



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821127.5

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483059A

[22] 申请日 2001.11.29 [21] 申请号 01821127.5

[30] 优先权

[32] 2000.12.21 [33] US [31] 60/257,483

[86] 国际申请 PCT/US01/44997 2001.11.29

[87] 国际公布 WO02/051919 英 2002.7.4

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.20

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 J·D·达菲 W·H·格里芬

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 包含氢氟碳、低沸点醇和/或低沸点
羧基化合物的发泡剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及发泡剂组合物,该组合物包含至少一种沸点为 30℃或更高,并低于 120℃的氢氟碳;至少一种沸点低于 30℃的氢氟碳;和至少一种选自低沸点醇和低沸点羧基化合物的组分。本发明也涉及使用这样发泡剂组合物制备聚合物泡沫的方法,以及包含这样发泡剂组合物的聚合物泡沫和可发泡聚合物组合物。

1. 一种发泡剂组合物，包括：

(a) 至少一种沸点为 30℃或更高，并低于 120℃的氢氟碳；

5 (b) 至少一种沸点低于 30℃的氢氟碳；和

(c) 至少一种选自低沸点醇和低沸点羰基化合物的组分。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的组合物基本没有低沸点羰基化合物。

10

3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的低沸点醇是乙醇。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的低沸点羰基化合物是丙酮。

15

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，进一步包括至少一种选自如下的另外发泡剂：二氧化碳、氮气、氩气、水、空气、氦气、醚、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；其中另外的发泡剂占发泡剂组合物的 50wt%或更小。

20

6. 根据权利要求 1 所述的组合物，进一步包括二氧化碳，其中所述的二氧化碳占发泡剂组合物的 50wt%或更小。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的(a)是 1, 1, 1, 3, 3-
25 五氟丁烷。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述的(b)是 1, 1, 1, 2-四氟乙烷。

9. 根据权利要求 1 所述的发泡剂组合物，进一步包括水。

30

10. 根据权利要求 1 的发泡剂组合物，其中所述的至少一种(a)是 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷，至少一种(b)是 1, 1, 1, 2-四氟乙烷，和至少一种(c)是乙醇。

5 11. 根据权利要求 10 所述的组合物，进一步包括 50wt%或更小的二氧化碳，基于发泡剂组合物重量。

12. 一种生产聚合物泡沫的方法，包括如下步骤：

10 (a) 从聚合物和根据权利要求 1 的发泡剂组合物形成可发泡聚合物组合物；和

 (b) 将该可发泡聚合物组合物膨胀成聚合物泡沫。

13. 一种聚合物泡沫，该泡沫包括：

15 (a) 聚合物；
 (b) 沸点为 30℃或更高，并低于 120℃的氢氟碳；
 (c) 沸点低于 30℃的氢氟碳；和
 (d) 选自低沸点醇和低沸点羰基化合物的组分。

20 14. 根据权利要求 13 所述的聚合物泡沫，其中所述的聚合物选自聚苯乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯和聚酯。

15. 根据权利要求 13 所述的聚合物泡沫，其中所述的聚合物是聚苯乙烯。

25 16. 根据权利要求 13 所述的聚合物泡沫，其中所述的聚合物泡沫根据 ASTM D2856-A 是大于 90%闭孔的。

30 17. 根据权利要求 13 所述的聚合物泡沫，其中所述的聚合物泡沫在制备之后 90 天，由 ASTM 方法 C-518-98 使用 24℃样品温度测量的导热系数小于 35 毫瓦每米-开尔文。

18. 一种包括聚合物的可发泡聚合物组合物，含有分散在其中的根据权利要求 1 的发泡剂组合物。

包含氢氟碳、低沸点醇和/或低沸点羰基化合物的发泡剂组合物

5 本发明涉及一种发泡剂组合物,该组合物包含沸点为 30℃或更高,并低于 120℃的氢氟碳(HFC)(中等范围低沸点 HFC);沸点低于 30℃的氢氟碳 HFC(低范围低沸点 HFC);和至少一种选自低沸点醇和低沸点羰基化合物的组分。本发明进一步涉及聚合物泡沫和这样发泡剂组合物生产聚合物泡沫的用途,和包括聚合物的可发泡剂聚合物组合物,该
10 聚合物组合物含有分散在其中的这样发泡剂组合物。

低沸点醇是制备聚合物泡沫的发泡剂组合物中的有用组分。“低沸点醇”和“LBA”在此是可互换的术语并表示沸点低于 120℃的醇。LBAs 可塑化聚合物(参见,例如, U. S. 专利 No. 4, 663, 360 的 12 栏 50-52
15 行),在比非塑化聚合物更低压力下促进聚合物的膨胀。此外,甚至在相对高浓度下,其中其它发泡剂倾向于用作成核剂和降低泡沫孔度的浓度, LBAs 倾向于保持或增加泡沫孔度。结果是,人们可以使用相对高浓度的醇以降低泡沫密度而不降低泡沫孔度。降低密度而不降低泡沫孔度对于制备隔热聚合物泡沫是有吸引力的。

20 令人遗憾地,当用作发泡剂时醇具有缺点。醇可以与泡沫中存在的卤代组分,如卤代阻燃剂反应,以产生腐蚀性酸。酸倾向于腐蚀金属设备。此外,醇可逸出到大气中,因此它们会导致不需要的挥发性有机化合物(VOC)散发。

低沸点羰基化合物,如酮和醛,可相似于醇促进聚合物泡沫的生产,但这样做而不显著引起酸形成。“低沸点羰基化合物”和“LBC”
25 是可互换的术语,表示沸点低于 120℃的醛或酮。令人遗憾地,残余的 LCBs 也可逸出到大气中,因此它们会导致不需要的挥发性有机化合物(VOC)散发。

由于规则鼓励替代氢氯氟碳(HCFC)和氯氟碳(CFC)发泡剂组分,它们两者可引起臭氧消耗,含有 HFCs 的发泡剂得到普遍认可。HFCs 具有
30 低于大多数聚合物或发泡剂(不是 HCFCs 和 CFCs)的导热系数,使得聚

合物泡沫中的 HFC 可降低泡沫的导热系数。

令人遗憾地，低范围低沸点 HFCs 倾向于从聚合物泡沫逸出，因此引起聚合物泡沫导热系数的不需要增加及随着时间的有机散发。中范围低沸点 HFCs 如 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365mfc)作为发泡剂的研究正在进行中。中范围低沸点 HFCs 也可降低聚合物泡沫导热系数，并倾向于比低范围低沸点 HFCs 在聚合物泡沫中停留更长。

需要一种得益于 LBA 和/或 LBC 化合物优点的发泡剂组合物，该组合物仍然具有较少醇和/或羰基化合物的不利效果。也需要进一步包括 HFCs 以降低通过聚合物泡沫的导热系数的发泡剂组合物，特别是如果中范围低沸点 HFC 部分代替低范围低沸点 HFC。

“氢氟碳”和“HFC”是可互换的术语，表示包含氢、碳和氟的有机化合物，化合物基本没有除了氟的卤素。

“沸点”表示在一个大气压下的沸点。

“中范围低沸点氢氟碳”，“中范围低沸点 HFC”，和“MRLB HFC”是可互换的术语，表示沸点为 30℃或更高，并低于 120℃的 HFC。

“低范围低沸点氢氟碳”，“低范围低沸点 HFC”，和“LRLB HFC”是可互换的术语，表示沸点小于 30℃的 HFC。

“新鲜”表示在一个月內，优选在一周内，更优选在一天內，仍然更优选在一小时内，最优选就在制造之后。

“LBA 和/或 LBC”表示“LBA，LBC，或 LBA 和 LBC”。

“基本没有”规定组分的聚合物泡沫或发泡剂组合物分别表示包含 10 重量百分比(wt%)或更小，优选 5wt%或更小，更优选 1wt%或更小，仍然更优选 0.5wt%或更小，最优选 0wt%规定组分的聚合物泡沫或发泡剂组合物。

在第一方面，本发明是一种发泡剂组合物，包括：(a)至少一种沸点为 30℃或更高，并低于 120℃的氢氟碳；(b)至少一种沸点低于 30℃的氢氟碳；和(c)至少一种选自低沸点醇和低沸点羰基化合物的组分。第一方面的实施方案包括基本没有低沸点羰基化合物的组合物和包含乙醇，丙酮，和另外发泡剂至少一种的组合物。第一方面的一个优选实施方案进一步包括浓度小于组合物 50wt%的二氧化碳。第一方面

的另一个优选实施方案包括 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷, 1, 1, 1, 2-四氟乙烷, 乙醇, 和二氧化碳, 其中二氧化碳小于组合物的 50wt%。

在第二方面, 本发明是一种生产聚合物泡沫的方法, 包括如下步骤: (a) 从聚合物和第一方面的发泡剂组合物形成可发泡聚合物组合物; 和 (b) 将该可发泡聚合物组合物膨胀成聚合物泡沫。

在第三方面, 本发明是一种聚合物泡沫, 该泡沫包括: (a) 聚合物; (b) 沸点为 30°C 或更高, 并低于 120°C 的氢氟碳; (c) 沸点低于 30°C 的氢氟碳; 和 (d) 至少一种选自低沸点醇和低沸点羰基化合物的组分。

在第四方面, 本发明是一种包括聚合物的可发泡聚合物组合物, 含有分散在其中的第一方面的发泡剂组合物。

令人惊讶地, 可通过用 MRLB HFC 部分代替 LRLB HFC, LBA 和 LBC 的至少一种, 达到低泡沫导热系数和与由 LRLB HFC 和 LBA 和/或 LBC 组成的发泡剂组合物相关的容易加工。此外, 在泡沫的发泡剂组合物中, 人们可以由 MRLB HFC 部分代替 LRLB HFC, LBA 和 LBC 的至少一种在形成之后 90 天达到更低的泡沫导热系数。

本发明的发泡剂组合物特别用于制备隔热聚合物泡沫。

本发明涉及包括至少一种 MRLB HFC, 至少一种 LRLB HFC, 和至少一种选自 LBAs 和 LBCs 的组分的发泡剂组合物。

合适的 LBAs 包括含有 1-5 个碳 (C_1-C_5) 的脂族醇如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇。LBAs 可以是无水的或可以不是无水的, 但优选是无水的 (包含小于 1 重量百分比 (wt%) 水, 基于醇的重量)。LBA 优选是乙醇或异丙醇, 更优选无水乙醇。

合适的 LBCs 包括沸点低于 120°C 的酮或醛。说明性 LBCs 包括丙酮、2-丁酮和乙醛。

发泡剂组合物可以没有 LBA, 条件是存在 LBC, 和没有 LBC, 条件是存在 LBA, 或可以包含 LBA 和 LBC 两者。LBA 和 LBC 的结合浓度, 基于发泡剂组合物重量, 大于 0wt%, 优选至少 1wt%, 更优选至少 5wt%, 仍然更优选至少 10wt%, 和典型地 60wt% 或更小, 优选 50wt% 或更小, 更优选 40wt% 或更小, 仍然更优选 20wt% 或更小。大于 60wt% 的 LBA 和/或 LBC 浓度倾向于过量塑化聚合物, 使加工困难并导致不适当的聚合物泡沫导热系数。

合适的 MRLB HFCs 包括沸点为 30℃或更高, 并低于 120℃的任何 HFC。合适 MRLB HFCs 的例子包括脂族化合物如 HFC-365mfc、1-氟丁烷、九氟环戊烷、全氟-2-甲基丁烷、1-氟己烷、全氟-2, 3-二甲基丁烷、全氟-1, 2-二甲基环丁烷、全氟己烷、全氟异己烷、全氟环己烷、全氟庚烷、全氟乙基环己烷、全氟-1, 3-二甲基环己烷和全氟辛烷; 以及芳族化合物如氟苯、1, 2-二氟苯、1, 4-二氟苯、1, 3-二氟苯、1, 3, 5-三氟苯、1, 2, 4, 5-四氟苯、1, 2, 3, 5-四氟苯、1, 2, 3, 4-四氟苯、五氟苯、六氟苯和 1-氟-3-(三氟甲基)苯。由于它的增加可得性和使用容易, 特别需要 HFC-365mfc。如果在 HFC 和聚合物之间的增强相容性有助于在形成之后在聚合物泡沫中保留 HFC, 芳族 HFCs 对于使用芳族聚合物制备聚合物泡沫也可能有吸引力。MRLB HFCs 相对于 LRLB HFCs 具有的一个优点, 一般在于它们典型地在聚合物泡沫中保留更长。HFC 保留对于减缓导热系数增加和与逸出 HFC 有关的有机物散发是有吸引力的。MRLB HFCs 也比 LRLB HFCs 容易处理, 这是由于它们在大气压下(760mm 汞)为缩合相, 因此在发泡工艺期间并不要求液化。

本发明的发泡剂组合物包括相对于发泡剂组合物重量浓度如下的 MRLB HFC: 大于 0wt%, 一般 10wt%或更大, 更一般 5wt%或更大, 仍然更一般 3wt%或更大, 和一般 40wt%或更小, 更一般 60wt%或更小, 仍然更一般 80wt%或更小, 和最一般 95wt%或更小。

在大于 95wt%的浓度下, MRLB HFC 会过量塑化聚合物, 使发泡困难。

发泡剂组合物也包括 LRLB HFC。LRLB HFC 典型地在聚合物泡沫中作为发泡剂和隔热剂。LRLB HFCs 具有低导热系数, 相似于 MRLB HFCs。因此, 在发泡聚合物泡沫中的残余 LRLB HFC 有助于降低泡沫的导热系数。LRLB HFC 残余物一般占据泡孔空间而 MRLB HFC 残余物一般缩合到泡孔壁上或缩合入泡孔壁中。因此, LRLB HFCs 一般在降低的聚合物泡沫导热系数下比 MRLB HFCs 更有效。

合适的 LRLB HFCs 包括氟甲烷、二氟甲烷(HFC-32)、全氟甲烷、氟乙烷(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)、及其混合物。优选的 LRLB HFC 是 HFC-134a。

相对于总组合物重量,发泡剂组合物中的 LRLB HFC 浓度大于 0wt%,
5 通常 10wt%或更大,更通常 15wt%或更大,仍然更通常 30wt%或更大,最优选大于 50wt%。

LRLB HFC 的浓度上限主要依赖于聚合物中 LRLB HFC 的溶解度极限。聚合物中超过溶解度极限的 LRLB HFC 浓度与剩余的发泡剂组合物结合,导致在聚合物膨胀期间的过量成核(泡沫的发泡)。熟练技术人员
10 可以不进行过度试验而确定在给定发泡剂组合物中的 LRLB HFC 上限。LRLB HFC 的浓度是 95wt%或更小(相对于发泡剂组合物重量),所需地 80wt%或更小,优选 75wt%或更小,更优选 60wt%或更小。

尽管另外的发泡剂不是必须的,发泡剂组合物优选包括至少一种另外的发泡剂。另外的发泡剂用于降低泡沫密度。另外发泡剂的合适
15 选择可增加发泡剂的总摩尔数而不降低孔度,增加密度,和/或降低尺寸稳定性。

合适的另外发泡剂包括无机和有机发泡剂以及分解成无机和/或有机发泡剂的化学发泡剂。合适的无机发泡剂包括氮气、氩气、水、空气和氦气。有机发泡剂包括二氧化碳(CO₂)、醚、含有 1-9 个碳的(C₁₋₉)
20 脂族烃、完全和部分卤代的 C₁₋₄脂族烃。脂族烃包括甲烷、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。优选另外的发泡剂包括水、CO₂、异丁烷和环戊烷。最优选的发泡剂是 CO₂。

一般情况下,发泡剂组合物中任何单个另外发泡剂的浓度小于聚合物中,在工艺温度(典型地聚合物的玻璃化转变温度)下和在整个发泡剂组合物存在下的发泡剂溶解度极限。一般情况下,另外的发泡剂
25 包括发泡剂组合物的 50wt%或更小,30wt%或更小,甚至 10wt%或更小。

CO₂, MRLB HFC, LRLB HFC, LBA, LBC, 和任何另外的发泡剂的总和占发泡剂组合物的 100wt%。

优选发泡剂组合物的例子是 45-60wt%HFC-134a ,
30 25-40wt%HFC-365mfc, 10-20wt%乙醇, 和 1-10wt%CO₂。

本发明也涉及包括 LBA 和/或 LBC, MRLB HFC, 和 LRLB HFC 的发泡

剂组合物用于制备可发泡聚合物组合物和聚合物泡沫的用途。

任何常规的发泡泡沫工艺适于使用本发明的发泡剂组合物制备发泡聚合物泡沫。一般情况下，通过塑化聚合物，在初始压力下在其中引入发泡剂以形成可发泡组合物，和然后将可发泡组合物曝露于低于
5 初始压力的发泡压力和允许可发泡组合物膨胀成聚合物泡沫，而制备聚合物泡沫。典型地，在相对于聚合物树脂的重量份，在大于 0 份每一百 (pph)，优选大于 5pph，和典型地小于 25pph，优选小于 20pph，和更优选小于 15pph 的浓度下引入发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物。使用大于 25pph 的发泡剂组合物可产生具有不期望密度和孔
10 度的泡沫。

形成可发泡聚合物组合物的典型方法包括：(1) 塑化聚合物，典型地通过加热它到处于或大于其玻璃化转变温度或熔融温度的加工温度，以形成塑化的聚合物，和(2) 在初始压力下向塑化的聚合物中加入发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物。单独或以结合的方式加入
15 发泡剂组合物的组分。由间歇或连续工艺，使用常规设备如挤出机或混合共混机，向塑化的聚合物中引入发泡剂组合物。初始压力足以防止可发泡组合物的实质膨胀和一般将发泡剂组合物分散入塑化的聚合物中。尽管不必须，初始压力通常大于大气压。

通过降低可发泡组合物周围的压力到发泡压力或将可发泡组合物
20 转移到在发泡压力下的发泡区中，发泡可发泡的聚合物组合物。发泡压力低于初始压力和可以大于或小于大气压，但典型地是大气压。发泡剂组合物中的发泡剂在发泡压力下膨胀，将可发泡聚合物组合物膨胀成聚合物泡沫。

在将可发泡组合物曝露于发泡压力之前，冷却热塑化的可发泡组
25 合物至低于加工温度用于优化泡沫性能。在挤出机或其它混合设备中或在单独的换热器中冷却可发泡组合物。

熟练技术人员确认存在通用程序的许多变化以及其它方式以制备适于本发明目的的聚合物泡沫。例如，U. S. 专利 No. 4, 323, 528 公开了通过积累挤出工艺制备聚合物泡沫的方法。方法包括：1) 混合热塑性
30 材料和发泡剂组合物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保持在阻止可发泡聚合物组合物发泡的温度和压力下的

保持区中；保持区有一个限制孔板开口进入更低压力区的模头和可开放的门关闭模头孔板；3)周期地开启闸门；4)基本与3)同时通过移动柱塞在可发泡聚合物组合物上施加机械压力以将它从保持区通过模头孔排出到更低压力的区域，和5)允许排出的可发泡聚合物组合物在更低压力的区域中膨胀以形成聚合物泡沫。

用于本发明的合适聚合物包括热塑性聚合物。合适的热塑性聚合物包括选自如下的那些：乙烯基芳族聚合物如聚苯乙烯；橡胶改性的乙烯基芳族聚合物如高抗冲聚苯乙烯(HIPS)；乙烯基芳族共聚物如苯乙烯/丙烯腈或苯乙烯/丁二烯共聚物；氢化乙烯基芳族聚合物和共聚物如氢化聚苯乙烯和氢化苯乙烯/丁二烯共聚物； α -烯烃均聚物如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和聚丙烯；线性低密度聚乙烯(乙烯/辛烯-1共聚物)和乙烯与可共聚，单烯属不饱和单体如含有3-20个碳原子的 α -烯烃的其它共聚物；丙烯与可共聚，单烯属不饱和单体如含有4-20个碳原子的 α -烯烃的其它共聚物；乙烯与乙烯基芳族单体的共聚物，如乙烯/苯乙烯共聚体；乙烯/丙烯共聚物；乙烯与烷烃的共聚物如乙烯/己烷共聚物；热塑性聚氨酯(TPU's)；及其共混物或混合物，特别是聚苯乙烯和乙烯/苯乙烯共聚体的共混物。

其它合适的聚合物包括聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯共聚物和改性聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯-二醇(PETG)、苯酚-甲醛树脂、热塑性聚氨酯(TPUs)、生物降解多糖如淀粉和聚乳酸聚合物和共聚物。

聚合物优选是聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、PS和乙烯/苯乙烯共聚体(ESI)的共混物、ESI和PE的共混物、ESI和PP的共混物、PS，PE和ESI的共混物或ESI与任何一种或多种如下物质的共混物：使用金属茂催化剂或受限几何催化剂(如The Dow Chemical Company's INSITE™催化剂，INSITE是The Dow Chemical Company的商标)生产的聚烯烃或乙烯/ α -烯烃共聚物、三元共聚物或共聚体。

另外的添加剂，如通常用于制备聚合物泡沫的那些，可以包括在可发泡组合物中。另外的添加剂可包括颜料，粘度改性剂，阻燃剂，红外阻滞剂(例如，炭黑和石墨)，成核剂，渗透改性剂，和挤出助剂。有趣地，含有成核剂对于使用本发明的发泡剂组合物以制备聚合物泡

沫不是必须的。

本发明进一步涉及包括聚合物, MRLB HFC, LRLB HFC, 和 LBA 和/或 LBC 的聚合物泡沫。典型地, 聚合物泡沫包含用于它制造的发泡剂残余物。然而, 发泡剂倾向于从聚合物泡沫逸出和空气倾向于随时间
5 渗透入聚合物泡沫中。因此, 优选表征聚合物泡沫在说明为“新鲜”的时间范围内, 最优选就在制造之后, 以保证发泡剂不逸出和空气不污染泡沫。当它们包括在用于制备泡沫的发泡剂组合物中时, 聚合物泡沫可进一步包含另外的发泡剂, 如 CO₂。人们可使用标准分析技术, 如气相色谱识别发泡剂残余物的存在。

10 本发明的聚合物泡沫可采取本领域已知的任何物理构型, 如片材、棒、厚板、或聚结平行条和/或片材。形式优选是厚板, 更优选横截面为 30 平方厘米(cm²)或更大和以较小尺寸的截面厚度为 0.25 英寸(6.4 毫米(mm))或更大, 更优选 0.375 英寸(9.5mm)或更大, 和仍然更优选 0.5 英寸(12.7mm)或更大的厚板。较小尺寸至多为 8 英寸(200mm)的聚
15 合物泡沫是可能的。较小尺寸的上限由发泡设备限制条件限制。给定足够大的设备, 大于 8 英寸(200mm)的较小尺寸是可以想象得到的。

本发明的聚合物泡沫的密度为 10 千克每立方米(kg/m³)或更大, 正常地 25kg/m³或更大和正常地 100kg/m³或更小, 最通常 45kg/m³或更小。密度小于 10kg/m³的聚合物泡沫一般缺乏所需的结构整体性。本发明的
20 聚合物泡沫的密度可至多到, 但不包括, 用于制备泡沫的聚合物和添加剂的结合物的密度。

本发明的聚合物泡沫可以是开孔的(大于 20 百分比(%)开孔的)或闭孔的(小于 20%开孔的), 但由于它一般具有更低的导热系数, 优选是小于 10%开孔的泡沫。根据 ASTM D2856-A 确定开孔百分比。典型地,
25 本发明聚合物泡沫在制备之后 60 天, 优选在制备之后 90 天的导热系数(根据 ASTM 方法 C-518-98 使用 24°C 的样品温度测量)为 35 毫瓦每米-开尔文(mW/m•K)或更小, 优选 30mW/m•K 或更小。

本发明聚合物泡沫的平均孔度大于 0.05 毫米(mm), 优选大于 0.075mm, 更优选大于 0.1mm, 和小于 2mm, 优选小于 1.2mm。使用 ASTM
30 方法 D3576 采用如下改进测量平均孔度: (1) 使用光学或电子显微镜将泡沫成象而不是将图象投影在屏幕上; 和 (2) 划已知长度但间隔大于 15

个泡孔的线而不是划 30mm 线。

如下实施例进一步说明，但并不限制本发明的范围。

对比例 (Comp Ex) A 和实施例 (Ex) 1

5 将 100 重量份 PS(购自 The Dow Chemical Company 的 F168 PS, 168,000 重均分子量)与 1.2 份每一百 (pph) 六溴环十二烷 (HBCD), 0.15pph 焦磷酸四钠 (TSPP), 0.15pph 硬脂酸钡, 0.15pph 蓝色浓缩物 (在 PS 中 20wt% 铜酞菁, 按浓缩物重量计), 和 0.2pph 线性低密度 PE 2247a(购自 The Dow Chemical Company)一起加入到 64mm 单螺杆挤出
10 机中和加热到 200°C 以制备熔融混合物。根据 PS 的重量确定 pph。

对于 Comp Ex A, 在 14.5 兆帕 (MPa) 的初始压力下, 向熔融混合物中加入由 73wt% HFC-134a, 19wt% 无水乙醇, 和 8wt% CO₂ (其中 wt% 是相对于总发泡剂组合物重量) 构成的发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物。Comp Ex A 中发泡剂的总数量是 8.54pph, 基于 PS 重量, 或
15 0.12 摩尔每 100 克 PS (mol/100gPS)。

对于 Ex 1, 在 13.2MPa 的初始压力下, 向熔融混合物中加入由 60wt% HFC-134a, 16wt% 无水乙醇, 8wt% CO₂, 和 16wt% HFC-365mfc (其中 wt% 是相对于总发泡剂组合物重量) 构成的发泡剂组合物以形成可发泡聚合物组合物。Ex 1 中发泡剂的总数量是 8.86pph, 基于 PS 重量, 或
20 0.12mol/100gPS。

对于 Comp Ex A 和 Ex 1 两者, 将可发泡聚合物组合物通过一系列换热器以冷却可发泡聚合物组合物到大约 125°C。通过狭缝模头 (50mm 宽有 2mm 间隙) 将可发泡聚合物组合物膨胀到大气压的区域中。将膨胀的泡沫成形为大约 30mm 厚和 200mm 宽的板。

25 表 1 包含 Comp Ex A 和 Ex 1 两者的泡沫密度和导热系数值以及残余发泡剂浓度。在除去泡沫皮层之后, 根据 ASTM 方法 D-1622-98 测量泡沫密度。就在制造之后 (新鲜 λ) 和在制造之后 90 天 (90 天 λ), 根据 ASTM 方法 C518-98 (在 24°C 下) 对 Comp Ex A 和 Ex 1 测量导热系数。

使用气相色谱与质量选择性检测 (GC/MSD) 测量残余发泡剂浓度。
30 通过将 0.46-0.54 克泡沫溶解入包含五毫升四氢呋喃的小瓶中, 制备 GC/MSD 的样品。加入十毫升甲醇以沉淀聚合物。直接将 THF/甲醇上清

液注入装配有 Hewlett-Packard 5971A 质量选择性检测器的 Hewlett-Packard 5890II 气相色谱中。使用 DB-5 柱(J&W Scientific Company, 30 米乘 0.25mm 直径有 0.25 微米涂料厚度)。仪器设定情况是：柱压力(5psi)，样品洗涤(2)，样品泵(4)，粘度(0)，溶剂 A(2)，溶剂
 5 B(2)，净化 B(关)，检测器温度(260℃)，注射器温度(260℃)，烘箱平衡(0.50 分钟)，烘箱程序(50℃下 2 分钟，然后以 15℃/分钟升温到 65℃和保持 2 分钟)。检测器设定情况是：溶剂延迟(0)，EM 绝对(1360)，低量(35)，高量(100)，EMV 偏移(0)，取样(2)，扫描/秒(10.2)，电压(1360)，阈值(150)。监视器离子质量 83 对于 HFC-134a，离子质量 65
 10 对于 HFC-365mfc，和离子质量 43 对于乙醇。

此方法并不检测(ND)CO₂，故表 1 中没有 CO₂ 数值。在制造之后 125-130 天测量残余发泡剂浓度。期望在测量残余发泡剂浓度之前，基本上所有的 CO₂ 从泡沫逸出。

泡沫密度以磅每平方英尺(pcf)和千克每立方米(kg/m³)计。表 1
 15 中的 pph 数值是相对于 PS 树脂重量。导热系数是以毫瓦每米-开尔文(mW/m*K)计。

表 1

测量	单位	Comp Ex A	Ex 1
泡沫密度	Kg/m ³ (pcf)	39.1 (2.44)	37.3 (2.33)
残余 HFC-134a	pph	4.37	3.75
残余 HFC-365mfc	pph	0.00	1.11
残余乙醇	pph	0.00	0.00
残余 CO ₂	pph	ND	ND
残余总发泡剂	pph	4.37	4.86
%剩余的总发泡剂	%	51	55
新鲜λ	mW/m*k	21.5	21.6
90 天λ	mW/m*k	27.8	27.4

Ex 1 对 Comp Ex A 的比较说明在 PS 泡沫中，导热系数并不被降低乙醇和 HFC-134a 和在用于制备 PS 泡沫的发泡剂组合物中包括
 20 HFC-365mfc 显著影响。同时，Ex 1 展示比 Comp Ex B 更多的残余发泡剂，说明发泡剂组合物的改进保留和因此采用 HFC-365mfc 发泡剂配方

剂,说明发泡剂组合物的改进保留和因此采用 HFC-365mfc 发泡剂配方相对于没有 HFC-365mfc 的发泡剂配方,较小的发泡剂散发。

Ex 1 进一步说明 HFC-365mfc 保留在 PS 泡沫中比 HFC-134a 更长。发泡剂组合物中的 83%HFC-365mfc 在 125 天之后保留在泡沫中,正如
5 与 HFC-134a 的 71%相比较。

Comp Ex B 和 Ex 2-6

以相似于 Comp Ex A 和 Ex 1 的方式制备 Comp Ex B 和 Ex 2-6,区别在于使用表 2 中的发泡剂组合物和发泡剂加入压力。Comp Ex A 没有 HFC-365mfc 和 Ex 2-6 包括作为 HFC-134a 部分替代的 HFC-365mfc,乙醇,和水。
10

发泡剂浓度以相对于 PS 重量的 wt%计(在圆括号中的数值是相对于总发泡剂重量)。初始压力以 MPa 计。总发泡剂浓度以相对于 PS 树脂重量的 pph 计和以摩尔每一百克 PS(mol/100gPS)计。

表 2

测量	Comp Ex B	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6
HFC-134a, 以 wt%计	6.15(66)	5.40(55)	4.77(47)	5.28(59)	4.79(49)	4.76(47)
HFC-365mfc, 以 wt%计	0.00(0)	1.77(18)	2.65(26)	1.34(15)	2.66(27)	3.09(30)
乙醇, 以 wt%计	2.23(24)	1.77(18)	1.77(18)	1.43(16)	1.42(15)	1.41(14)
CO ₂ , 以 wt%计	0.71(8)	0.71(7)	0.71(7)	0.72(8)	0.71(7)	0.71(7)
水, 以 wt%计	0.19(2)	0.16(2)	0.17(2)	0.16(2)	0.16(2)	0.16(2)
总发泡剂浓度 (以 pph 计)	9.28	9.81	10.07	8.93	9.74	10.13
(以 mol/100g PS 计)	0.15	0.14	0.14	0.13	0.14	0.14
初始压力 (MPa)	10.8	12.1	14.9	12.9	11.6	10.9

15 如在实施例 1 中测量泡沫密度,新鲜 λ 和 90 天 λ 。同样测量在制造之后 124-128 天,每种发泡剂在泡沫中保留多少(参见表 3 关于对于每种泡沫多少天)。表 3 包含 Comp Ex B 和 Ex 2-6 的这些数值。如在 Comp Ex A 和 Ex 1 中确定残余发泡剂浓度。当测量残余发泡剂时,CO₂是不

可检测的，水也是不可检测的。对于确定表 3 中的总发泡剂浓度，假定 CO₂ 和水两者从泡沫逸出。

泡沫密度是以 kg/m³ 计(在圆括号中的数值是 pcf)。浓度以相对于 PS 树脂的 pph 计，导热系数以 mW/m²*K 计。总发泡剂以相对于 PS 树脂重量的 pph 计。

表 3

测量	Comp Ex B	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6
泡沫密度, 以 kg/m ³ (pcf) 计	34.0 (2.12)	34.6 (2.16)	34.5 (2.15)	37.2 (2.32)	36.2 (2.26)	36.4 (2.27)
测试之前的天数	128	125	126	124	126	125
残余 HFC-134a, 以 wt% 计	4.35	3.97	3.29	3.86	3.78	3.49
残余 HFC-365mfc, 以 wt% 计	0.00	1.56	2.05	1.23	2.30	2.47
残余乙醇, 以 wt% 计	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
残余 CO ₂ , 以 wt% 计	ND	ND	ND	ND	ND	ND
残余水, 以 wt% 计	ND	ND	ND	ND	ND	ND
残余总发泡剂, 以 pph 计	4.35	5.53	5.34	5.09	6.08	5.96
% 残余 HFC-134a	71	74	69	73	79	73
% 残余 HFC-365mfc	--	88	77	92	86	80
% 残余的总发泡剂	47	56	53	57	62	59
新鲜λ, 以 mW/m ² *K 计	21.8	22.3	21.9	22.0	21.5	22.5
90 天λ, 以 mW/m ² *K 计	28.4	27.7	27.5	27.5	27.3	27.3

Ex2-6 说明在聚苯乙烯泡沫的发泡剂组合物中，采用 HFC-365mfc 部分代替 HFC-134a，乙醇，CO₂，和水可降低 90 天λ数值和增加泡沫中剩余的发泡剂组合物两者。

10 Ex2-6 进一步说明 HFC-365mfc 比 HFC-134a 从聚合物泡沫逸出到更小的程度。

在发泡剂组合物中代替其它 LRLB HFCs，LBAs 和 LBCs 时和当从不是 PS 的聚合物制备泡沫时，希望相似的优点是期望的。

Comp Ex C 和 Ex 7

15 在 50mm 单螺杆挤出机中在 200℃ 下，将 100pph PS 树脂(购自 The Dow Chemical Company 的 XZ40 PS 树脂)与 2.8 份每一百(pph)六溴环十二烷，0.15pph 铜酞菁浓缩物(在 PS 中 20wt% 铜酞菁)，0.2pph 硬脂酸钡，0.4pph 线性低密度聚乙烯(DOWLEX®2247a, 2247a 是 The Dow

物熔体。所有的 pph 数值相对于 PS 树脂重量。XZ40 PS 树脂是重均分子量(M_w)为 151,000, 多分散性(M_w/M_n)为 3.1, 和熔体流动指数(MFI)为 33 克每 10 分钟(g/10min)的共混物。使用 ASTM 方法 D-1238(190 °C, 5kg 负荷)测量 MFI。

- 5 在 164 巴(16.4 兆帕(MPa))压力下向聚合物熔体注入发泡剂组合物(参见如下)和混合以形成可发泡聚合物组合物。冷却到 125°C 和通过狭缝模头(50mm 宽具有 0.8mm 开口)挤出可发泡聚合物组合物到大气压以形成 30mm 厚和 180mm 宽聚合物泡沫。

- 10 Comp Ex C 和 Ex 7 的发泡剂组合物(以相对于 PS 树脂重量的 wt% 计和, 在圆括号中, 相对于总发泡剂重量)和获得的泡沫参数见表 4。

表 4

测量	Comp Ex C	Ex 7
HFC-245fa 浓度, 以 wt%计	2.8(38)	3.0(33)
HFC-365mfc 浓度, 以 wt%计	0(0)	2.5(28)
乙醇浓度, 以 wt%计	1.4(19)	1.0(11)
CO ₂ , 以 wt%计	3.2(43)	2.5(28)
总发泡剂, 以相对于 PS 重量的 pph 计	7.4	9
以 mol/100g PS 计的总发泡剂	0.12	0.12
密度, 以 kg/m ³ 计	33	34
孔度, 以 mm 计	0.3	0.3
90 天 λ^* , 以 mW/m ² K 计	33	31

*根据标准方法 EN28301 使用 10°C 的样品温度, 测量 Comp Ex C 和 Ex 7 的 λ 数值。

- 15 Ex 7 说明采用 MRLB HFC(HFC-365mfc)部分代替 CO₂, 乙醇, 和 LRLB HFC(HFC-245fa), 同时保持发泡剂的总摩尔数恒定可在制造之后 90 天降低泡沫的导热系数。

当使用其它聚合物, 发泡剂组合物和添加剂时, 有期望与 Ex 1-7 那些相似的结果。