

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804777. X

[51] Int. Cl.

C08J 9/35 (2006.01)
C08J 9/228 (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01)
C08L 61/00 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249134C

[51] Int. Cl. (续)

C08J 9/00 (2006.01)

B29C 44/44 (2006.01)

E04C 2/292 (2006.01)

E04B 1/62 (2006.01)

[22] 申请日 2002.2.14 [21] 申请号 02804777. X

[30] 优先权

[32] 2001. 2.14 [33] AU [31] PR3091

[86] 国际申请 PCT/AU2002/000152 2002.2.14

[87] 国际公布 WO2002/064672 英 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.11

[71] 专利权人 斯泰罗芬国际控股有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

[72] 发明人 I·P·奎斯特 A·J·约翰

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

高分子复合泡沫材料

[57] 摘要

揭示了一种高分子复合泡沫材料，其连续相是发泡的酚醛/呋喃聚合物，分散相是发泡的聚苯乙烯聚合物。该复合材料具有较佳的 $25 - 50\text{kg/m}^3$ 的密度，且该复合材料有良好的热绝缘性和阻燃性。制造该复合材料的方法相对而言是低成本的。

1. 一种高分子复合泡沫材料，所述泡沫材料含有酚醛或呋喃聚合物的连续相和发泡的聚苯乙烯聚合物的分散相，其中所述复合泡沫材料是通过催化含有 5-50% w/w 的可发泡的未膨胀的聚苯乙烯珠和 50-95% 的酚醛和/或呋喃树脂的液态的可发泡的组合物制备的，所述被催化的可发泡的组合物达到足以使酚醛和/或呋喃聚合物聚合并使聚苯乙烯聚合物膨胀的温度，而无需使用外部热源或能源，所述复合泡沫材料中聚苯乙烯聚合物的重量百分比在 5-50 之间；所述复合泡沫材料的密度为 25-200kg/m³。

2. 如权利要求 1 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述复合泡沫材料中聚苯乙烯聚合物的重量百分比在 10-40 之间。

3. 如权利要求 2 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述复合泡沫材料的密度为 25-50kg/m³。

4. 如权利要求 2 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述复合泡沫材料的密度为 50-200kg/m³。

5. 如权利要求 1 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述连续相中酚醛和/或呋喃聚合物是发泡的。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述被催化的可发泡的组合物至少达到 80℃。

7. 如权利要求 6 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述被催化的可发泡的组合物至少达到 90℃。

8. 如权利要求 7 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述被催化的可发泡的组合物至少达到 100℃。

9. 如权利要求 1 所述的高分子复合泡沫材料，它还包括选自阻燃剂、可发泡的石墨、发泡剂和填料的添加剂。

10. 如权利要求 9 所述的高分子复合泡沫材料，其特征在于，所述阻燃剂在遇到火时放出氨气。

11. 一种钢包层绝缘板材，它具有含有酚醛和/或呋喃聚合物的连续相和发泡的聚苯乙烯聚合物的分散相的权利要求 1 所述的高分子复合泡沫材料芯，其特征在于，所述酚醛/呋喃聚合物与聚苯乙烯的重量百分比至少为 1。

12. 如权利要求 11 所述的钢包层绝缘板，其特征在于，所述酚醛和/或呋喃聚合物是发泡的。

13. 发泡高分子复合泡沫材料模块的方法, 所述方法包括在模块形的临时模具中加入含有 5-50% w/w 的可发泡的未膨胀的聚苯乙烯珠和 50-95% 的酚醛和/或呋喃树脂的液态的可发泡的组合物和有效量的催化剂, 并在液态组合物开始膨胀后除去临时模具, 且其中所述被催化的可发泡的组合物达到足以使酚醛和/或呋喃聚合物聚合并使聚苯乙烯聚合物膨胀的温度, 而无需使用外部热源或能源。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述临时模具放在外模具上, 此外模具确定了复合泡沫材料在膨胀后的形状。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法, 其特征在于, 所述酚醛和/或呋喃树脂是发泡的。

高分子复合泡沫材料

5 技术领域

本发明涉及高分子复合泡沫材料。本发明还涉及用来制备高分子复合泡沫材料的液体组合物和由这些泡沫材料形成的绝缘板。

发明背景

- 10 聚合物泡沫材料在建筑物中被广泛用于隔热和隔音。由于其优良的机械性能、高绝缘值和低成本，聚苯乙烯泡沫材料等聚合物泡沫材料被广泛用作包在钢板内的芯以形成使房间和工厂凉爽的绝缘板。这些绝缘板的主要缺点是它们在火中非常容易燃烧和/或融化，这导致了结构强度丧失。另一方面，酚醛和呋喃泡沫材料有出色的阻燃性，但因为它们机械性能差而无法被用作钢包层板的芯。它们非常
- 15 坚硬并且在切割时会形成易碎的表面。

酚醛和呋喃泡沫材料的另一个问题是要使它满意地粘合在钢板上。

- 英国专利申请 GB 2013209A 揭示了制造可缩聚树脂板的方法。该发明将树脂的膨胀或发泡与其聚合或缩聚分开。这意味着膨胀发生在树脂的聚合或硬化之前。由于膨胀需要在聚合之前发生因此该方法需要外部加热。该组合物可包括聚苯乙烯珠。然而，这些珠是以发泡形式使用的，因为缩聚反应发生在约 60℃下，这一
- 20 温度过低而不能使聚苯乙烯珠膨胀。为使聚苯乙烯珠膨胀，需要使温度接近聚苯乙烯软化点或玻璃转化温度。该发明有复杂的加热方法以克服与固化/聚合过程有关的问题。由于这一原因，可缩聚相的发泡和固化/聚合被分开，这也是使用发泡聚苯乙烯珠的原因。

- 25 比利时专利申请 BE 865001 与上述讨论的英国专利类似，复合泡沫材料是用发泡聚苯乙烯珠制备的。这些方法中的加热被限制在低于聚苯乙烯颗粒变形所需的温度下。

USSR 专利申请 SU 585189 也揭示了涉及使用发泡聚苯乙烯珠的组合物。

- 德国专利申请 DE 19910257 揭示了含有 5-50wt%可膨胀的石墨的阻燃聚合物
- 30 泡沫材料组合物。该组合物是通过在模具中加入液体混合物并通过外部蒸汽加热制备的。这些实例都使用了发泡聚苯乙烯珠且酚醛树脂与聚苯乙烯的重量比小于 0.5。

发明概述

本发明提供了一种含有发泡酚醛或呋喃(酚醛/呋喃)聚合物的连续相和发泡聚苯乙烯聚合物的分散相的高分子复合泡沫材料形式,其中所述的复合泡沫材料是通过催化含有 5-50% w/w 的可发泡的未膨胀的聚苯乙烯珠和 50-95% 的酚醛/呋喃树脂的液态的可发泡组合物制备的,所述被催化的可发泡组合物达到足以使酚醛/呋喃聚合物聚合并使聚苯乙烯聚合物膨胀的温度,而无需使用外部热源或能源。

优选复合泡沫材料中聚苯乙烯聚合物的重量百分比为 5-50,更优选为 10-40。

优选复合泡沫材料的密度为 25-200kg/m³。

优选复合泡沫材料的密度为 25-50kg/m³。

10 优选复合泡沫材料的密度为 50-200kg/m³。

本发明一个可选形式提供了具有含有酚醛/呋喃聚合物的连续相和发泡聚苯乙烯聚合物的分散相的复合泡沫材料芯的钢包层绝缘板,其中所述酚醛/呋喃聚合物与聚苯乙烯的重量比至少为 1。

15 本发明另一个可选形式提供了发泡高分子复合泡沫材料模块的方法,所述方法包括在模块状的临时模具中加入含有 5-50% w/w 可发泡聚苯乙烯珠和 50-95% 酚醛/呋喃树脂的液态的可发泡的组合物以及有效量的催化剂,并在所述液态组合物开始膨胀后除去模具。

发明详述

20 适合本发明的树脂是合成的热固性树脂。例如,它们可通过缩合酚醛、取代的酚醛或糠醇和醛(如甲醛、乙醛和糠醛)获得。然而,此领域的熟练技术人员应该知道,酚醛可被其它具有和酚醛类似的化学性质的结构完全或部分替代,这些物质如取代的酚醛、甲酚或天然的酚类化合物,如木素或鞣酸。尤其是鞣酸,它在本发明中是可大量使用作为低成本增量剂的反应物。糠醇可被其它含有呋喃分子结构(即由四个碳原子和一个氧原子形成的环)的反应化合物替代。含有 0、1 或 2 个双键的环,优选含有两个双键的环可使该化合物在高温下更具反应性并更可能形成炭(char)。甲醛可被其它醛替代,但这些通常更加昂贵且反应性低,故不是优选的。酚醛-甲醛树脂构成了适合本发明的主要一类酚醛树脂。它们通常是在碱性催化剂存在下使酚醛与 37-50% 的甲醛水溶液在 50-100℃ 下反应制得的。

30 在本发明中最有用的酚醛树脂被称为酚-醛树脂,它通常含有一种酚和一种醛成分。此领域熟知的两种常规类型的酚醛树脂是线型酚醛清漆和可溶酚醛树脂。

作为一般规则，液态的可溶酚醛树脂是在碱性催化剂存在下使一种或多种酚和过量的一种或多种醛在水相中反应制得的。根据所需树脂的类型，醛可稍许过量或过量很多。

5 线型酚醛清漆通常是使过量的苯酚与甲醛反应制得的。酚醛清漆树脂分子是由二羟基苯基甲烷构成的，再在其中加入甲醛，这样形成的醇基立即与另一苯酚分子缩合，这样就得到了通式为 $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}_2]_n\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ 的线型化合物以及支化聚合物，支化聚合物中的一些苯环在酸性条件下有三个亚甲基桥连接。也可在碱性条件下制造线型酚醛清漆，这两种类型的线型酚醛清漆都包括在可溶酚醛树脂中，出于制造酚醛泡沫材料体的的目的它们是分别制造或在现场制造的。

10 术语酚醛不仅可包括酚醛本身(包括纯的和工业级的酚醛)，而且可包括其它的酚类化合物，如间苯二酚、甲酚、二甲酚、氯酚、双酚-A、 α -萘酚、 β -萘酚等，以及它们的混合物。

出于本申请的目的，呋喃树脂被定义为含有至少 10% w/w 分子结构中包含呋喃环和 0、1 或 2 个双键的化合物的液态树脂；它可通过加热或加入酸催化剂固化，
15 从而形成热固化的固体。

呋喃树脂优选含有一些糠醇，或糠醇的反应产物，如美国专利 5, 545, 825 中所描述的那些。

用来和上述酚或糠醇反应的醛类通常包括约 1-8 个碳原子，优选约 1-3 个碳原子。具体的醛的例子包括甲醛、乙醛、丙醛、糠醛、苯甲醛等，以及它们的混
20 合物。在本发明的范围中，优选使用甲醛。最常用的市售的甲醛包括福尔马林，它通常是 30-52%重量的甲醛的水溶液；低聚甲醛，这是甲醛的固态线型聚合物；和三噁烷，这是甲醛的固态环状三聚体。当使用术语甲醛时，用来和酚醛或糠醇反应的上述和其它来源的甲醛都包括在内。

可使用表面活性剂，这些表面活性剂选自对于稳定液态的酚-醛树脂泡沫材料
25 有效的任何合适的稳定剂。所述表面活性剂可以是阴离子的、阳离子的、非离子的和两性的。主要的限制是，它必须不会影响发泡过程。已知大量合适的表面活性剂，并且在许多文献中也提到它们。常用的表面活性剂包括硅表面活性剂如硅氧烷-氧化烯共聚物和有机表面活性剂如聚醚和多元醇，包括它们的缩聚产物和环氧烷如环氧乙和环氧丙烷，和烷基酚、脂肪酸、烷基硅烷以及硅。具体的例子
30 包括聚氧乙烯十八烷基酚、聚氧乙烯癸基酚硫酸盐、聚氧乙烯十二烷基酚、聚氧乙烯辛基酚、聚氧乙烯亚油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇三硬脂酸酯。

表面活性剂的用量通常并不重要，少量的(占树脂 1%重量或更少)表面活性剂经常会明显减低树脂的表面张力。

可用于制造本发明的酚醛或呋喃泡沫材料成分的典型的发泡剂包括物理和化学发泡剂以及机械发泡技术。在优选的实施方案中，所述发泡剂是由树脂中的水提供的，由于制备或固化过程中产生水存在于树脂中。尽管这是优选的，但酚醛树脂或呋喃树脂不一定是可发泡的。然而，出于成本原因和热特性，优选酚醛树脂或呋喃树脂是可发泡的。

典型的酸催化剂包括磷酸、链烷磺酸如甲磺酸、盐酸和硫酸，或它们的混合物。合适的酸是那些用于固化酚醛树脂的酸。它们通常是强酸。所述催化剂也可选自芳族磺酸如酚醛磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸和二甲苯磺酸。也可使用路易斯酸如氯化铝。

在大多数情况下，酸催化剂的加入量要足使液态树脂混合物最初的 pH 降到 4 以下，优选在 1.5 和 3.0 之间。而且，可通过评价所需的反应混合物的乳白时间和变硬时间来决定所需催化剂的量。然而，一般来说，发泡反应混合物中所含的催化剂的浓度将占酚醛/呋喃树脂的 5-20 w/w %。该催化剂将树脂转变成聚合物。

所述液态树脂组合物必须有合适的反应性，这意味着它在放热化学反应中必须产生足够的热以使可发泡的聚苯乙烯珠发泡。所述发泡过程通常不会发生，除非树脂的温度至少达到 80℃，优选至少为 90℃，最优选至少为 100℃。

在催化后达到特定的温度是指，当将 1000g 可发泡的树脂放在直径为 200mm 的 10 升的圆柱状容器中时在催化后可达到该温度。本发明的这一特征提供了一点好处，即可用相对简单和廉价的设备制造板材。外部热源如蒸汽或微波通常不是必需的。然而，也可用这样的外部热源来制造本发明的组合物。

加入可增加被催化的树脂产生的热量的添加剂是有利的，如糠醇或过氧化物，优选过氧化氢，这是由于其高反应性和低成本。应该知道，使用这些添加剂要考虑树脂是否满足放热试验。

可包含其它的添加剂，如现有技术的泡沫材料中所描述的那些，以改善任何特定物理特性或降低成本。例如，可加入含有例如氯、溴、硼、磷或氮尤其是磷酸铵的阻燃剂以改善阻燃性。还可有效地使用可发泡的石墨，如 DE 19910257A1 中所描述的。当暴露在高温如遇到火时所述石墨会发泡。同一专利申请还描述了使用膨胀添加剂如蜜胺、PVA 共聚物、季戊四醇和磷酸铵的混合物。这些添加剂和其它具有类似作用的添加剂也可包含在本发明的组合物中。可加入低成本的填料如珍珠岩、飞尘和蛭石以降低成本。这种填料也是有利的，因为它们可作为成核

剂，降低树脂泡沫材料成分的平均孔度。尿素、蜜胺和其它能使酚醛和糠醇等与醛类以此领域已知的加成然后缩聚的两阶段进行反应的含氮化合物可单独使用或作为与醛类尤其是甲醛的反应产物以代替一些酚醛或呋喃树脂。可在可发泡的混合物中加入成核剂，如缓慢溶解的盐类如无水硼砂。在本说明书中引入美国专利 4,122,045 中所描述的方法。

适合本发明的聚苯乙烯聚合物包括常用来制造聚苯乙烯珠的苯乙烯聚合物，所述聚苯乙烯珠将被吹制形成聚苯乙烯泡沫材料珠。除了将苯乙烯作为单个单体，其它可加成聚合的单体也可使用，此类共聚物包括在本说明书的术语聚苯乙烯中。苯乙烯通常以聚苯乙烯聚合物主要成分存在。此外，可通过添加阻燃剂来改性所述聚苯乙烯聚合物。优选的含有阻燃剂的聚苯乙烯珠如 Huntsman 提供的商品名为 Spacel 4940 和 Spacel 7740 的珠子。

本发明涉及不可发泡的聚苯乙烯珠的使用。这使得最终的泡沫材料复合材料中含有相对高含量的聚苯乙烯，这使得液态组合物的流变和流动特性更加容易控制。如果使用可发泡的聚苯乙烯珠，当使用可倾倒的混合物时复合泡沫材料中只可加入相对较低含量的聚苯乙烯。

优选的聚苯乙烯发泡剂和技术包括使用液态物理发泡剂，该试剂是挥发性液体，它通过发泡剂的蒸发或通过放热过程中发泡剂的分解而产生发泡气体。

许多适合本发明使用的发泡剂是在现有技术中已知的。理想地，所述发泡剂应该是大气压沸点在 -50°C 和 100°C 之间，最好在 0°C 和 50°C 之间的液体。

挥发性发泡剂的例子包括有机化合物，如烃类、卤代烃类、醇类、酮类和醚类。烃类发泡剂的具体例子包括丙烷、戊烷异戊烷和己烷。戊烷是优选的发泡剂。

发泡剂的用量要足以使所得的聚苯乙烯泡沫材料有所需的密度。在本发明的情况下，已发现使用可发泡的聚苯乙烯珠特别有效，当在单程过程中用蒸汽按常规发泡时发泡至密度约为 $13\text{--}20\text{kg/m}^3$ 。在本说明书中并根据工业实践，该密度是指所充的发泡聚苯乙烯珠的密度。为使其充满体积，这些发泡珠子的实际密度约高50%，即约为 $20\text{--}30\text{kg/m}^3$ 。在本发明中，酚醛泡沫相最好至少是聚苯乙烯泡沫的两倍，在表述时，此比例是指这两相的实际密度。较低密度的酚醛泡沫材料提供较低成本的优点，但机械性能较差。对于一般用途的绝缘板，密度在 $25\text{--}50\text{kg/m}^3$ 的泡沫材料通常可提供足够的强度，但即便更低的密度也是可以使用的。对于需要最大耐燃性和/或结构强度的应用，较高的密度是优选的，例如 $50\text{--}200\text{kg/m}^3$ 或更高。

聚苯乙烯聚合相和酚醛/呋喃聚合相的相对重量比例对于本发明是重要的。在本说明书中，相对比例是根据液态的可发泡的组合物的组成计算的。在进行这些计算时，酚醛/呋喃相包括所有的添加剂，如催化剂、填料、水、表面活性剂和阻燃剂，仅将聚苯乙烯珠排除在外。应该知道，复合泡沫材料中聚苯乙烯聚合相和酚醛/呋喃聚合相的实际相对重量比例与按上述方法计算出的相对重量比例可略有差异。这些差异是由于挥发性成分的损失造成的。然而，为方便起见，上述方法是可以使用。

本发明不同于其它刚性泡沫材料如酚醛、聚氨酯和发泡聚苯乙烯(EPS)的一个特点是这种预发泡(pre-rise)的泡沫材料混物保留其形状“记忆”的能力，以便制造出和预发泡的可发泡的混合物有大致相同形状的最终完全发泡的产品。“相同形状”是指最终发泡的泡沫材料长：宽：高的比例和预发泡混合物大致相同。这种对预发泡形状的“记忆”的最大好处在于这种泡沫材料的制造将非常简单，因此可降低设备成本。例如，用作包装的硬纸板盒子可作为临时模具以制造工业规模的模块。这时，盒子的四个垂直角应该被切开，以能使所有的垂直面的外折成水平状，放在地面上。盒子的四个面应该保持垂直的位置(即形成一个盒子)，只是其长度足以使可发泡的混合物被倒进盒子并可开始发泡或膨胀。

在发泡开始后，盒子的四个垂直面可向外折成水平状，以使泡沫材料在所有三个尺寸上膨胀同时保持大致初始的形状，即长：宽：高的比例。使用这种可拆或活动的盒子或模具是使用临时模具的一个例子。临时模具的其它例子还有由脆的或可融化的壁形成的盘子。在可发泡的组合物开始放热后，就可达到壁融化、软化或断裂的温度或压力，这样正在膨胀的可发泡的组合物就不会受到临时模具壁的限制。当正在膨胀的可发泡的组合物不再受到壁限制时，就可认为壁已被除去。操作者可通过融化或破裂以及物理干预的方法将壁除去。也可通过可融化的保持用具将可拆的壁或活动的盒子的壁保持限定模具的形状。当可发泡的组合物放热并膨胀时它可达到预定的使保持用具破裂并使模具的壁向外倒塌的温度，这使得正在膨胀的块状物不受到限制。在连续生产线上使用临时模具，即仅在膨胀开始之前在空间上限制被催化的液态的可发泡的组合物的器件，也是有利的，如在制造连续模块时。这种情况下，例如可将从卷筒传送的纸机械折成槽形以制得临时模具，这种槽可限制适量的被催化的液态组合物，但仅足够长以供膨胀开始。

在上述方法的一个变化中，含有被催化的液态的可发泡的组合物的临时模具可被放置在第二或外模具中。这一外模具可以是一面敞开或全部闭合。我们发现

通过使用位于外模具内的临时模具，复合泡沫材料的最终表面更加均匀，复制性也更好，因此基本不需要修整。

值得注意的是，用这种方法，可使泡沫材料大部分膨胀而不会受到任何空间限制，由此可制得具有工业有用的尺寸的模块，即超过 1m^3 。这与其它塑料模块泡沫材料不同，它们需要至少在两个尺寸上（酚醛和聚氨酯泡沫材料）且通常是三个尺寸上（发泡聚苯乙烯泡沫材料 EPS）有空间限制。如果是 EPS，另外需要外部供给加压蒸汽，这增加了制造设备的复杂性和费用。

尽管上述简便的方法可用来制造本发明的泡沫材料模块，但也可在限制的空间内制造泡沫材料，只要所述模具足够坚固以承受正在膨胀的泡沫材料产生的压力。也可在连续的生产线上制造本发明的泡沫材料。本发明一个显著的优点是不需要外部热源或能源。奇怪的是，在制造这种复合泡沫材料时由一种聚合相的聚合反应产生的反应放热不仅可用来发泡这一相而且可发泡其它的聚合相。这与前面讨论的现有技术不同，现有技术认可有必要将这些作用分开。现有技术通常使用发泡的聚苯乙烯珠并取决于所使用的外部热量。下面将参考以下实施例的较佳实施例方式进一步描述本发明。

实施例 1

用以下配方制备可发泡的混合物，其中含有作为成核剂的珍珠岩以帮助酚醛树脂的发泡：

20	酚醛树脂，IL1737 级，Huntsman	1000g
	聚苯乙烯珠，Spacel 4940 级，Huntsman	200g
	糠醇	100g
	Teric C12(表面活性剂) Huntsman	40g
	珍珠岩	10g
	75%苯磺酸	} 预混物 140g
	85%磷酸	
		60g

25 在 10 升的桶中，将除酸混合物以外的所有上述成分一起混合并加热到 30°C 。然后加入酸催化剂混合物并将所有的混合物剧烈搅拌 30 秒钟。在不到 1 分钟内，液体混合物迅速开始膨胀，混合物的温度达到 100°C 。在短时间内产生了泡沫塑性体，其体积大约为 9 升。在同一天从该泡沫材料上切下一块样品，称重并测量，发现其密度为 $151\text{kg}/\text{m}^3$ 。在所有切割表面发泡的聚苯乙烯珠都是清晰可见的，其直径大多在 1-2mm。估算的平均尺寸为 1.5mm，相应的体积为 1.8mm^3 。而未发泡的

30

聚苯乙烯珠的平均体积仅为约 0.05mm^3 ，平均膨胀了原始体积的 36 倍。因此，按未发泡的聚苯乙烯珠的比密度为 1000kg/m^3 ，计算出发泡的聚苯乙烯珠的平均比密度为 28kg/m^3 。由于混合物中聚苯乙烯的重量百分比为 $200\text{g}:1550\text{g}=13\%$ ，由此可知混合物中聚苯乙烯的重量分量为 151kg/m^3 的 $13\%=20\text{kg}$ 。酚醛/呋喃聚合相的重量百分比计算为 87%。由于已经算得发泡聚苯乙烯珠的平均比密度为 28kg/m^3 ，则每

立方厘米重 20kg 将代表 $20:28\text{m}^3=0.71\text{m}^3$ 的体积，即体积分数为 71%。

切开的泡沫材料表面不像现有技术的酚醛泡沫材料那样是易碎的，且在遇到火时该泡沫材料不像聚苯乙烯泡沫材料会融化和燃烧。

10 实施例 2

本实施例阐述了较高的聚苯乙烯含量的作用。可发泡的混合物是用以下配方制备的：

	酚醛树脂 IL1737 级, Huntsman	1000g
	聚苯乙烯珠, Spacel 4940 级, Huntsman	400g
15	糠醇	100g
	Teric C12(表面活性剂) Huntsman	40g
	珍珠岩	10g
	75%苯磺酸	} 预混物 140g
	85%磷酸	
		60g

在 10 升的桶中，将除酸混合物以外的所有上述成分一起混合并加热到 30°C 。然后加入酸催化混合物剂并将所有的混合物剧烈搅拌 30 秒钟。在不到 1 分钟内，

液体混合物迅速开始膨胀，混合物的温度达到 100°C 。在短时间内产生了泡沫塑性体，其体积大约为 14 升。在同一天从该泡沫材料上切下一块样品，称重并测量，发现其密度为 98kg/m^3 。在所有切割表面可清楚看见许多发泡的聚苯乙烯珠，其直径大多在 1-2mm 内，估算的平均尺寸为 1.5mm。

计算出混合物中聚苯乙烯的重量百分比为 23%，体积百分比为 81%。酚醛/呋喃聚合物的重量百分比计算为 77%。

切开的泡沫材料表面不像现有技术的酚醛泡沫材料那样是易碎的，且在遇到火时该泡沫材料不像聚苯乙烯泡沫材料会融化和燃烧。

实施例 3

本实施例显示了较高含量的糠基醇的作用，这产生了膨胀程度更大从而密度

更低的泡沫材料。本实施例还阐述了呋喃树脂的使用。

	酚醛树脂, IL-1737 级, Huntsman	1000g
	聚苯乙烯珠, Spacel 4940 级, Huntsman	400g
	糠醇	150g
5	Teric C12(表面活性剂) Huntsman	40g
	珍珠岩	10g
	75%苯磺酸	} 预混物 140g
	85%磷酸	
		60g

在 10 升的桶中, 将树脂、聚苯乙烯珠、糠醇、Teric C12 和珍珠岩混合并将混合物加热到 30℃。然后加入酸催化剂混合物并将所有的混合物剧烈搅拌 30 秒钟。在不到 1 分钟内, 液体混合物迅速开始膨胀, 混合物的温度达到 103℃。在短
10 时间内产生了泡沫塑性体, 其体积大约为 20 升。

在同一天从该泡沫材料上切下一块样品, 称重并测量, 发现其密度为 74kg/m³。四周后再次称重此样品, 显示重量损失了 10%, 这相当于 67kg/m³ 的成熟(mature)密度。很可能重量损失主要是由过量的水分造成的, 也可能是聚苯乙烯珠内的戊烷发泡剂造成的。在所有切割表面发泡聚苯乙烯珠都是清晰可见的, 其直径大多
15 在 1.0-2.5mm, 估算出的平均尺寸为 1.5mm, 相应的体积为 1.8m³。而未发泡的聚苯乙烯珠的平均体积仅为约 0.05mm³, 平均膨胀了原始体积的 36 倍。因此, 按未发泡的聚苯乙烯珠的比密度为 1000kg/m³ 计算出, 发泡的聚苯乙烯珠的平均比密度为 28kg/m³。由于混合物中聚苯乙烯的重量百分比为 400g:1800g=22%, 由此可知混合物中聚苯乙烯的重量分量为 74kg/m³ 的 22%。由于已经算得发泡聚苯乙烯珠的平均比密度为 28kg/m³, 则重 16kg 将代表 16:28=0.57m³ 的体积, 即体积分数为 57%。
20

因此, 同时以重量比和体积比表示, 复合泡沫材料可被描述为含有相当于 22%重量但 57%体积的聚苯乙烯泡沫材料相和相当于 78%重量但只有 43%体积的酚醛/呋喃泡沫材料相。算得酚醛/呋喃泡沫材料成分的比密度为 $0.78 \times 74 / 0.43 \text{kg/m}^3 = 134 \text{kg/m}^3$ (老化损失挥发性物质之前)。因此, 在这种情况下, 我们发现酚醛/呋喃
25 泡沫材料成分的密度比聚苯乙烯泡沫材料密度高 $134 / 28 = 4.8$ 倍。

切开的泡沫材料表面不像现有技术的酚醛泡沫材料那样是易碎的, 且在遇到火时该泡沫材料不像聚苯乙烯泡沫材料会融化和燃烧。但奇怪的是, 约有四分之三体积的复合泡沫材料是由聚苯乙烯泡沫材料构成的, 而聚苯乙烯泡沫材料本身在遇到火时立即会融化然后燃烧。

实施例 4

本实施例显示可在不存在表面活性剂下发泡酚醛树脂。

酚醛树脂 Cascophen PA 2027, Borden	1000g	
Spacel 4940, Huntsman	600g	
75%苯磺酸	} 预混物	180g
85%磷酸		60g

- 5 在 10 升的桶中，将树脂和聚苯乙烯珠混合并加热到 30℃。然后加入酸催化
剂混合物并将所有的混合物剧烈搅拌 30 秒钟。在不到 1 分钟内，液体混合物迅速
开始膨胀，混合物的温度达到 102℃。在短时间内产生了泡沫塑性体，其体积大约
为 22 升。从该泡沫材料上切下一块样品，称重并测量，发现其密度为 61kg/m³。
四周后再次称重此样品，显示重量损失了 10%，这相当于 55kg/m³ 的成熟密度。很
10 可能重量损失主要是由过量的水分造成的，也可能是聚苯乙烯珠内的戊烷发泡剂
造成的。

- 在所有切割表面发泡聚苯乙烯珠都是清晰可见的，其直径大多在 1.0-2.5mm，
估算出的平均尺寸为 1.5mm，相应的体积为 1.8mm³。而未发泡的聚苯乙烯珠的平均
体积仅为约 0.05mm³，平均膨胀了原始体积的 36 倍。因此，按未发泡的聚苯乙烯
15 珠的比密度为 1000kg/m³，计算出发泡的聚苯乙烯珠的平均比密度为 28kg/m³。由
于混合物中聚苯乙烯的重量百分比为 600g:1740g=34%，由此可知混合物中聚苯
乙烯的重量分量为 61kg/m³ 的 34%=21kg/m³。由于已经算得发泡聚苯乙烯珠的平均比
密度为 28kg/m³，则重 21kg 将代表 21:28=0.75m³ 的体积，即体积分数为 75%。

- 因此，同时以重量比和体积比表示，复合泡沫材料可被描述为含有相当于 34%
20 重量但 75%体积的聚苯乙烯泡沫材料相和相当于 66%重量但只有 25%体积的酚醛/
呋喃泡沫材料相。算得酚醛/呋喃泡沫材料成分的比密度为 0.66*61/0.25kg/m³=
161kg/m³ (老化损失挥发性物质之前)。因此，在这种情况下，我们发现酚醛/呋喃
泡沫材料成分的密度比聚苯乙烯泡沫材料密度高 161/28=5.8 倍。

- 切开的泡沫材料表面不像现有技术的酚醛泡沫材料那样是易碎的，且在遇到
25 火时该泡沫材料不像聚苯乙烯泡沫材料会融化和燃烧。但奇怪的是，约有四分之
三体积的复合泡沫材料是由聚苯乙烯泡沫材料构成的，而聚苯乙烯泡沫材料本身
在遇到火时立即会融化然后燃烧。

实施例 5

- 30 本实施例显示本发明的方法可用来制造很低密度即小于 30kg/m³ 的复合泡沫

材料。

	酚醛树脂, IL1737 级, Huntsman	3,000g
	呋喃树脂, NBB101 级, Foseco	1,200g
	聚苯乙烯珠, Spacel 7740 级, Huntsman	3,900g
5	磷酸铵	600g
	50%硫酸, } 预混物	270g
	81%磷酸	270g
	50%过氧化氢	60g

- 在衬有塑料袋的 25 升桶中, 将酚醛树脂、呋喃树脂和聚苯乙烯珠一起混合并加热到 30℃。然后加入酸催化剂预混物并将所有的混合物剧烈搅拌 45 秒钟。然后将装有混合物的塑料袋从桶中取出, 使泡沫材料在没有很多限制的情况下膨胀。
- 10 膨胀在不到 5 分钟内基本上完成。2 小时后切下一块样品, 发现其密度为 25kg/m³。值得注意的是, 即便在这样低的密度下, 被切割的泡沫材料表面也不像现有技术的酚醛泡沫材料那样是易碎的, 且在遇到火时该泡沫材料不像聚苯乙烯泡沫材料会融化和燃烧。本实施例加入市售的呋喃树脂、阻燃剂和过氧化物, 后者是增加本发明过程产生的放热的添加剂的例子。

15

实施例 6

本实施例阐述了本发明的泡沫材料“记忆”其预发泡形状的能力。

	酚醛树脂, IL1737 级, Huntsman	30,000g
	呋喃树脂, NBB101 级, Foseco	6,000g
20	聚苯乙烯珠, Spacel 4940 级, Huntsman	15,000g
	磷酸铵	2,700g
	50%硫酸, } 预混物	2,700g
	81%磷酸	2,700g

- 在 100 升的圆筒中加入酚醛树脂、呋喃树脂、磷酸铵和聚苯乙烯珠, 混合并加热到 27℃。然后加入酸催化剂预混物并将所有的混合物剧烈搅拌 40 秒钟, 然后倒进尺寸为 600×600×300mm(长×宽×高)的硬纸板盒子中。用塑料片衬盒子, 剪
- 25 开所有四个垂直角, 以能使侧面的外折成水平位置, 即放在地上。使盒子的四个侧面保持垂直位置(以形成盒子)直到开始膨胀, 这发生在不到不到 1 分钟内。然后使盒子侧面处于未支承状态, 盒子迅速被正在膨胀的泡沫材料推到水平位置。

值得注意的是，未支承的泡沫材料在所有方向上都保持膨胀，大致保持其预发泡的形状，直到形成完全发泡的尺寸为 $1.2 \times 1.2 \times 0.6\text{m}$ 的模块，该模块有几乎垂直的侧面。切下一块泡沫材料样品并发现其密度为 42kg/m^3 。

由于此领域的熟练技术人员可很容易地在本发明的精神和范围内做出修改，

5 应该理解本发明不限于上述举例描述的具体实施方式。