[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 9/28
B29C 39/16

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192502.X

[45]授权公告日 2001 年 4 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1064979C

[22]申请日 1997.1.24 [24]颁证日 2001.1.27
[21]申请号 97192502.X
[30]优先权
[32]1996.1.26 [33]US [31]591,991
[86]国际申请 PCT/US97/01118 1997.1.24
[87]国际公布 WO97/27240 英 1997.7.31
[85]进入国家阶段日期 1998.8.21
[73]专利权人 壳牌石油公司
地址 美国得克萨斯州
[72]发明人 N·S·纳索 T·F·布朗斯考比
R·M·巴斯
[56]参考文献

JP2-45112	1990. 2.15
JP57-74130	1982. 5.10
US 5149720	1992. 9.22

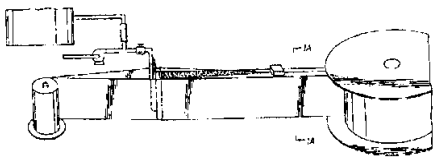
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 李 勇
审查员 周勇毅

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 由高内相含量的乳液制备泡沫塑料的方法

[57]摘要

本发明系提供了一种使高内相含量的乳液固化制成多孔的交联聚合物材料的方法，该方法包括以下步骤：制成具有至少一种可固化相的高内相含量的乳液；提供一种聚合物膜的连续带，其中聚合物膜与乳液的每一相都不相容；将至少一部分乳液连续放在聚合物膜上；围绕乳液将聚合物膜封闭；将聚合物膜中的乳液绕到卷筒上，卷筒绕基本上竖直的轴转动以便在固化过程中贮存乳液；在卷筒上使聚合物膜内的乳液固化。还公开了实施这一方法的设备。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种将高内相含量的乳液固化制成多孔的交联聚合物材料的方法，该方法包括以下步骤：

制成具有至少一种可固化相的高内相含量的乳液；

提供一种聚合物膜的连续带，其中聚合物膜与乳液的每一相都不相容；

将至少一部分乳液连续放在聚合物膜上；

围绕乳液将聚合物膜封闭；

将聚合物膜中的乳液绕到卷筒上，其中卷筒绕基本上竖直的轴转动以便在固化过程中贮存乳液；以及

在卷筒上使聚合物膜内的乳液固化。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中还包括乳液固化后，当固化的乳液从卷筒上取出时使固化的乳液脱水的步骤。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中还包括乳液放入通道后将乳液上的聚合物膜封闭的步骤。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中粘合到固化的乳液上的连续聚合物膜片可有效地起不可渗透液体的衬片的作用。

说　　明　　书

由高内相含量的乳液制备泡沫塑料的方法

技术范围

本发明涉及一种由高内相含量的乳液制备泡沫塑料组合物的方法，其中非内相为可聚合的组合物。

背景技术

聚合物泡沫塑料通常可分为闭孔泡沫塑料或开孔泡沫塑料。开孔泡沫塑料可用作吸收各种液体和气体的基质。它们适合于各种用途，例如用于抹布和尿布，用作载体和离子交换树脂。对于这些用途中的一些应用来说，希望有很低密度和高吸收和保留液体能力的多孔交联聚合物块料。这样的高吸收能力、低密度的多孔聚合物块料可通过称为"高内相含量的乳液"的特定类型油包水型乳液聚合来制备，该乳液有相对少量的连续油相和相对大量的内水相。

这样的高吸收能力、低密度的泡沫塑料用 US 4522953 公开的方法制备：通过高内相含量的油包水型乳液中的连续油相用聚合引发剂例如过硫酸钾引发聚合和交联来制备。通常，这些高内相含量的油包水型乳液含有至少 90 %（重量）的水相作为内相。通过油相与水在中等剪切作用下混合来制成高比例油包水型乳液。为了制得这种高内相含量的油包水型乳液，可用表面活性剂使乳液稳定。将电解质加到水相中也是有好处的。电解质的用量和类型以及表面活性剂的用量和类型影响固化的泡沫塑料的泡孔尺寸和芯吸能力。

由高内相含量的乳液制备的泡沫塑料通常在 40 － 70 ℃下固化数小时。在实验室规模中，这一点是容易做到的。按比例放大到适当的商业规模是一重大的课题。单个乳液芯管和泡沫塑料的固化和处理是缓慢的和费力的。

1993 年 10 月 5 日颁发给 Des Marais 等的 US 5250576 、1993 年 3 月 30 日颁发给 Des Marais 等的 US 5198472 以及 1992 年 9 月 22 日

颁发给 Des Marais 等的 US 5149720 公开了制备用于固化成泡沫塑料组合物的高内相含量乳液的连续方法，但该乳液是被连续倒入多个“聚合容器”中，并在单独的容器中固化。因此，以连续方式制备乳液是已知的，但固化仍然是一缓慢的和费力的操作。

所以，本发明的一个目的是要提供一种由高内相含量的乳液制备泡沫塑料的方法，其中该方法容易自动化和大规模操作。

另一方面，本发明的一个目的是要提供一种乳液可大量在其中固化的设备。

发明描述

根据本发明，提供了一种使高内相含量的乳液固化制成多孔的交联聚合物材料的方法，该方法包括以下步骤：

制成至少有一可固化相的高内相含量的乳液；提供一聚合物膜连续带，其中聚合物膜与乳液中的每一相都不相容；将至少一部分乳液连续放在聚合物膜上；围绕乳液封闭聚合物膜；将聚合物膜中的乳液绕到卷筒上，其中卷筒基本上绕竖直轴旋转，以便在固化过程中贮存乳液；在卷筒上使乳液在聚合物膜中固化。

在本发明的另一方面，还对实施这一方法的设备提出权利要求。

这一方法使乳液可以连续固化，所以更容易按比例放大到工业化操作。

附图简述

图 1 为本发明实施方案的示意图。

图 1A 为图 1 聚合物膜中的乳液的截面图。

图 2 为图 1 的本发明实施方案的顶视图。

优选实施方案的详述

本发明的乳液用以下方法来制备：逐步将任选含有电解质的水溶液加入并混合到含有可聚合的单体和表面活性剂的单体溶液（油相）中，制成可固化的油包水型高内相含量的第一乳液。在混合前或形成乳液后，将聚合引发剂加到单体溶液中或水溶液中，这与所希望的工艺条件有关。然后通过在至少约 25 ℃下将乳液加热足以使单体有效固化的一段时间来使可固化的油包水型高内相含量的乳液固化。

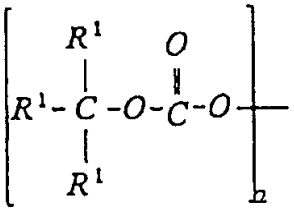
可聚合单体的混合物通常含有一种或多种乙烯基单体和一种或多种交联剂。各种单体都可用于制备泡沫塑料，只要该单体可分散在或可形成油包水型高内相含量的乳液的油相（油溶性的）并有可聚合的乙烯基即可。适合的乙烯基单体例如包括单链烯基芳烃单体，例如苯乙烯、α－甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基乙苯和乙烯基甲苯；丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类，例如丙烯酸2－乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸异癸酯；共轭二烯烃，例如丁二烯、异戊二烯和戊间二烯；丙二烯类，例如丙二烯、甲基丙二烯和氯丙二烯；卤代烯烃，例如氯乙烯、氟乙烯和多氟代烯烃；及其混合物。

适合的交联剂可为任何能与乙烯基单体反应的多官能不饱和单体。交联剂含有至少两个官能基。官能基例如可为乙烯基、丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基。多官能不饱和交联单体例如包括双官能不饱和交联单体，例如二乙烯基苯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸1，3－丁二醇酯和甲基丙烯酸烯丙酯；三、四和五官能不饱和交联单体，例如三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯和四丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯酸葡萄糖酯、五丙烯酸葡萄糖二乙基硫醇酯和三丙烯酸脱水山梨醇酯；以及多官能不饱和交联单体，例如多丙烯酸酯（例如全甲基丙烯酸蔗糖酯和（甲基）丙烯酸纤维素酯）。按总的单体混合物计，在每种乳液中交联单体的量通常为约2％至约70％（重量）、优选约5％至约40％（重量）。这些交联单体中的一些可作为非交联单体加入，只要至少约2％（重量）的交联单体被交联即可。

二乙烯基苯是优选的交联单体，它通常为与乙基苯乙烯的混合物，其重量比为约55：45。可改变这些比例，以便使一种组分或其他组分在油相中的含量更高。通常，混合物中富集乙基苯乙烯，同时又降低苯乙烯在单体混合物中的量是有利的。二乙烯基苯与乙基苯乙烯的优选重量比为约30：70至55：45，更优选约35：65至约45：55。与苯乙烯得到的结果相比，较高含量乙基苯乙烯的加入得到更大的韧性，而又不提高生成的共聚物的Tg。

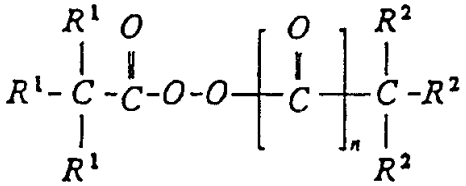
适合的聚合引发剂可为水溶性的或油溶性的。水溶性引发剂例如包括过硫酸盐类，例如过硫酸钾或过硫酸钠；以及各种氧化还原体系，例如过硫酸铵＋偏亚硫酸氢钠。油溶性（单体可溶的）引发剂例如包括偶氮化合物，例如偶氮双异丁腈；以及过氧化合物类，例如苯甲酰过氧化物、甲乙酮过氧化物；过二碳酸烷基酯类，例如过二碳酸二－（2－乙基已基）酯和过二碳酸二仲丁酯；过羧酸烷基酯类，例如过异丁酸叔丁酯、2，5－二甲基－2，5－双（2，3－乙基－己酰过氧基）已烷和过辛酸叔丁酯。对于快速固化来说，优选的水溶性聚合引发剂是过硫酸钾；而优选的油溶性聚合引发剂是过碳酸烷基酯和过羧酸烷基酯。

最优选的过碳酸烷基酯在1－碳位有支链，而最优选的过羧酸烷基酯在α－碳位和/或1－碳位有支链。这些有支链的过碳酸烷基酯过氧化物可用下式表示：



式中，R^1各自独立地为C_1-C_{16}烃基或氢，其中至少两个R^1为烃基。

优选的有支链的羧酸烷基酯过氧化物可用下式表示：



n=0,1

式中，R^1和R^2各自独立地为C_1-C_{16}烃基或氢，其中至少两个R^1或R^2为烃基。优选至少两个R^1和R^2都为烃基。烃基可为烷基、链烯基或芳基。

水溶性引发剂和/或油溶性引发剂应以使单体固化（聚合和交联）

的有效量存在，以使在单体在两乳液之间明显扩散之前基本上都聚合。按单体计，引发剂的量通常为约0.005％至约15％（重量）。引发剂可在生成高内相含量的乳液以前或以后与油相或水相一起加入。

水溶性引发剂例如过硫酸钾可在生成乳液以前加到水溶液中或直接加到乳液中。油溶性引发剂可加到单体溶液中、或加到先期部分聚合的单体溶液中或加到乳液中。在US 5210104中公开了聚合引发剂加到高内相含量的油包水型乳液中的方法，其公开内容在这里作为参考并入本文。加入到乳液中的引发剂可用任何一种混合技术例如静态混合器或销针混合器在低的剪切作用下任选混合到乳液中，制成可固化的油包水型高内相含量的乳液。剪切速率必需高到足以使引发剂混合的程度，但必需低到足以不使乳液聚结或液化。

为了方便，引发剂可在生成乳液以前加到油相（单体相）或水相中。另一方面，至少一部分单体溶液可在有效量的先期引发剂存在下或通过产生自由基的辐射先期部分聚合，在生成乳液以前生成先期部分聚合的单体组分，以便使固化时间缩短。

为了制成稳定的高内相含量乳液，需要在乳液中含有表面活性剂。这样的表面活性剂必须溶于用于制备乳液的油相中。表面活性剂可为非离子型的、阳离子型的、阴离子型的或两性的，只要表面活性剂或表面活性剂的组合物能有效制成稳定的高内相含量的乳液即可。优选使用的表面活性剂包括脂肪酸脱水山梨醇酯、脂肪酸聚甘油酯、脂肪酸聚氧亚乙基酯。特别是脂肪酸脱水山梨醇酯，例如单月桂酸脱水山梨醇酯（“SPAN®20”）、单油酸脱水山梨醇酯（“SPAN®80”）以及三油酸脱水山梨醇酯（“SPAN®85”）和单油酸脱水山梨醇酯的组合物。一种这样的表面活性剂组合物是重量比大于或等于约3：1、更优选约4：1的单油酸脱水山梨醇酯和三油酸脱水山梨醇酯的组合物。另一可使用的表面活性剂是“TRIODAN®20”和“EMSORB 252”；前者是由Grindsted提供的聚甘油酯，而后者是由Henkel提供的倍半油酸脱水山梨醇酯。

按油相中的单体计，约1％至约30％（重量）表面活性剂通常是足够的，较高的油/水比和较高的混合温度和固化温度通常比较低的油/

水比和较低的温度需要更多的表面活性剂。

用于制备要聚合的高内相含量的乳液的表面活性剂的类型对制备油包水型高内相含量的乳液以及对制得的聚合泡沫塑料的最终性质是重要的。表面活性剂通常加到单体相（油相）中。

表面活性剂体系的量必需是这样的，使得可生成油包水型高内相含量的乳液。通常，表面活性剂体系的量应能有效制成油包水型高内相含量的乳液。优选的是，按特定乳液的单体计，表面活性剂体系的浓度为约0.1％至约40％、更优选约1％至约30％（重量）。当脂肪酸糖化物酯用作表面活性剂组分时，按单体计，脂肪酸糖化物酯表面活性剂的量优选为约0.1％至约36％、更优选约0.1％至约25％（重量）。当脂肪酸脱水山梨醇酯用作表面活性剂组分时，按单体计，脂肪酸脱水山梨醇酯的量优选为约2％至约36％、更优选约5％至约25％（重量）。

用于制备高内相含量的乳液的含水和电解质的水相与含单体和表面活性剂的单体相的相对量是决定生成的聚合物泡沫塑料相的结构、机械性质和性能的一个因素。乳液中的水/油比可影响泡沫塑料相的密度、泡孔尺寸和比表面积。为了制成有适合密度和高吸收容量的聚合物泡沫塑料相，按乳液计，油包水型高内相含量的乳液通常含有至少约90％（重量）的水作为内相，它对应于水/油重量比至少为约9：1，更优选至少为约95％（重量）的水，最优选至少为约97％（重量）的水，它对应于水/油重量比为至少约33：1。

内水相优选含有水溶性电解质，以便使乳液稳定和制成更加可水润湿的泡沫塑料。适合的电解质包括无机盐（一价的、二价的、三价的或其混合物），例如碱金属盐、碱土金属盐和重金属盐，例如卤化物、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐及其混合物。这样的电解质例如包括氯化钠、硫酸钠、氯化钾、硫酸钾、氯化锂、氯化镁、氯化钙、硫酸镁、氯化铝及其混合物。具有一价阴离子例如卤离子的一价或二价盐是优选的。

高内相含量的油包水型乳液的形成与许多因素有关，例如所用的单体、水/油比、所用表面活性剂的类型和用量、水溶性电解质的存在

和用量。已发现，通过将季盐加到主表面活性剂例如脂肪酸脱水山梨醇酯或脂肪酸糖化物酯中，可制成稳定的乳液，可得到高的水/油比，从而得到有高流体吸收容量的泡沫塑料。

US 4522953 和 US5149720 公开了油包水型乳液的配制方法，其公开内容在这里作为参考并入本文。通常，为了制成油包水型乳液，水可按任何方式混入，如果水/油比至多为约 4： 1。如果一次全部加入的水超出水/油比约 4： 1，可能得到水包油型乳液。所以，通常水在中等剪切速率下逐步加入。可使用剪切速率至少约 5 秒$^{-1}$、优选至少约 10 秒$^{-1}$的小生产能力的混合器例如油漆混合器，来混合油包水型乳液。也可使用装有叶轮的，剪切速率至少为约 10 秒$^{-1}$的较大的混合器，或者剪切速率至少约 50 秒$^{-1}$、优选至少约 100 秒$^{-1}$的销隙混合器。如果剪切速率太低，油包水型乳液可能转变成水包油型乳液。对于高吸收容量的泡沫塑料来说，希望水/油比至少为约 9： 1、优选至少约 19： 1、更优选至少约 30： 1。

可用间歇法或连续法制备高内相含量的乳液。为了用间歇法制备高内相含量的乳液，通过在中等剪切速率下将水相逐步加到单体混合物中和/或先期部分聚合的单体混合物中，直至达到所希望的水/油比，在容器中制成乳液。

可用以下方法连续制备单个的高内相含量的乳液：首先用上述方法制备与所希望的乳液有大致相同特性的预制乳液，然后以这样的比例将水相和/或油相送入预制的乳液中，以便以所需的乳液生产速率生产所需的乳液。将乳化的物料维持在连续剪切的状态下，使物料的有效粘度下降到接近引入相的粘度，但不超过所需乳液固有的剪切稳定性点。然后将制成的乳液以所需的速率排出。

对于间歇法和连续法来说，水相和单体相可分别以水流或单体流通过一个或多个进口送入混合容器中。物流可在进入混合容器以前或以后合并，然后混合以生成所需的乳液。混合容器可为任何一种容器：不管使用的混合器或混合器搅拌棒的类型如何，都可在该容器中制成高内相含量的乳液。

乳液优选在约 25 至约 90 ℃的温度下聚合和固化，只要乳液在这

一固化温度下是稳定的即可。另一方面，也可使用多步法，如1993年2月23日颁发的US 5189070中公开的方法，其公开内容在这里作为参考并入本文。在多步法中，乳液在低于约65℃的温度下预固化，一直到乳液的流变动态剪切模量大于约500帕斯卡（轻微胶凝，有类似称为“凝胶”的冻胶或明胶的稠度），然后在超过约70℃的温度下固化能有效使凝胶固化的一段时间。固化可在高达约175℃的温度下，在足以防止水相沸腾的压力下进行。

乳液例如可用热水、热空气、水蒸汽、电子束辐射（“EBR”）、射频（“RF”）、微波或电阻加热来加热。乳液应固化到得到所需的性质为止。通常，为了制得固化的泡沫塑料，乳液应在60℃下固化至少约8小时，或在60℃至少固化约1小时，然后在超过约70℃的温度下固化3小时。通常，为了得到良好的性能，固化后单体反应程度为至少约85%，优选至少约90%、更优选至少约95%（即小于约5%的游离单体）、最优选至少约99%（即小于约1%的游离单体）。

在本发明的实施中，乳液可间歇制成或连续制成，但为了使乳液相对连续地固化，可将乳液连续放在连续的聚合物膜上。聚合物膜优选为聚丙烯，但也可为另外的不粘合固化的乳液和不使乳液在膜表面上被破坏的材料。因为聚丙烯有这些性质，易于制成膜，价廉和可循环使用，所以聚丙烯是合适的。

放在连续膜上以后，将膜围绕乳液封闭。膜可以重叠的方式简单的放在乳液上，或者膜的边缘可用机械封闭拉链相互锁合。另外，例如可用热封合或粘合将膜边缘封合在一起。因此形成乳液在膜中的连续芯管。这一连续膜然后更易于固化和固化后的处理。然后优选将膜从固化的乳液的外面除去，然后固化的乳液可进一步加工，例如将固化的乳液切成薄片，脱水并干燥。

乳液可以一定的厚度放在连续膜上，以致不需将生成的固化泡沫塑料切成薄片。如果相当薄的乳液片在连续膜上固化，以致不需要切片，那么连续膜可为这样一种材料，它粘合到固化的泡沫塑料上，连续膜可起泡沫塑料衬片的作用。将膜和乳液重复叠层，以致一次可固化相当厚的乳液（如4英寸），然后将各层之间的膜片分开，用这一

方法也可省去固化的泡沫塑料的切片。在某些最终应用中，使这样的衬片对液体是不可渗透的可能是有利的。例如，在尿布中对液体是不可渗透的衬片可能是有用的。

图 1、1A 和 2 图示了本发明的一个实施方案。将乳液 1 放入膜 2 中。膜先在辊 3 上，然后以双层膜的形式从辊上拉出。用拓展辊 4 将双层膜撑开，形成装乳液的竖直袋 5 。另外，膜在辊上可为单层，并通过导辊或线系折叠形成袋。乳液例如通过分配集液管 6 放入袋中。贮罐 7 用来装间歇法制备的乳液或用来装连续制备的一定量乳液。用泵 8 将乳液泵送通过循环管 11 到静态混合器 9 中，乳液流通过控制阀 10 送到分配集液管 6 。

膜 2 沿膜的边缘上装有联锁密封，卷边 12 在一边缘上，而沿另一边缘有锁定边 13 。乳液放入竖直袋 5 中以后，用拉链件 14 将边缘锁合。然后将锁合膜中的乳液卷成用于固化的卷筒。可提供多个卷筒，以便当一个卷筒充满时，可将已装到卷筒上的乳液固化，此时可用另一卷筒装连续放到连续聚合物膜 2 上的乳液。例如可通过两个夹板来密封装有聚合物的密封膜部分，然后切开夹板之间的膜来更换卷筒。卷筒可以是可转动的，使卷筒能够拉动装有乳液的膜。

用拓展辊形成的袋例如可为 4 英寸宽、4 英寸高。这一尺寸的袋使聚丙烯膜可以有适当厚度用于装填乳液。当卷筒上盛满装有乳液的膜时，可将刚性带或一系列刚性带放在最外周的膜袋上，这一刚性带使卷筒最外侧的膜袋保持基本上竖直。为了装相当数量的乳液，卷筒的直径优选至少为 85 英尺。

乳液固化后，固化的乳液可从卷筒上展开，并进一步加工，例如将固化的乳液切成更薄的切片，脱水，清洗以及干燥。

这些泡沫塑料可任选进行后固化，以改进泡沫塑料的性能。泡沫塑料的后固化可通过水蒸汽、热空气或其他热源将泡沫塑料加热到约 75 ℃以上、优选大于 90 ℃来进行。这种加热可在热交换器、炉中、在加热辊上、在热水、热空气、水蒸汽、电子束辐射（“EBR”）、射频（“RF”）、微波或电阻加热或其他设备中进行。

一旦固化和/或后固化过程完成，可除去或挤出泡沫塑料中的水，

加热干燥或减压闪蒸，使它达到适宜的含量，使残留的液体汽化，在产品泡沫塑料中得到所需的干燥程度。这些干燥技术优选在泡沫塑料达到所需的固化状态后使用。

本发明的泡沫塑料可在干燥步骤前、干燥步骤后或干燥步骤之间（除去至少一部分水）洗涤，制得特别适用于吸收液体的吸收剂块料。通常，这些泡沫塑料用溶剂（如醇）、低浓度电解质溶液（比水相的浓度低，例如 1 %氯化钙溶液）或去离子水洗涤，以便降低泡沫塑料中电解质的含量。经洗涤的泡沫塑料可方便地用从泡沫塑料中挤出水和/或溶剂的方法以及空气或加热干燥的方法来干燥。

说　明　书　附　图

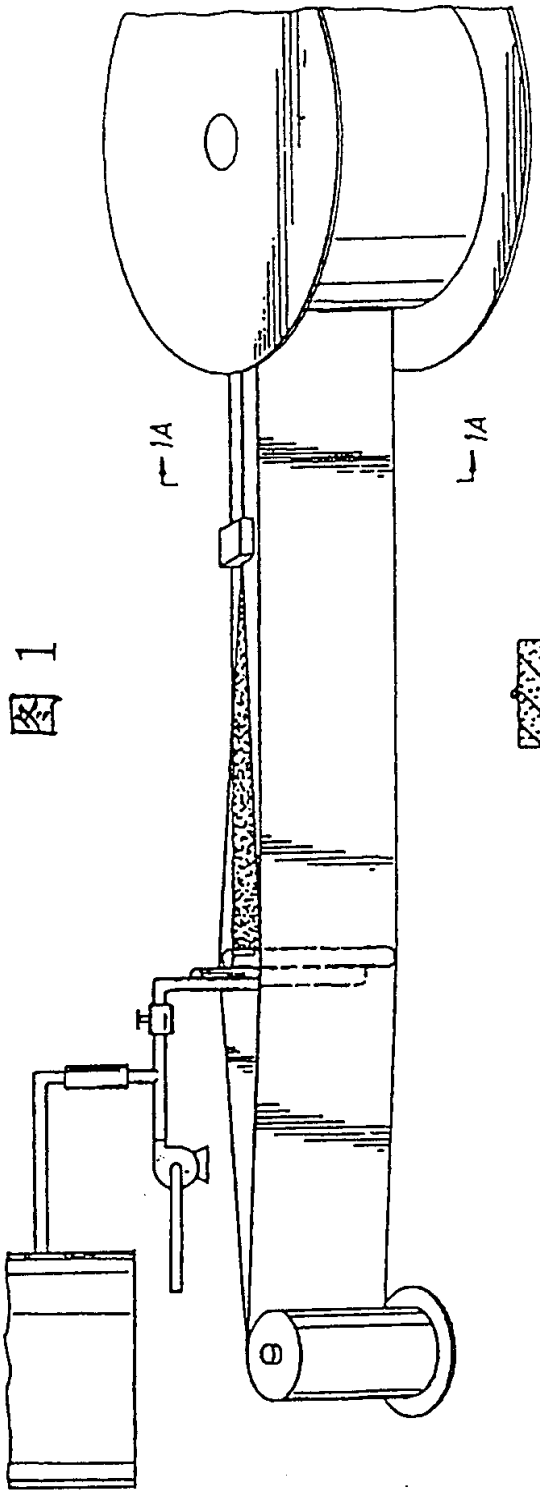


图 1

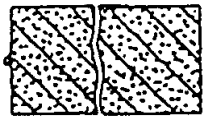


图 1A

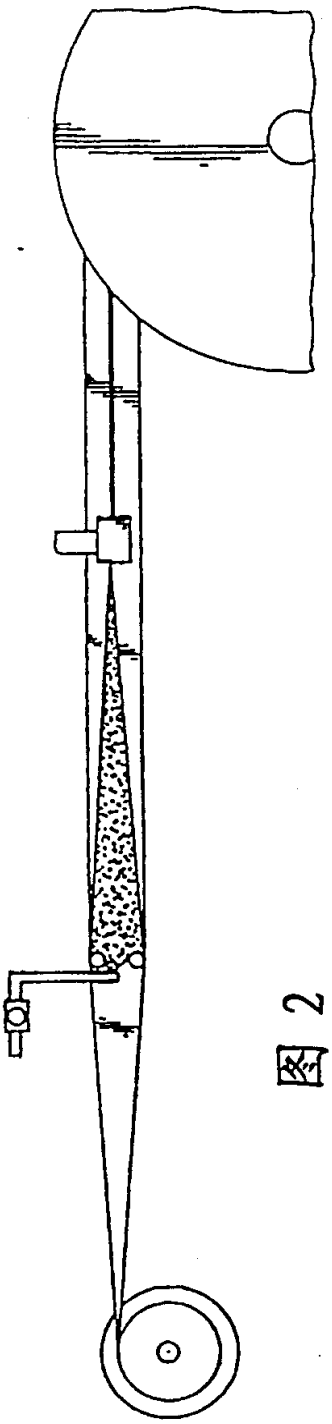


图 2