



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103025422 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201180034500. 1

C08F 212/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 04

C08J 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/334, 201 2010. 05. 13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/035085 2011. 05. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/143014 EN 2011. 11. 17

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 L · 胡德 B · 德沙诺

D · 弗朗科维斯基

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

B01J 10/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

具有极小黄变的苯乙烯 - 丙烯腈共聚物泡沫

(57) 摘要

使用苯乙烯 - 丙烯腈共聚物制备具有低黄变的聚合泡沫制品, 所述苯乙烯 - 丙烯腈共聚物含有每百万重量份的丙烯腈共聚物中低于 145 重量份的丙烯腈二聚物和低于 8, 500 重量份的丙烯腈三聚物。

1. 一种聚合泡沫制品,其包含定义了孔的聚合物基质,所述聚合物基质包含以聚合物基质的重量计至少 50wt% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物,其中所述聚合物基质具有低于 145 重量份的丙烯腈二聚物含量和低于 8,500 重量份的丙烯腈三聚物含量,二聚物和三聚物的重量份数是基于一百万重量份的聚合物基质。

2. 权利要求 1 的聚合泡沫制品,其特征还在于具有 40 千克每立方米或更低的密度、1.3 毫米或更大的平均孔尺寸和大于 60% 的复合透光率指数。

3. 权利要求 1 的聚合泡沫制品,其特征还在于所述聚合物基质包含至少 75wt% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

4. 权利要求 1 的聚合泡沫制品,其特征还在于是挤出的聚合泡沫制品。

5. 一种用于制备权利要求 1 的聚合泡沫制品的方法,所述方法包括:

a. 制备可发泡聚合物组合物,其包含发泡剂和包括苯乙烯-丙烯腈共聚物的聚合物基质,所述可发泡聚合物组合物处于高于所述聚合物基质的软化温度的初始温度和防止所述聚合物基质发泡的初始压力下;以及

b. 将所述可发泡聚合物组合物暴露于低于所述初始压力的压力,并允许所述聚合物基质膨胀成聚合泡沫制品;

其中,相对于聚合物基质的重量,苯乙烯-丙烯腈占所述聚合物基质的至少 50wt%,并且其中所述聚合物基质包含以一百万重量份的聚合物基质计低于 145 重量份的丙烯腈二聚物和低于 8,500 重量份的丙烯腈三聚物。

6. 权利要求 5 的方法,其中步骤 (a) 包括使用活塞流反应器制备所述苯乙烯-丙烯腈共聚物,以及使用所述苯乙烯-丙烯腈形成所述可发泡聚合物组合物的聚合物基质。

7. 权利要求 5 的方法,其中所述方法是挤出方法,其中步骤 (b) 包括将所述可发泡聚合物组合物通过发泡模具挤出到具有低于所述初始压力的压力的区域中,其后所述可发泡聚合物组合物开始膨胀成泡沫。

8. 权利要求 5 的方法,其中所述步骤 (b) 包括使所述可发泡聚合物组合物成为具有 40 千克每立方米或更低的密度、1.3 毫米或更大的平均孔尺寸和大于 60% 的复合透光率指数的聚合泡沫制品。

9. 权利要求 5 的方法,其中所述聚合物基质包含至少 75wt% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物。

具有极小黄变的苯乙烯-丙烯腈共聚物泡沫

[0001] 交叉引用陈述

[0002] 本申请要求 2010 年 5 月 13 日提交的美国临时申请号 61/334, 201 的权益, 该美国临时申请的全部内容通过引用并入本文。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明涉及包含苯乙烯-丙烯腈共聚物的聚合泡沫以及用于制备这样的聚合泡沫的方法。

[0005] 相关技术描述

[0006] 聚合泡沫可用于许多应用, 包括绝热和花卉及工艺品应用。与大多数绝热应用不同, 理想情况下大多数花卉及工艺品泡沫是白色的。此外, 与受益于更可能为 250 微米或以下的平均孔直径的绝热泡沫相反, 花卉及工艺品泡沫理想地具有直径为毫米量级的平均孔尺寸。大孔尺寸的泡沫更难以制备成具有白色的外观。小孔直径的泡沫例如绝热泡沫, 比大孔尺寸的花卉及工艺品泡沫更容易散射光。散射光倾向于增加白色外观, 并能掩盖泡沫的聚合物基质中的变色。花卉及工艺品泡沫的大直径孔不能同样好地散射光, 因此聚合物基质的颜色更加明显。花卉及工艺品泡沫的大孔尺寸使得制备成具有白色外观是特别具有挑战性的。

[0007] 苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 共聚物已变成用于制备聚合泡沫的越来越理想的聚合物, 因为它具有比聚苯乙烯均聚物更高的水溶性, 这意味着与聚苯乙烯均聚物相比, 环境友好的水性发泡剂可以更容易地与 SAN 共聚物一起使用。不幸的是, SAN 共聚物比聚苯乙烯均聚物更易于黄变。在白色泡沫中, 黄变引起了不纯、老化和降解的感觉。这对于需要特别白的泡沫外观的花卉及工艺品泡沫来说尤其成问题。在花卉及工艺品泡沫的大孔尺寸泡沫基质中, 即使少量黄变也变得引人注目。这使得对于花卉及工艺品应用来说, 使用 SAN 共聚物特别具有挑战性, 即使水性发泡剂的使用是理想的。

[0008] SAN 共聚物比聚苯乙烯均聚物更容易黄变的原因尚未完全了解。一项研究报告称, SAN 共聚物中的黄变至少部分是共聚物骨架中形成的环化 AN 链区以及聚合物中可能的小分子 (低聚物) 残留物的结果。(参见 *Macromolecules*, Vol. 26, No. 22 (1993))。该篇文章没有给出避免低聚物形成的解决方案, 但是提供了关于如何改进其连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 过程以便可能减少环化 AN 链区的建议。

[0009] 美国专利申请 2008/0300333A1 公开了一种用于制备包含三种单体 (乙烯基芳族单体、乙烯基氰和二羧酸酐) 的组合的共聚物的方法, 以及由该共聚物制造的热塑性制品。这些共聚物的目的是获得具有较低固有颜色的乙烯基芳族共聚物。

[0010] 美国专利申请 2001/0007890A1 公开了一种苯乙烯类共聚物, 其在抗氧化剂存在下聚合, 以产生具有低水平的固有黄色的共聚物。

[0011] 不必包含二羧酸酐单体或在抗氧化剂存在下聚合 SAN 共聚物就能生产 SAN 共聚物的白色花卉及工艺品泡沫, 是合乎期望的。生产与仅通过添加抗氧化剂所能获得的相比具

有更少黄变的 SAN 共聚物的花卉及工艺品泡沫,将是甚至更加期望的。

[0012] 发明简述

[0013] 本发明对不必包含二羧酸酐单体或在抗氧化剂存在下聚合 SAN 共聚物即可生产 SAN 共聚物的白色花卉及工艺品泡沫的问题,提供了解决方案。本发明通过使用令人吃惊地具有固有低浓度的低聚物的 SAN 共聚物来制备聚合泡沫,实现了这个目的。该 SAN 共聚物使用活塞流反应器 (PFR) 来制造,该反应器令人吃惊地产生低的低聚物浓度。结果,本发明的方法能够生产用于花卉及工艺品应用的 SAN 共聚物泡沫,所述泡沫甚至比通过引入抗氧化剂所能获得的具有更少的黄变。

[0014] 本发明的第一方面是一种聚合泡沫制品,其包含定义了孔的聚合物基质,该聚合物基质包含以聚合物基质的重量计至少 50wt% 的苯乙烯-丙烯腈共聚物,其中所述聚合物基质具有低于 145 重量份的丙烯腈二聚物含量和低于 8,500 重量份的丙烯腈三聚物含量,该二聚物和三聚物的重量份数是基于一百万重量份的聚合物基质。

[0015] 本发明的第二方面是用于制备第一方面的聚合泡沫的方法,该方法包括 (a) 制备可发泡的聚合物组合物,其包含发泡剂和包括苯乙烯-丙烯腈共聚物的聚合物基质,该可发泡聚合物组合物处于高于该聚合物基质的软化温度的初始温度和防止该聚合物基质发泡的初始压力下;以及 (b) 将该可发泡聚合物组合物暴露于低于所述初始压力的压力,并允许该聚合物基质膨胀成聚合泡沫制品;其中,相对于聚合物基质的重量,苯乙烯-丙烯腈占该聚合物基质的至少 50wt%,并且其中基于一百万重量份的聚合物基质,所述聚合物基质包含低于 145 重量份的丙烯腈二聚物和低于 8,500 重量份的丙烯腈三聚物。

[0016] 本发明的方法可用于制备本发明的聚合泡沫。本发明的聚合泡沫可用于任何聚合泡沫应用,但是适合于由 SAN 共聚物制成的白色花卉及工艺品泡沫的特别需求。

[0017] 发明详述

[0018] 测试方法是指截至本文件的优先权日期最近的测试方法,除非该测试方法的编号标出了日期。对测试方法的引用包括测试学会和测试方法编号两者。测试方法组织用下列缩写之一来指称:ASTM 是指美国测试与材料学会 (American Society for Testing and Materials);EN 是指欧洲标准 (European Norm);DIN 是指德国标准化学会 (Deutsches Institute für Normung);ISO 是指国际标准化组织 (International Organization for Standards)。

[0019] 泡沫制品具有三个相互垂直的维度:长度、宽度和厚度。长度维度沿着泡沫制品的最长维度,并且典型地沿着挤出泡沫制品的挤出方向。厚度维度是具有最小量值的维度。宽度与长度和厚度相互垂直,并且可以具有等于或小于长度并等于或大于厚度的量值。

[0020] 除非另有陈述,否则平均孔尺寸是指平均竖直孔尺寸。竖直孔尺寸是沿着泡沫制品的厚度维度方向上的孔直径。按照 ASTM 方法 D-3576-04 测定平均孔尺寸。

[0021] “和/或”意味着“和,或者作为可选的”。除非另有指明,否则所有范围包括端点。

[0022] 本发明的聚合泡沫制品包含聚合物基质。聚合物基质包含相对于聚合物基质的总重量计至少 50 重量百分比 (wt%) 的苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 共聚物。相对于聚合物基质的总重量,聚合物基质可以包含 60wt% 或更多、75wt% 或更多、80wt% 或更多、甚至 90wt% 或更多的 SAN 共聚物。聚合物基质甚至可以由 SAN 共聚物构成。

[0023] SAN 共聚物由一种或超过一种类型的 SAN 共聚物构成。SAN 共聚物组合物中的 SAN

共聚物可以是嵌段共聚物、无规共聚物、直链、支链共聚物或这样的 SAN 共聚物类型的任何组合。聚合的丙烯腈 (AN) 单体以 SAN 共聚物的总重量计典型地占 20wt% 或更少、更典型地 15wt% 或更少。此外,理想情况下,以 SAN 共聚物的总重量计,聚合的 AN 单体占 5wt% 或更多、优选 10wt% 或更多。如果共聚的 AN 单体的浓度低于 5wt%, SAN 共聚物存在具有不理想的低水溶性的风险,其阻碍了水性发泡剂的使用。

[0024] SAN 共聚物以及因此的聚合物基质,相对于一百万重量份的聚合物基质,含有低于 145 重量份的 AN 二聚物和低于 8,500 重量份的 AN 三聚物。为简单起见,每百万重量份的聚合物基质的重量份数将被称为百万分率 (ppm)。优选情况下,SAN 共聚物和聚合物基质两者均含有 120ppm 或更低、更优选 100ppm 或更低、还更优选 80ppm 或更低的 AN 二聚物。“AN 二聚物”是由一个 AN 与一个苯乙烯单体单元构成的分子。同时, SAN 共聚物和聚合物基质两者均优选含有 8,000ppm 或更低、更优选 7,500ppm 或更低、和还更优选 7,000ppm 或更低的 AN 三聚物。“AN 三聚物”是由三个单体单元构成的分子,其中存在至少一个苯乙烯单体单元和至少一个 AN 单体单元。不受理论的限制,低水平的 AN 二聚物和三聚物可能是 SAN 聚合物和本发明的聚合泡沫制品中极低黄变的原因。SAN 共聚物在制造后令人吃惊地直接含有这些水平的 AN 二聚物和三聚物。

[0025] 导致本发明的发现在于确定一种以连续方式制造 SAN 共聚物的方法,并且所述方法产生的 SAN 共聚物具有上述水平的 AN 二聚物和三聚物。本申请人发现,使用活塞流反应器 (PFR) 组列生产的 SAN 黄变较少,并且能够生产具有令人吃惊的低水平黄变的聚合泡沫,包括用于花卉及工艺品应用的聚合泡沫。事实上,本申请人发现,通过使用以这种方式制造的 SAN 共聚物,生产的聚合泡沫甚至比使用抗氧化剂和典型的 SAN 共聚物的情形具有更低的黄变。

[0026] 使用下列程序确定 SAN 样品中二聚物和三聚物的量。将已知量的样品溶解在含有已知量的正丁基苯作为内标的二氯甲烷中。通过添加甲醇沉淀本体聚合物,以将聚合物萃取液留在含有正丁基苯标准品的二氯甲烷中。使用火焰离子化检测器和涂覆有 0.17 微米的交联聚甲基硅氧烷液相的 50 米乘以 0.32 毫米内径的熔融二氧化硅毛细管,通过毛细管气相色谱分析所述萃取液。通过相对于内标的峰面积计算二聚物和三聚物的峰面积来定量二聚物和三聚物组分。定量分析程序的校准使用苯乙烯二聚物 (S-S) 和三聚物 (S-S-S) 参比物来进行,所述参比物使用真空脱挥发罐气体料流上的部分冷凝器从连续苯乙烯聚合反应收集,并使用凝胶渗透色谱利用分子量分级来分离。使用下列响应因子 (R_f) 关系式将苯乙烯二聚物和三聚物与 SAN 中的目标二聚物和三聚物相关联:

$$[0027] \quad R_{f(AN-S)} = 1.10 \times R_{f(S-S)}$$

$$[0028] \quad R_{f(AN-AN-S)} = 1.15 \times R_{f(S-S-S)}$$

$$[0029] \quad R_{f(AN-S-S)} = 1.06 \times R_{f(S-S-S)}$$

[0030] 在 PFR 过程中,通过管线或管路泵入一种或多种流体试剂。当试剂通过管线或管路移动时,试剂之间开始化学反应。随着试剂在管路中向前移动,沿着管路的温度逐渐升高,以限制在任何给定时间引发的聚合物链的程度。在这种类型的反应器中,沿着管路变化的反应速率产生了与穿过管路中的距离有关的反应程度梯度。在通往管路的入口处反应速率高,但是随着试剂被消耗并且产物浓度增加,反应速率减慢。PFR 过程可以得益于在沿着管式反应器的大量位置处添加试剂,以便与例如连续搅拌釜式反应器相比获得更高的完成

百分数,同时维持所期望的聚合物分子性质。相比于 CSTR 过程,PFR 过程的典型的较高反应转化率和较高反应器出口温度,使得能够进行更有效的脱挥发。PFR 过程典型的更好的脱挥发和更低的热引发量能够产生含有很少低聚物的 SAN 共聚物。

[0031] 本发明是下述发现的结果,即通过 PFR 过程可以获得特别低水平的 AN 二聚物和三聚物,并且使用来自于 PFR 过程的具有低二聚物和三聚物的 SAN 共聚物,有可能获得即使有的话也是很少黄变的花卉及工艺品泡沫。本发明的 SAN 和聚合物基质中二聚物和三聚物的低水平是从 PFR 过程获得 SAN 的特征。

[0032] PFR 过程与例如连续搅拌釜式反应器 (CSTR)、例如在背景中引用的 Macromolecules 文章 (Macromolecules, Vol. 26, No. 22 (1993)) 中所公开的 CSTR 相反。在 CSTR 过程中,将一种或多种流体试剂导入装备有搅拌桨的釜式反应器,同时移除反应器流出物。当试剂反应时,搅拌桨搅拌试剂以确保适当混合。与 PFR 反应相比, CSTR 过程典型地在较高聚合温度下运行。较高温度的聚合反应引起较大的热引发,其反过来产生较多的二聚物和三聚物以及其他低聚物。由于 CSTR 过程典型的高浓度的未反应单体和溶剂,使用真空从 CSTR 产物移除低聚物也更加困难。结果,来自于 CSTR 反应的终产物与来自本发明的 PFR 过程的产物相比,典型地留有多得多的二聚物和三聚物。

[0033] 如果聚合物基质包含低于 100wt% 的 SAN 共聚物,可以存在的其他聚合物包括烯基芳族聚合物,例如聚苯乙烯均聚物和聚苯乙烯共聚物。在一个理想的实施方式中,聚合物基质包含最高 50wt%、优选最高 40wt%,并可以包含最高 25wt%、或最高 20wt%、或最高 10wt%、或仅仅最高 5wt% 的 SAN 共聚物之外的烯基芳族聚合物。典型情况下,这些可能的组合物中 SAN 共聚物之外的烯基芳族聚合物是聚苯乙烯均聚物或共聚物,更典型地为聚苯乙烯均聚物。

[0034] 聚合物基质定义了多个孔,从而形成泡沫制品。泡沫制品可以具有本发明的最宽范围内的任何平均孔尺寸。然而,本发明的特别有价值的泡沫制品具有 1 毫米或更大、优选 1.3 毫米或更大、更优选 2 毫米或更大的平均孔尺寸,因为这些孔尺寸对于花卉及工艺品应用来说特别理想,并且对于可见黄变特别敏感。一般来说,平均孔尺寸为 10 毫米或更小。

[0035] 理想情况下,聚合泡沫制品还具有 40 千克每立方米 (kg/m^3) 或更小、优选 $32\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小,并可以具有 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小或甚至 $28\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小的密度。一般来说,聚合泡沫制品具有 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大的密度,以便在操作期间维持结构完整性。按照 ASTM 方法 D-1622-08 测定密度。

[0036] 聚合泡沫中的黄变程度可以使用分光光度法、特别是通过泡沫的复合透光率指数 (CTI) 来表征。通过将 1.5 克聚合泡沫制品溶解在 20 毫升甲苯中来测定泡沫制品的 CTI。使泡沫部分有足够的时间溶解在甲苯中。将得到的泡沫 / 甲苯溶液导入干净的分光测量比色皿中。使用分光光度计 (例如来自于 Ocean Optics 的 USB4000 分光光度计) 在从 180 纳米至 880 纳米的波长处测量通过样品的百分透光率 (% T)。通过在波长区域内对泡沫 / 甲苯样品的 % T 曲线进行积分,并除以在整个曲线内假定 100% 透射的相同曲线的积分,来计算 CTI:

[0037]

$$\text{复合透光率指数 (CTI)} = \frac{\int_{380\text{nm}}^{500\text{nm}} \%T d\lambda}{\int_{380\text{nm}}^{500\text{nm}} d\lambda}$$

[0038] 较高的 CTI 值对应于较少黄变和更白外观的泡沫。上述的溶液表征方法表征了除去由泡沫孔尺寸、孔结构或表面织构的差异在评价中造成的任何干扰后的聚合物白的程度。更白的聚合物可能生产与不太白的聚合物具有相同的泡沫物理性质的更白的泡沫。

[0039] 适合用于执行积分的软件包包括由 Synergy Software 出版的 KaleidaGraph™ (KaleidaGraph 是 Abelbeck, Lonnie R. DBA Abelbeck Software 的商标), 特别是该软件包中的大型“积分-面积”(Integrate-Area) 软件。

[0040] 本发明的聚合泡沫制品理想地具有 60% 或更高、优选 70% 或更高、更优选 80% 或更高的 CTI。较高的 CTI 指数值对应于白色外观的泡沫制品。

[0041] 应该清楚, 预计本发明的聚合泡沫制品可以具有本文所述特征的理想和优选值的任何组合。例如, 聚合泡沫制品的任何组合可以具有任何密度值, 同时具有任何平均孔尺寸值和任何 CTI 值。

[0042] 本发明的泡沫制品还可以包含任一种添加剂或超过一种添加剂的任何组合。适合的添加剂包括: 红外衰减剂 (例如炭黑、石墨、金属薄片、二氧化钛); 粘土类例如天然吸附性粘土 (例如高岭土和蒙脱土) 和合成粘土; 成核剂 (例如滑石和硅酸镁); 阻燃剂 (例如含溴阻燃剂例如六溴环十二烷和含溴聚合物、含磷阻燃剂例如磷酸三苯酯、以及可能包含增效剂例如二异丙苯基和多异丙苯基化合物的阻燃剂包); 润滑剂 (例如硬脂酸钙和硬脂酸钡); 以及除酸剂 (例如氧化镁和焦磷酸四钠)。

[0043] 特别有价值的是, 本发明的泡沫制品即使在包含含溴阻燃添加剂时, 也能获得理想和甚至优选的 CTI 值。

[0044] 通过本发明的方法来制备本发明的聚合泡沫制品。本发明方法的第一步包括制备包含聚合物基质和发泡剂的可发泡聚合物组合物。

[0045] 如上所述的聚合物基质被用于本发明的聚合泡沫制品。以聚合物基质的总重量计, 至少 50wt% 的聚合物基质是 SAN 共聚物。理想情况下, 方法的第一步包括提供通过 PFR 过程制备的, 从而具有上述理想和优选水平的 AN 二聚物和三聚物的 SAN 共聚物。正如上面提到的, 聚合物基质含有低于 145ppm 的 AN 二聚物和低于 8,500ppm 的 AN 三聚物。

[0046] 适合用于本发明的发泡剂包括下列一种或超过一种: 无机气体例如二氧化碳、氩气、氮气和空气; 有机发泡剂例如水, 具有 1 至 9 个碳的脂族和环状烃类, 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; 完全和部分卤代的具有 1 至 5 个碳的烷烃和烯烃, 优选为不含氯的 (例如二氟甲烷 (HFC-32)、全氟甲烷、氟乙烷 (HFC-161)、1,1,1-三氟乙烷 (HFC-152a)、1,1,1,1-四氟乙烷 (HFC-143a)、1,1,1,2-四氟乙烷 (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)); 完全和部分卤代的聚合物和共聚物、理想地为氟代聚合物和共聚物、更优选为不含氯的氟代聚合物和共聚物; 具有 1 至 5 个碳的脂族醇类, 例如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇; 含羰基化合物例如

丙酮、2-丁酮和乙醛；含醚化合物例如二甲醚、二乙醚、甲乙醚；羧酸酯化合物例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯；羧酸和化学发泡剂例如偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-氧代苯磺酰氨基脲、对甲苯磺酰氨基脲、偶氮二羧酸钡、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺、三胍基均三嗪和碳酸氢钠。

[0047] 特别理想的是水性发泡剂，其是包含水的发泡剂。对于本发明的方法来说，水一般以最高 1.5wt%、典型地最高 1.2wt% 的浓度存在。同时，水优选以 0.5wt% 或更高、更优选 0.75wt% 或更高的浓度存在，以便最大化利用生态友好的水作为发泡剂。

[0048] 具体实施方式包括任一种下列发泡剂组合物：(a) 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 和水；(b) 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、HFC-152a 和水；以及 (c) (a) 或 (b) 的任一种与二氧化碳的组合。

[0049] 可发泡聚合物组合物最初处于高于聚合物基质软化温度的初始温度和防止聚合物基质发泡的初始压力下。聚合物基质的软化温度是聚合物基质所处的等于或高于形成聚合物基质中的连续相的所有结晶聚合物的熔化温度，并等于或高于形成聚合物基质中的连续相的所有无定形聚合物的玻璃化转变温度的温度。如果聚合物与基质中的聚合物连续相混溶，则该聚合物“形成连续相”。

[0050] 当可发泡聚合物组合物处于初始温度时，它能够利用发泡剂的膨胀非破坏性地膨胀以形成多孔材料。因此，可发泡聚合物组合物的初始压力高得足以阻止发泡。初始压力的实际值取决于发泡剂的组成。

[0051] 方法的第二步是将可发泡聚合物组合物暴露于低于初始压力的压力并允许聚合物基质膨胀成聚合泡沫制品，该聚合泡沫制品是上述本发明的聚合泡沫制品。

[0052] 本发明的方法可以是例如挤出发泡方法或膨胀珠粒发泡方法。

[0053] 在膨胀珠粒发泡方法中，通过将发泡剂掺入到聚合物组合物的颗粒中来制备可发泡组合物（例如在压力下将发泡剂吸收入聚合物组合物颗粒中）。随后，将颗粒在模具中膨胀，以获得包含大量膨胀泡沫珠粒（颗粒）的泡沫组合物，所述珠粒彼此附着形成“珠粒泡沫”。在模具中进行二次膨胀之前，也可以将单独的珠粒预膨胀。作为另一个可替代方案，将珠粒在模具外膨胀，然后在模具中将它们通过热或使用胶粘剂熔合在一起。

[0054] 珠粒泡沫具有包封泡沫内的泡沫孔的集合的特征性的聚合物珠粒外皮的连续网络。聚合物珠粒外皮比珠粒外皮内的孔壁具有更高的密度。聚合物珠粒外皮在多个方向上延伸，并将任何泡沫表面与相对的泡沫表面相连，并且一般将所有泡沫表面互连。聚合物珠粒外皮是膨胀形成泡沫的每个泡沫珠粒的残留的外皮。珠粒外皮合并在一起形成包含多个膨胀的泡沫珠粒的泡沫结构。珠粒泡沫倾向于比挤出泡沫更易碎，因为它们可能沿着珠粒表皮网络断裂。此外，珠粒外皮网络提供了从泡沫的任一侧向相反侧的连续的热捷径，这在绝热材料中是不期望的。

[0055] 理想情况下，本发明的聚合泡沫制品是挤出的聚合泡沫制品。

[0056] 挤出发泡方法包括在挤出机中提供可发泡组合物，然后将可发泡组合物通过发泡模具排出到较低压力环境中，以引发可发泡组合物膨胀成热塑性聚合物泡沫。挤出方法可以是连续或半连续的（例如累积挤出）。在通常的挤出法中，通过下述步骤在挤出机中制备热塑性聚合物与发泡剂的可发泡组合物：加热热塑性聚合物组合物以将其软化，将发泡剂组合物与软化的热塑性聚合物组合物在混合温度和阻止发泡剂以任何有意义的程度膨胀

(优选阻止任何发泡剂膨胀的)的压力下混合在一起,然后将可发泡组合物通过模具排出到温度和压力低于混合温度和压力的环境中。在将可发泡组合物排出到较低压力中之后,发泡剂将热塑性聚合物膨胀成热塑性聚合物泡沫。理想情况下,在可发泡组合物混合之后和将其通过模具排出之前,对其进行冷却。在连续方法中,以基本上恒定的速率将可发泡组合物排出到较低压力下,以便能够基本上连续地发泡。

[0057] 累积挤出是半连续方法,其包括:1) 将热塑性材料与发泡剂组合物混合以形成可发泡聚合物组合物;2) 将可发泡聚合物组合物挤出到维持在不许可发泡聚合物组合物发泡的温度和压力下的保持区段中;保持区段具有模具和封闭模具板孔的可打开的门,所述模具定义了进入可发泡聚合物组合物在其中发泡的较低压力区段的板孔开口;3) 定期打开门,同时利用可移动压头基本上同时地在可发泡聚合物组合物上施加机械压力,以将其从保持区段通过模具板孔排出到较低压力区段中;以及4) 允许排出的可发泡聚合物组合物膨胀成泡沫。通过引用并入本文的 USP 4,323,528 在制造聚烯烃泡沫的背景中公开了这样的方法,其也可以容易地改变以适应于芳族聚合物泡沫。

[0058] 聚结(coalesced)发泡方法也是本发明的挤出法的适合的实施方式。USP 3,573,152 和 USP 4,824,720(二者的讲授内容通过引用并入本文)含有聚结发泡方法的描述。一般来说,在聚结发泡方法中,将可发泡聚合物组合物通过含有多个导向的板孔的模具挤出,使得当可发泡聚合物组合物在挤出后膨胀时,得到的发泡聚合物链彼此接触并部分聚结在一起。得到的泡沫(“链式泡沫”)是在泡沫的挤出方向上延伸的泡沫链的组合物。外皮典型地界定了聚结的泡沫中的每条链。尽管聚结发泡方法是适合的,但方法可以不包含形成独立泡沫链然后将链融合在一起形成链式泡沫的步骤。

[0059] 挤出的聚合泡沫制品与膨胀聚合物珠粒泡沫制品的区别在于不含包封的珠粒集合。尽管链式泡沫具有与珠粒泡沫类似的外皮,但链式泡沫的外皮不完全包封孔组,而是形成只在泡沫的挤出方向上延伸的管。因此,不同于膨胀聚合物珠粒泡沫中的聚合物外皮,链式泡沫中的聚合物外皮不在所有方向上延伸并将任何泡沫表面与相反的表面互连。

实施例

[0060] 下面的实施例说明了本发明的实施方案以及在本发明的范围之外的比较例。

[0061] 使用下列 5 种 SAN 共聚物树脂制备聚合泡沫制品:

[0062] 表 1

[0063]

树脂	wt% AN	Mn	Mw	Mw/Mn	AN 二聚物 (ppm)	AN 三聚物 (ppm)
CSTR (1)	15.6	53.4	122	2.28	323	11,172
CSTR (2)	15.9	65.8	145	2.21	148	8,861
PFR (1)	15.7	53	119	2.25	69	7,027
PFR (2)	15.8	58.3	132	2.27	61	6,612
PFR (3)	16.1	65.2	143	2.2	56	6,550

[0064] 按照上面描述的方法测定二聚物和三聚物浓度。称出 1.00+/-0.10 克聚合物样品到 50 毫升小瓶中。加入 10.0 毫升内标溶液（在 1 升二氯甲烷中的 100 毫克正丁基苯）。用隔膜和弹扣盖封闭小瓶。振摇直至完全溶解。取下盖子和隔膜并加入 15 毫升甲醇。用隔膜和盖子再次封闭，并剧烈振摇 1 分钟。聚合物将沉淀并凝结。使用 10 毫升注射器从小瓶中取出几毫升液体。将 0.5 微米的 Millex-LCR 过滤器连接到注射器，并将溶液过滤到自动进样器小瓶中。用隔膜和盖子封闭小瓶。分析自动进样器小瓶中的 2 微升溶液。

[0065] 使用连续搅拌釜式反应器制备 CSTR(1) 和 CSTR(2)。将单体进料流连续加入到连续搅拌釜式反应器中，该单体进料流处于室温（约 23℃），并由 11wt% 的丙烯腈、72.5wt% 的苯乙烯和 16.5wt% 的乙苯构成，其中 wt% 是相对于单体进料流的总重量。在即将进入反应器之前，向进料流加入浓度为每一百万重量份的单体进料流总重量中 200 重量份的 1,1-双-叔丁基过氧化环己烷。还将浓度为每一百万重量份的单体料流总重量中 1000 重量份的蒽品油烯（一种链转移剂）进料入反应器中。将反应器温度调整至 150-165℃ 范围的温度。调整单体进料流速率和反应器温度，以在反应器中获得基于反应器中内含物的重量计为 55-70wt% 范围的固形物水平，并控制固体组分的分子量。将来自于反应器的流出物流入脱挥发罐以除去稀释剂（乙苯）和未反应的苯乙烯和丙烯腈以及任何其他挥发性组分。将脱挥发罐上的压力维持在 20 毫米汞柱或更低。从脱挥发罐回收聚合物产物。

[0066] 使用活塞流反应器方法制备 PRF(1)、PRF(2) 和 PRF(3)。以连续的质量流速在活塞流反应器过程的入口端提供由 9.2wt% 的丙烯腈、75.4wt% 的苯乙烯和 15.4wt% 的乙苯构成的进料流。伴随进料流，提供了浓度为每一百万重量份的进料流重量中 300 重量份的化学引发剂（1,1-双-叔丁基过氧化环己烷）和浓度为每一百万重量份的进料流重量中 650 至 920 重量份的链转移剂（正十二硫醇）。

[0067] 组分通过活塞流反应器从入口前进到出口。活塞流反应器的入口约为 120℃，并且温度沿着反应器逐渐增加，直至反应器出口处的 175℃。在沿着反应器途径的约三分之一处以及通过反应器的中途处，加入由 20wt% 的苯乙烯和 80wt% 的丙烯腈构成的附加进料流。调整这些单体料流的流速以获得期望组成的最终聚合物。在沿着反应器途径的约三分之一处向反应器加入链转移剂附加料流以控制最终分子量。根据期望调整链转移剂的速率以控制最终分子量，典型地提供每一百万重量份的入口进料流中 195-270 重量份的速率。

[0068] 调整反应器温度分布和反应器料流的总添加速率以获得离开反应器的最终固体含量，以使其处于离开料流的 65-80wt% 的范围内。将反应器流出物导入到脱挥发处理罐中，以除去稀释剂（乙苯）和未反应的苯乙烯和丙烯腈，以及任何其他挥发性组分。将脱挥发罐上的压力维持在 10 毫米汞柱或以下。从脱挥发罐回收最终的聚合物产物。

[0069] 制备聚合物基质组成有差异的下列四种聚合泡沫制品：

[0070] 1. 比较例 A：50wt% CSTR(1) 和 50wt% CSTR(2)

[0071] 2. 实施例 1：50wt% PFR(1) 和 50wt% PFR(3)

[0072] 3. 实施例 2：100wt% PFR(2)

[0073] 4. 比较例 B：比较例 A 的重复。

[0074] 通过将对应于聚合物基质组合物的热塑性聚合物组合物以每小时 91 千克（200 磅）的进料速率进料到处于约 200℃ 的初始（混合）温度下的挤出机中，来制备样品。同时将下列添加剂进料到挤出机中：硬脂酸钡（0.01wt%）、直链低密度聚乙烯（0.3wt%）；

DOWLEX® 2247g, DOWLEX 是 The Dow Chemical Company 的商标)、滑石粉 (0.004wt%)、Saytex® HP-900 品牌的六溴环十二烷 (0.77wt%; Saytex 是 Albemarle Corp. 的商标)、以及 Araldite® ECN1280 邻甲酚酚醛清漆环氧树脂 (0.11wt%; Araldite 是 Huntsman Advanced Materials Americas Inc. 的商标)、其中 wt% 是相对于热塑性聚合物组合物的总重量。

[0075] 导入发泡剂以形成可发泡聚合物组合物, 该发泡剂由 6wt% 的 1,1-二氟乙烷和 1.2wt% 的水构成, 其中 wt% 是相对于热塑性聚合物组合物的总重量。

[0076] 将可发泡聚合物组合物冷却至 126°C 的温度。将冷却的可发泡聚合物组合物通过缝隙宽度为 3.175 厘米 (1.25 英寸) 的隙缝模具挤出到大气压 (约 760 毫米汞柱) 中, 并允许其膨胀成横截面积为 $97 \pm 5 \text{ cm}^2$ 的热塑性聚合泡沫制品。

[0077] 表 2 报告了得到的样品的性质:

[0078] 表 2

[0079]

样品	横截面积 (cm^2)	平均竖直孔尺寸 (mm)	不含外皮的密度 (kg/m^3)	CTI
比较例 A	99	2.23	1.9	0.54
实施例 1	91	2.02	1.9	0.87
实施例 2	101	1.9	1.9	0.87
比较例 B	95	2.12	1.9	0.30

[0080] 使用来自于 PFR 反应 (实施例 1 和实施例 2)、AN 二聚物含量低于 145ppm 并且 AN 三聚物含量低于 8,500ppm 的 SAN 共聚物制备的聚合泡沫制品, 与使用来自于 CSTR 反应过程 (比较例 A 和比较例 B) 并具有较高低聚物浓度的 SAN 共聚物制备的泡沫相比, 黄变明显更少。该聚合泡沫制品都不含二羧酸酐单体, 并且所有 SAN 共聚物都没有在抗氧化剂的存在下生产。

[0081] 所有样品含有相同量的抗氧化稳定剂, 但令人吃惊的是, 具有低的二聚物和三聚物的样品 (实施例 1 和 2) 的黄变明显更少。使用 PFR 方法制备 SAN 共聚物令人吃惊地产生了具有较少 AN 二聚物和三聚物的 SAN 共聚物, 其反过来可用于制备具有令人吃惊的更白外观的聚合泡沫——即使在平均孔尺寸超过 1 毫米时。