于 20bar,且基于聚合物的流速与截面计算的聚合物的压降速度保持超过 0.2bar / 秒至少 5 秒。

[0131] 根据本发明,聚合物物流在与发泡体系混合之前,必须达到参考温度。当发泡体系的临界温度为约 25℃ 上下时,更优选当发泡体系的临界温度为约 15℃ 上下时,计算这一参考温度。

[0132] 聚合物物流的压力必须高于发泡体系的临界压力,亦即,它是比所述临界压力值大的数值。

[0133] 优选地,必须从发泡体系的注入点起维持这些压力和温度参考条件,直到它与聚合物基本上混合。或者,可维持这些条件,直到组合物粒化。

[0134] 任选地,可在造粒之前进行最终的可发泡聚合物物流的适中冷却。在这一实施方案中,离开可能的冷却步骤的化合物温度应当优选比重量占大多数的聚合物的玻璃化转变温度高至少 50℃。可使用管束式换热器或静态混合器反应器 (SMR)。

[0135] 相反,根据现有技术的说明(参见,例如国际专利申请 W098 / 51735 和 W004 / 3442 或美国专利申请 2005 / 0156344),在造粒之前聚合物的冷却是重要的,或者至少是优选的。例如,在 EP668139 中,认为冷却熔融产品到比固体化温度高数度,即在相对于此处规定的那些条件完全不同的条件下。

[0136] 有利地,使可发泡的聚合物化合物物流过过滤装置,之后通过模头并造粒。所述过滤装置由熔融态的组合物穿过其中的一个或更多个网状物组成。

[0137] 令人惊奇地,已发现滤网引起在聚合物基体内添加剂和发泡体系的微混作用。通过当聚合物穿过网状物的网眼时产生的极高的剪切变形速度,有利于这一作用,且这一作用可通过改变过滤面积的截面(和因此聚合物速度),亦即网眼尺寸来控制。

[0138] 第二但不那么重要的过滤作用是筛分体积过大的聚合物与添加剂的颗粒和聚集体,它们可能导致模头孔隙堵塞。

[0139] 过滤器不仅从一开始除去尺寸过大的添加剂部分,而且除去在上一操作过程中在聚合物物流内可能产生的可能的聚集体,所述聚集体是由同一聚合物混合物内各组分之间的化学反应和物理-化学作用,例如在具有不饱和键的分子之间的交联反应导致的。

[0140] 需要严格控制网眼的尺寸:具有过大网目的过滤器在以上提及的过滤作用中不是有效的;反之亦然,过细的网眼尺寸防止添加剂颗粒流过,并显著增加压降,从而使得还需要进行频繁的过滤器更换。

[0141] 为了获得本发明的可发泡的聚合物颗粒组合物,网状物的网眼尺寸必须小于模头孔隙直径的一半,更优选范围为所述直径的 1 / 3-1 / 10。

[0142] 聚合物组合物通过滤网的压降优选低于 200bar,更优选范围为 10-100bar。

[0143] 为了允许该工艺连续运转,优选使用周期性清洁过滤器网状物的体系,或者在没有影响装置生产的情况下替换它们。为此,可使用称为过滤器更换器(changer)的体系,所

述体系允许在数秒内使脏的过滤器被新的过滤器替换,或者可使用连续过滤器,其中相对于聚合物的流动方向,在相反的方向上缓慢但连续地移动滤网。

[0144] 过滤装置可以是盘状形式的网状物,所述网状物完全覆盖聚合物组合物的截面,或者它可具有更加复杂的形式,例如在流体方向上排列的一系列的滤筒(cartridge)。在后一变通方案中,有利地,获得聚合物物流的再分布,它将提高其均匀度。

[0145] 使用串联的数个滤网可进一步改进添加剂与发泡体系的分散。在这一情况下,有用的是沿着物流方向,使用连续交替的微细和大网眼的网状物。

[0146] 然后将可发泡的组合物喂入到切头中,所述切头使聚合物在模头内均匀地分布,其中在模头内挤出并造粒该可发泡的组合物。

[0147] 优选加热模头到至少进入的可发泡组合物的温度,更优选比这一温度高 10-60℃。可通过本领域已知的任何方法,例如通过电阻或者通过加热的流体在模头主体内部的通道内循环,获得加热。

[0148] 在美国专利申请 2005 / 123638 中详细地公开了生产本发明的可发泡复合材料颗粒所使用的切割装置。关于模头和造粒腔室的特征,应当参考上述公布专利。

[0149] 典型地,相对于熔融物流的组成、剪切速度和温度,可发泡的组合物的溶胀范围为约 1.2-3.0。通过控制孔隙的直径和溶胀,可获得具有所需尺寸,尤其范围为 0.6-2.2mm 的可发泡粒状物。

[0150] 必须加压造粒腔室,以避免可发泡的颗粒发泡。防止这一非所需现象必须的压力尤其取决于发泡体系的内容物和形貌以及取决于所使用的添加剂。典型地,所要求的压力范围为 1.5-12bar(表压),更优选 2-8bar(表压)。

[0151] 优选地,水的喂料喷嘴的压力高于切削腔室的压力至少 2bar。按照这一方式,充足且均匀的流速产生显著地防止模头孔隙堵塞所必要的水的射流。

[0152] 重要的是评价相对于全部的时间分数,其中来自于喷嘴的水直接到达模头表面而不是受到移动刀具和相关支撑的干扰。

[0153] 需要避免这一时间分数为 0,因为在这一情况下,刀具完全阻挡水流向模头表面,从而防止其恰当地冷却。影响这一时间分数的因素尤其是刀片的旋转速度与水压。

[0154] 根据本发明,所述时间分数范围优选为 5-80%,更优选 10-60%。

[0155] 水温范围应当优选是比可发泡粒状物的玻璃化转变温度高 10℃到不大于 20℃,更优选比可发泡粒状物的玻璃化转变温度高 10℃到不大于 15℃。

[0156] 在形成射流之前,可通过使用必须在水中计量的分离(detached)添加剂,进一步有利于可发泡聚合物的造粒。

[0157] 优选的分离剂(detaching agent)是原样或乳液形式的聚硅氧烷,例如聚二甲基硅氧烷。加入到水中的聚硅氧烷的用量高于 10ppm,优选为 10-400ppm。

[0158] 任选地,在混合装置和模头之间可插入用于聚合物的三通阀。在通常的运行条件下,朝模头校准阀门。反之亦然,在启动过程中,朝适合于接收熔融聚合物的排放或其他装置校准阀门。通过从启动位置偏移聚合物物流到操作位置,该聚合物物流可几乎立即从模头孔隙中开始流动,从而降低模头孔隙堵塞的危险。

[0159] 在退火步骤中,如此获得的可发泡的粒状物可任选地且不一定进行热处理,以释放可能的残留应力并改进来自于可发泡产品转变得到的泡孔结构。退火工艺包括在预定的

温度下,维持可发泡的产品优选长于 1 分钟的时间段。所述温度范围通常为可发泡的粒状物的玻璃化转变温度 + 或 -15°C 。

[0160] 优选通过在高于 0.5bar (表压) 的压力下维持可发泡的粒状物,和在减压之前,冷却它到低于 45°C 的温度,从而进行退火。

[0161] 根据此处提供的本发明方法加工的乙烯基芳族聚合物在造粒产品内显示出降低的残留应力,因此甚至在没有退火或者在没有掺入成核剂的情况下,由所述粒状物的转变得到的泡孔结构可以很好。

[0162] 参考图 1 所示的示意图,乙烯基芳族单体、共聚单体、乙苯和其他添加剂 (11) 被喂入到反应器 (31) 内并聚合。通过换热器 (32a) 加热物流,并在真空 (32b) 下,使之穿过带孔分配器进入到容器内,以除去单体、低聚物、乙苯和其他挥发性物质。通过泵 (32c) 喂入所得熔融聚合物到第二换热器 (33) 中,在此它达到参考温度 (例如, 190°C)。控制泵 (32c) 和 (35),以确保聚合物物流 (21) 内的压力高于参考压力。

[0163] 聚合物物流 (15) 和添加剂物流 (16) 通过计量装置喂入到连续螺杆混合器 (44) 内,随后喂入到双螺杆挤出机 (45) 内,在此聚合物熔融并掺入添加剂。

[0164] 通过隔膜式泵 (41) 计量发泡体系 (12) 到换热器 (43) 内,在此它被加热。通过脉动阻尼器 (42) 调节因泵 (41) 产生的压力波动。加热发泡体系,并通过位于携带添加剂的导管内部的止逆阀,将其注入到添加剂喂料装置 (46a) 内。小的静态混合器 (46b) 提供添加剂原料和发泡体系之间最初的混合。将所得组合物 (22) 加入到乙烯基芳族聚合物 (21) 的主要物流内并通过静态混合器 (34) 混合。所得物流的压力通过泵 (35) 增加,它被首先喂入到过滤装置 (40) 内,随后喂入到分配器 (36) 和模头 (37) 内,其中可发泡的聚合物组合物分成小的通道并通过数个孔隙挤出。

[0165] 在造粒腔室 (38) 中,通过一组喷嘴,朝模头喷洒水 (13)。将控制量的氮气 (14) 计量到造粒腔室内,以防止它溢流。通过与转子 (39) 相连的一组刀具切割可发泡的组合物,并回收水和颗粒的所得混合物 (15)。

[0166] 图 2 的示意图示出了次要聚合物物流和发泡体系的不同布局。根据这一方案,在通过挤出机 (45) 将添加剂掺入到聚合物内之后,次要物流 (16) 流经混合装置 (51),所述混合装置 (51) 完成添加剂在聚合物物流内的分散。与前一方案一样泵送 (41) 发泡体系 (12) 并加热 (43)。然而,与注入到次要物流内不同,将其直接加入到聚合物的主要物流内并在其内混合 (34)。

[0167] 在以上提及的条件下,获得基本上具有椭圆形形状,例如胡桃或透镜形状的可发泡的复合材料的粒状物或颗粒 (参见,图 3a、3b 和 3c)。可通过形状因子定量地表征这一形状。可在文献中找到关于它的许多定义 (参见,例如 Sukumaran, B., 和 Ashmawy A. K. (2001) “Quantitative characterization of the Geometry of Discrete Particles”, *Geotechnique*, vol. 51, nr. 7, Sept., 第 619-627 页)。在本发明中,使用形状因子的下述 adimensional 定义:

[0168]
$$\text{SF} = 36 \cdot \pi \cdot (V^2 / A^3)$$

[0169] 其中 V 是可发泡的复合材料颗粒的体积,和 A 是相应表面的面积。对于完美的球形,形状因子 SF 等于 1,且在各向异性增加的情况下形状因子 SF 下降,对于长度与直径之比接近无限的圆柱体来说,形状因子 SF 接近于 0。

[0170] 根据本发明,获得以上定义的形状因子 SF 范围为 0.60-0.99,更优选所述形状因子范围为 0.70-0.98 的可发泡的复合材料颗粒。

[0171] 可通过增加聚合物温度和降低水冷(例如通过减小流速),获得较高的形状因子。然而,在这些条件下,预发泡是更加可能的,和离开模头孔隙的聚合物可铺展在其表面上。

[0172] 典型地,通过挤出聚合物和随后水下造粒获得的颗粒没有显示出胡桃形状,并获得较小的形状因子值。

[0173] 这些较小的形状因子常常引起随后喂入这些可发泡的颗粒到模塑机内的难度,和因此优选应当避免它们。

[0174] 令人惊奇地,当在使用中,根据标准方法加工时,根据本发明生产的复合材料颗粒通常显示出优良的可发泡性和可模塑性。

[0175] 为了更好地理解本发明及其实施方案,以下提供了一些阐述和非限定性实施例。

[0176] 实施例 1

[0177] 由 8.0wt% 乙苯、84.98wt% 苯乙烯、7.0wt% $[\alpha]$ -甲基苯乙烯、0.02wt% 二乙烯基苯组成的液体混合物被喂入到反应器 (31) 内。使该混合物逐渐达到 135℃ 的温度。在约 4 小时的停留时间之后,通过透热油 (32a) 换热器,加热转化率等于 70% 的试剂聚合物组合物到 240℃,随后喂入到脱挥发器 (32b) 中,以除去残留的单体和溶剂。所得组合物的玻璃化转变温度起始点 (“T_g 起始”) 为 104℃。熔流指数 (MFI200℃, 5kg) 为 9,分子量 Mw 为 190,000g / mol 和 Mw / Mn 之比为 2.8,其中 Mw 是重均分子量,和 Mn 是数均分子量。830 份所述组合物被喂入到换热器 (35) 内,它降低温度到 180℃。

[0178] 将 151.6 份 N2982 (由 Polimeri Europa 生产的 Mw 等于 130,000g / mol, Mw / Mn 等于 2.3, MFI (200℃, 5kg) 等于 25g / 10min 的聚苯乙烯) (15) 喂入到双螺杆挤出机 (45) 内。

[0179] 将由 8.0 份 Polimeri Europa 生产的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 SOL T190、8.4 份 BR-E5300 (Chemtura 销售的稳定的六氯环十二烷) 和 2.0 份 Perkadox30 (2, 3-二甲基-2,3-二苯基丁烷,由 Akzo Nobel 销售) (16) 组成的混合物喂入到相同的装置内。齿轮泵增加熔融添加剂的喂料压力到 270bar (表压)。

[0180] 通过泵 (41) 计量 55 份正戊烷和异戊烷的混合物 (其中正戊烷 / 异戊烷之比为 70 / 30 重量) 到换热器 (43) 内,其中发泡体系的温度增加到 110℃。加热的发泡体系被注入到添加剂物流 (46a) 内并通过一组混合元件 (46b) 掺入其内。所得次要物流 (22) 的温度为 180℃ 和压力为 240bar。将 150 份物流 (22) 加入到 850 份主要物流 (21) 中,并通过第二混合装置 (34) 在其内混合。

[0181] 第二齿轮泵 (35) 喂入所得聚合物物流到过滤器更换装置 (40) 内,在此插入被网目为 1000 微米的第二网状物支持的网目为 200 微米的滤网。

[0182] 使过滤过的组合物首先引入到分配器 (36) 内,然后引入到模头 (37) 内,其中它通过直径 0.5mm 的一系列的孔隙 (37) 挤出并造粒 (38)。水的射流 (13) 的温度为 45℃ 和上游压力为 20bar。氮气流 (14) 防止造粒腔室溢流。氮气流 (14) 和水流 (13) 的质量流之比为 1 : 3。在造粒腔室内的压力设定为 3.5bar。

[0183] 从淤浆 (15) 中收集造粒的可发泡树脂,通过离心干燥,并用相对于可发泡的颗粒重量,由 0.2% 硬脂酸单-二甘油酯和 0.1% 硬脂酸锌组成的涂层覆盖。在大气蒸汽下,在

100.3℃下进行发泡3分钟,然后使发泡过的珠粒在空气中干燥24小时。

[0184] 随后,在具有圆柱形模塑腔室(高度90mm,直径250mm)的挤压机内模塑一部分发泡珠粒,而其余珠粒在大气蒸汽下第二次发泡2分钟。

[0185] 可发泡的颗粒具有典型的胡桃形状,如图3b所示。

[0186] 实施例2

[0187] 重复实施例1所使用的混合物,但采用图2排列的工艺单元。

[0188] 实施例3

[0189] 重复实施例1,但采用由33.1份BR-E5300、47份由Luzenac生产的Minstron002滑石、10份乙烯-双硬脂酰胺和6.5份Perkadox30组成的次要物流(16),而聚合物进料(15)由73.4份N2982组成。造粒腔室内的压力设定为4.8bar。

[0190] 可发泡的颗粒具有典型的胡桃形状,如图3c所示。

[0191] 实施例4

[0192] 重复实施例1,但次要物流(16)由24.3份BR-E5300、52份由Superior Graphite生产的石墨MetalPURE5595、10份乙烯-双硬脂酰胺和5.1份Perkadox30组成,而聚合物原料(15)由78.6份N2982组成。造粒腔室内的压力设定在5.2bar。

[0193] 可发泡的颗粒具有典型的胡桃形状,如图3a所示。

[0194] 实施例5

[0195] 重复实施例4,但第三换热器位于混合器(34)和泵(35)之间。将可发泡的聚合物组合物通过所述换热器冷却到170℃,随后遵照实施例1所述相同的条件造粒。

[0196] 实施例6

[0197] 重复实施例1,但次要物流(16)由35份由Palabora Mining Company生产的磁铁矿和10份乙烯-双硬脂酰胺组成,而聚合物原料(15)由125.0份N2982组成。造粒腔室内的压力设定在5.5bar。

[0198] 实施例7

[0199] 重复实施例1,但将750份聚合物喂入到换热器(35)中。次要物流(16)由10份乙烯-双硬脂酰胺组成,而聚合物原料(15)由140.0份Polimeri Europa生产的聚乙烯FG-20和100份Polimeri Europa生产的嵌段共聚物苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯SOL T190组成。

[0200] 实施例8

[0201] 重复实施例1,但喂入到反应器(31)中的液体混合物由8.0wt%乙基苯、84.5wt%苯乙烯、7.0wt%[α]-甲基苯乙烯、0.5wt%嵌段橡胶苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)组成。

[0202] 对比例1

[0203] 重复实施例1,但在(21)和(22)中的聚合物温度升高到230℃。

[0204] 对比例2

[0205] 重复实施例1,但喂入到造粒器(38)的水(13)与氮气(14)的质量流之比变为10:1。结果,获得造粒腔室的溢流。

[0206] 对比例3

[0207] 重复实施例1,但第三换热器位于混合器(34)和泵(35)之间。通过所述换热器,将可发泡的组合物冷却到150℃,随后根据与实施例1相同的条件造粒。

[0208] 表 1 和表 2 示出了每一实施例和对比例的形状因子, 粒状物的平均尺寸, 泡孔的平均尺寸, 其质量, 在 3 分钟发泡之后的密度, 在 2 分钟时间的二次发泡之后达到的密度, 根据 DIN4102, 第 2 部分的自熄火试验 B2 的结果, 和模塑产品的烧结百分数。

[0209] 可看出, 根据本发明生产的可发泡的颗粒, 以及相对发泡与模塑的产品在发泡与模塑过程中显示出良好的可加工性。令人惊奇地发现, 可使用不含各种添加剂的可发泡的乙烯基芳族聚合物所使用的相同方法, 获得含高用量所述添加剂的发泡产品, 且没有观察到性能的特别劣化。

[0210] 对比例示出了通过改变在本发明公开范围以外的工艺参数或者通过改变此处提供的方法获得的产品, 它表明或者难以生产低密度制备产品, 或者其质量, 尤其泡孔结构不充足。

[0211] 在本发明的全部文献中, 术语“份”暗含“重量份”, 除非另有说明。它可应用到百分数值上。

[0212] 参考本发明的优选实施方案, 详细地描述了本发明, 但要理解可采用在本发明的精神与目的内的各种变化和改变。尽管此处作为发明实施例列出的实施方案满足以上规定的目的, 但本领域的专家可明显地想到许多变化和其他实施方案。

[0213] 因此, 要理解此处包括的权利要求覆盖所有这些改性与实施方案, 它们形成了本发明的范围与目的的一部分。

[0214] 表 1

[0215]

实施例	平均粒度(mm)	泡沫体内的平均孔尺寸(μm)	泡孔质量	泡沫体的烧结(%)
1	0.88	160	良好	80
2	0.92	180	良好	90
3	0.95	130	良好	70
4	0.98	100	良好	80
5	0.96	140	良好	80
6	1.10	190	平均	70
7	0.91	180	平均	70
8	0.93	140	良好	80
对比例				
1	1.1	n. a.	非常差	50
2	1.05	160	很少	60
3	0.95	220	平均	60

[0216] 表 2

[0217]

实施例	颜料 (%)	形状因子	第一次发泡之后的密度 (g/l)	第二次发泡之后的密度 (g/l)	B2 试验结果
1	—	0.97	15.4	9.5	通过
2	—	0.97	16.2	10.1	通过
3	滑石 4.7%	0.88	13.5	8.0	通过
4	石墨 5.2%	0.91	13.1	8.5	通过
5	石墨 5.2%	0.82	14.1	9.5	通过
6	磁铁矿 3.5%	0.73	16.1	11.5	通过
7		0.75	19.1	13.5	通过
8		0.96	15.2	9.0	通过
对比例					
1		0.71	22.4	12.8	没有通过
2		0.65	18.5	14.1	n. a.
3		0.7	20.1	16.2	n. a.

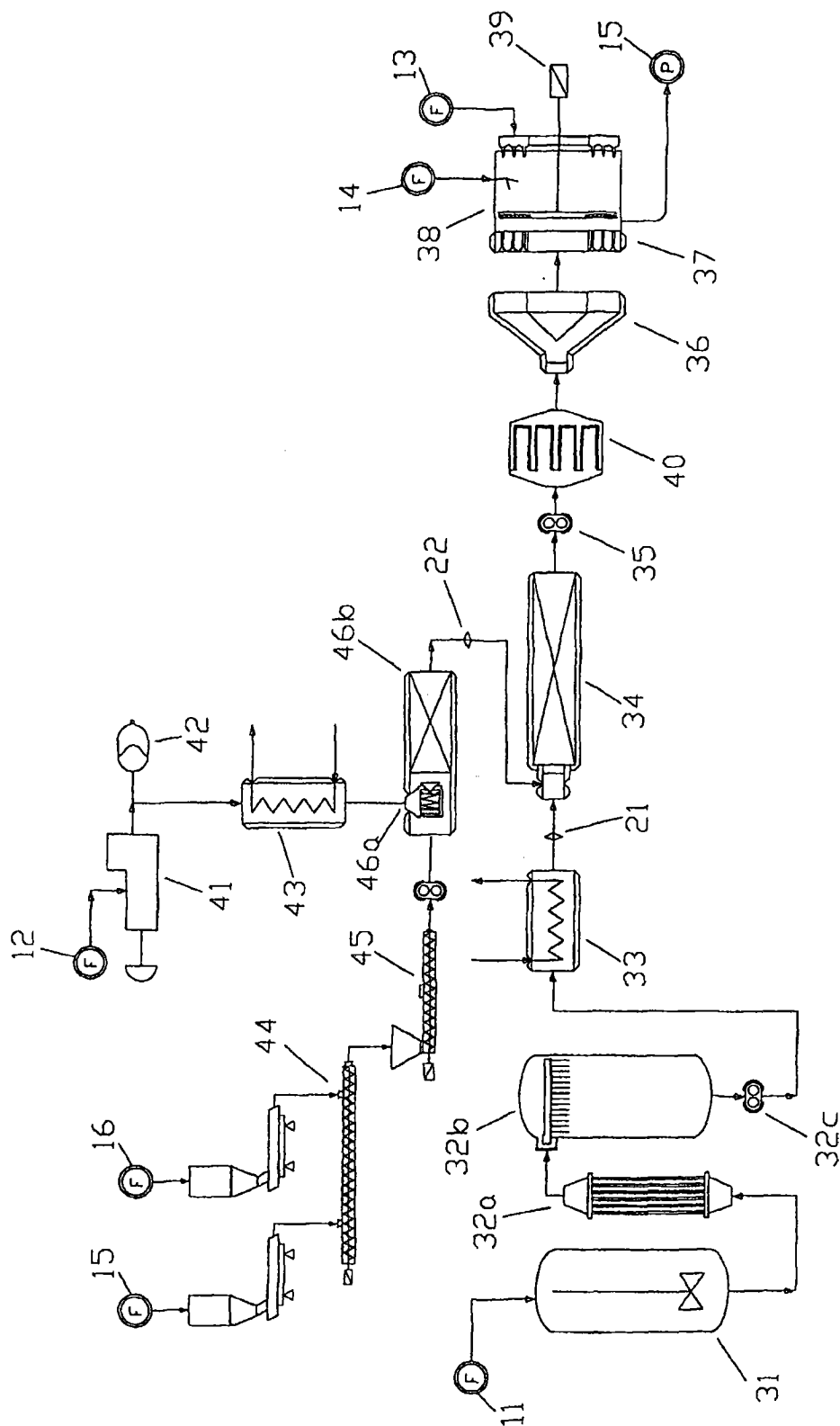


图 1

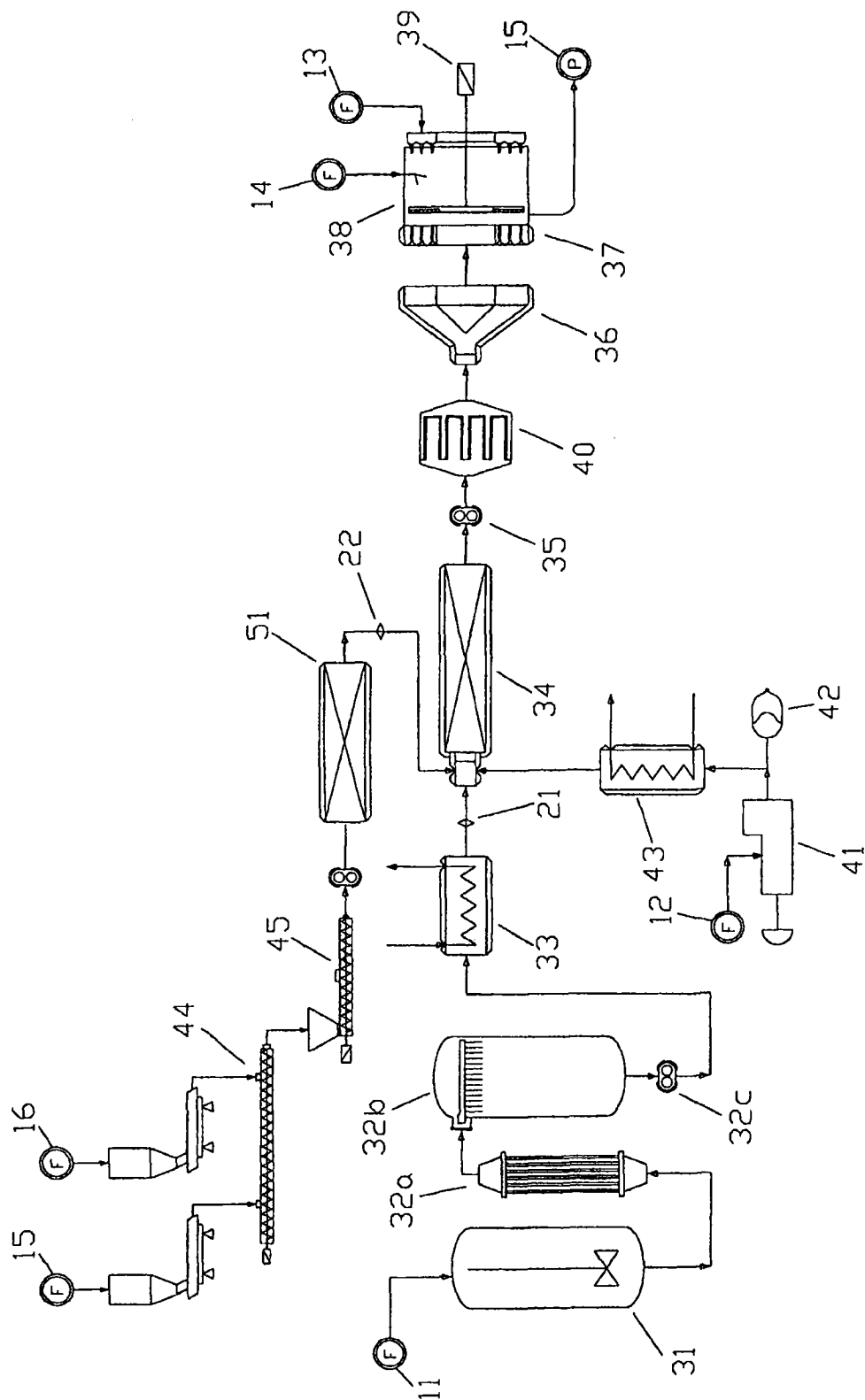


图 2



图 3A

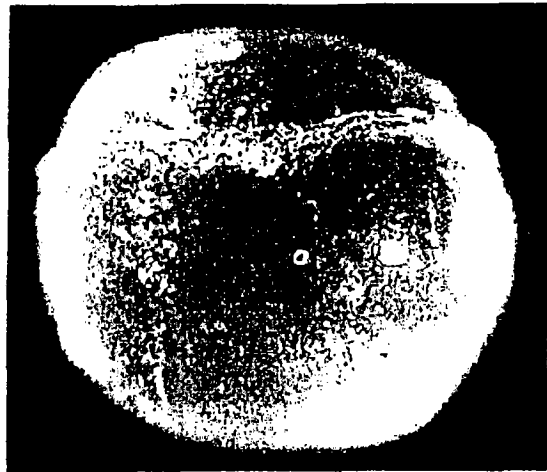


图 3B



图 3C