

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 13/02

C08J 9/00

//(C08K13/02,5:00,
3:04)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03805023.4

[43] 公开日 2005年7月13日

[11] 公开号 CN 1639249A

[22] 申请日 2003.1.13 [21] 申请号 03805023.4

[30] 优先权

[32] 2002.3.1 [33] US [31] 60/360,782

[86] 国际申请 PCT/US2003/000953 2003.1.13

[87] 国际公布 WO2003/074603 英 2003.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.1

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 C·德拉布鲁耶 L·T·源

J·F·肯尼格 M·埃克曼

W·G·施托比 C·P·帕克

A·M·查特吉

[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2页 说明书25页

[54] 发明名称 具有增强的热老化性能的尺寸稳定的
丙烯聚合物泡沫

[57] 摘要

一种丙稀聚合物泡沫，其同时含有：一种溴化合物，特别是芳香溴化合物，以作为阻燃添加剂，和一种红外辐射阻隔或弱化化合物，如碳黑或石墨，并且由于在酚基抗氧化剂之外又加入某种稳定添加剂而使其随时间变化具有提高的抗热降解能力。所述泡沫用于热绝缘应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种丙烯聚合物泡沫，其包含：
- 5 a. 具有丙烯部分含量为以组合物重量计至少 50 wt%的聚合物树脂组合物；
- b. 一定量红外辐射阻隔材料，其足以提供至少 0.0005 瓦特每米-开尔文的导热率，且该导热率小于仅包括 a.c.d.和 e 的丙烯聚合物泡沫的导热率，所述红外辐射阻隔材料选自碳黑、活化碳黑、石墨及其混合物；
- 10 c. 至少一种溴化合物，溴化合物的存在量为足以为泡沫提供 DIN 4102 燃烧级别 B2；
- d. 酚基抗氧化剂；和
- e.至少一种稳定添加剂，其选自受阻胺光稳定剂、N-烷氧基胺稳定剂、N-羟基胺稳定剂和硫化促进剂，稳定添加剂基本上不与溴化合物
- 15 反应，其存在量为足以为泡沫提供在 150℃的耐热老化性，其同时具有（1）保持至少 25 天和（2）比仅包括 a、b、c 和 d 的泡沫的耐热老化性长 3 天。
2. 根据权利要求 1 所述的泡沫，其中所述泡沫进一步包含一定量的 f，
- 20 f.为填料表面去活性剂，其量足以抵消 b 所带来的潜在不利影响，该填料表面去活性剂是环氧树脂或环氧化合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫，其中所述溴化合物是芳香溴化合物，其选自：十溴二苯基乙烷、四溴邻苯二甲酸酯的二-2-乙基己基酯、
- 25 八溴二苯基氧化物、双（三溴苯氧基）乙烷、三（三溴新戊基）磷酸酯、溴化三甲基苯基茛满、和溴化环氧树脂，溴化合物的存在量为以聚合物树脂组合物重量计足以提供至少 0.2 重量百分比的溴含量。
3. 根据权利要求 1 所述的泡沫，其中所述泡沫密度小于 24 千克每立方
- 30 米。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述泡沫的泡孔大小在 0.1mm 到 1.5mm 范围内。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述泡沫形式为具有结合线束结构的板, 所述板的厚度范围从 10 mm 至 100 mm.
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述红外线辐射阻隔材料是低结构炭黑, 其选自热裂法炭黑、炉黑、乙炔炭黑和槽法碳黑, 该炭黑的平均粒度在 10 nm 到 400 nm 范围内, 其存在量为至少 2 wt%, 以聚合物树脂组合物重量计。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述泡沫热传导率不超过 0.045 瓦每米-开尔文。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述红外线辐射阻隔材料是石墨, 该石墨的平均颗粒直径为从 1 到 200 微米, 其存在量范围为 0.1 到 10 wt%, 以聚合物树脂组合物重量计。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 其中所述酚基抗氧化剂的存在量为至少 0.3 wt%, 以聚合物树脂组合物重量计。
10. 一种绝热结构, 其适合用于在木框构造中用于壁间绝缘、椽或天花板托梁之间的绝缘、或作为在绝缘的混凝土壁板或砖的内部孔洞和混凝土阻隔墙或倾注的混凝土壁中作为绝缘组分, 该结构包括权利要求 1 或 2 所述的泡沫。
11. 一种绝热结合物, 该结合物包括权利要求 1 或 2 所述的泡沫, 以及选自如下的建筑物或结构之间的空隙: 相连建筑壁之间的空隙、相连椽之间的空隙、相连天花板托梁之间的空隙、绝缘混凝土壁板内板和外板部分间的空隙、砖的内部孔洞和混凝土阻隔墙或倾注的混凝土内部孔洞之间的空隙。

具有增强的热老化性能的尺寸稳定的丙烯聚合物泡沫

5 相关参考

本申请要求 2002 年 3 月 1 日提交的美国临时申请 No.60/360,782 的权益。

背景技术

10 本发明总的来说涉及适于绝热应用的丙烯聚合物泡沫。具体而言，本发明涉及包含卤素阻燃添加剂和红外辐射阻隔添加剂的那些泡沫。更具体而言，涉及在使用温度下对聚合物降解或分解具有提高的稳定性的丙烯聚合物泡沫，优选在等于或高于环境温度，提高的稳定性优选足以满足由这些泡沫制备的制品的使用要求，以及这些泡沫的应用。

15 泡沫寿命或提高的泡沫长期稳定性，可以通过在提高的温度下测试来模拟（如 60 摄氏度（°C）或更高（直到 150°C））。该测试表示泡沫在较短时间内还应该显示出增强的稳定性以抵抗聚合物在高使用温度下的分解或降解（如一直到，但不包括在聚合物组合物中具有最低熔融点的聚合物的熔融温度）。还更具体地它涉及新型的稳定剂包覆物，相

20 对于没有这类稳定剂包覆的相对应的泡沫而言，它能提供提高的稳定性。

合成的聚合物泡沫在建筑材料、汽车和消费品中作为例如绝缘材料使用。增加的需求是改进用于这些产品的材料的阻燃性能，以使它们更慢地被点燃并阻止火焰蔓延。改进热塑性聚合物阻燃性能的一条

25 途径是使用阻燃添加剂，如卤代有机化合物。然而在泡沫聚合组合物中加入阻燃剂伴随有许多问题，如难以获得均匀的热塑性聚合物共混物或有阻燃添加剂的基体树脂，并且成泡困难。因此需要更有效的阻燃体系用于热塑性聚合物组合物，并优选不损害泡沫性能的体系。

聚（ α -烯烃）树脂，如丙烯聚合物树脂，由于其 α -甲基侧基的诱导效应使叔氢易于分离，它特别容易链断裂。T.J. Henman, 的综述“聚

30

丙烯的熔融稳定”，Dev. Poly. Stab., Vol. 1 (1979), pages 39-99, 和 M. Iring 等, “聚乙烯和聚丙烯的热氧化: 氧化过程中化学结构与反应条件的影响”, Prog. Polymer Science, Volume 15(2), pages 217-262 (1990) 描述了关于聚丙烯和其它聚(α-烯烃)的热和氧化基础的链断裂化学。

5 T. Schmutz 在“‘HATS’: 聚烯烃的长期热稳定性展望”, Petroleum and Coal, Volume 37, Number 3, pages 44-49 中, 研究了受阻胺类稳定剂 (如 TINUVINTM 622, CHIMASSORBTM 944 和 CHIMASORBTM 119)作为受阻胺类热稳定剂 (HATS)和在需要阻挡由于曝露于紫外光 (UV) 下引起的降解时需要的受阻胺类光稳定剂 (HALS)。

10 F. Gugumus 在“聚烯烃稳定性进展”, Polymer Degradation and Stability, Volume 24, pages 289-301 (1989)中, 综述了加工、长期热老化以及 UV 稳定性中的聚烯烃稳定作用。象 Schmutz 一样, Gugumus 没有公开聚烯烃泡沫稳定作用。

由包含阻燃添加剂的丙烯聚合物组合物制备的成型制品, 如带和
15 模塑制品是已知的。需要改进相对于紫外光线 (UV) 曝露的耐久的制品, 典型地包括碳黑以改进抗 UV-光线诱导降解的性能。当颜色不是影响制品销售的因素时碳黑是特别好的添加剂。一种这类碳黑是炉法碳黑, 其颗粒大小小于 60 纳米 (nm), 在常规添加范围, 以丙烯聚合物重量计为从 0.5 到 2wt%。

20 Shannon K. Handegan, 在“二(2,4 二特丁基季戊四醇二磷酸酯)在增强聚丙烯中的效果”, Polyolefins VIII, International Conference, (1993), pages 400-413, 中记载添加填料材料如滑石到聚丙烯中通常会降低它的热稳定性。

某些包含饱和碳-溴键的并且氢键合到相邻 β 碳位置的阻燃添加剂
25 (如六溴环十二烷 (HBCD), 四溴双酚 A 的双(二溴丙基)醚)及其它描述于美国专利 (US-A-) 5,171,757 第 5 栏 14-33 行, 其描述内容在此引入作为参考 (全称为“脂肪溴化合物”), 可产生具有可接受的火反应测试的结果的丙烯聚合物泡沫 (如 Deutsche Industrienorm (DIN) 的 B2 级) 测试 4102。这些阻燃添加剂在丙烯聚合物加工温度可能不
30 稳定 (如 200°C 到 270°C)。此不稳定性可导致丙烯聚合物的降解并减少它的熔体强度。聚合物熔体强度的减少会在膨胀时影响泡孔整体性,

特别是当制备软质、低密度（小于（<）1.5 磅每立方英尺（pcf）或 24 千克每立方米（kg/m³）丙烯聚合物泡沫。此外，脂肪族溴化合物被认为是容易被自由基产生的称为 FR 增效剂的化合物所攻击。见例如 J. Eichorn, J. Applied 聚. Sci., Vol 8, P.2497-524, 1964 and US-A-3,420,786。

- 5 这些在丙烯聚合物氧化降解过程中产生的自由基种非常相似并且理论上也会引起脂肪族溴化合物的降解。

加入热稳定剂以改进包含脂肪族溴化合物作为阻燃剂的丙烯聚合物泡沫的稳定性，虽然看上去能引起人们的注意，但是还面临其它的挑战。例如，某些热稳定剂（如 HALS）可由于促进脱氢卤化反应而减少这类阻燃添加剂的热稳定性。

10 一些含溴阻燃剂在防火测试中提供可接受的性能，并且甚至在高于 250°C 的加工温度下不降解丙烯聚合物树脂。这些卤化的阻燃剂典型地具有键合到不饱和或芳族碳的溴且被称为“芳香溴化合物”。如果能够比较不易受脱氢卤化反应的影响，那么芳香溴化合物会比脂族溴化合物具有更好的热稳定性。

15 虽然芳香溴化合物在丙烯聚合物树脂的加工温度下用作阻燃添加剂时提供可接受的热稳定性，但仍然还是有问题。一些芳香溴化合物被认为是影响丙烯聚合物泡沫的产生。一种表明有影响的是相对于没有芳香溴化合物同样安全的丙烯聚合物泡沫增加的泡核作用。泡核作用接着导致泡孔尺寸相对于没有芳香溴化合物的泡沫减少。泡孔尺寸的减少使得难以获得大的泡沫截面。

20 某些芳香溴化合物和脂族溴化合物的结构表明了加速丙烯聚合物泡沫老化性能的潜在不利影响。这包括易于氧化和/或易于渗出聚烯烃树脂的结构，通常称为“起霜”。起霜是某些溴化阻燃剂当含量提高以在更严格的“对火反应”测试中获得更好结果的时候出现的问题。认为渗出阻燃剂可将制品中热稳定剂转移到制品表面，从而减少稳定剂保护聚合物不被降解的能力。

25 当制备丙烯聚合物泡沫时，加入红外辐射吸收剂或阻隔化合物，如碳黑，添加量为大于（>）0.5wt%，以丙烯聚合物重量计，变得更加复杂。复杂性产生于这类化合物与其他可发泡组合物组分的相互作用，特别是抗氧化剂和阻燃添加剂。这些相互作用可能导致一个或多个泡

孔尺寸的减少、阻燃性能的减少和热老化耐久的减少，均由相对于没有红外辐射阻挡化合物的相同泡沫确定。

需要的是如果可以结合红外辐射吸收剂、阻燃剂和泡沫加工中促进热稳定的稳定剂、影响需要的泡沫特性，并获得具有令人满意的
5 阻燃和热老化耐久的丙烯聚合物泡沫。

发明简述

本发明的一方面是丙烯聚合物泡沫，其包括：a. 具有丙烯部分含量为以组合物重量计至少 50 wt%的聚合物树脂组合物；b. 一定量红外
10 辐射阻隔材料，其足以提供导热率至少 0.0005 瓦特每米-开尔文小于仅包括 a.c.d.和 e 的丙烯聚合物泡沫的导热率；c. 至少一种溴化合物，优选芳香溴化合物，溴化合物的存在量为足以提供 DIN 4102 燃烧级别 B2；d. 酚基抗氧化剂；和 e.至少一种稳定添加剂，其选自受阻胺光稳定剂、N-烷氧基胺稳定剂、N-羟基胺稳定剂和硫化促进剂，稳定添加
15 剂基本上不与芳香溴化合物反应，其存在量为足以为泡沫提供在 150 °C（摄氏度）的耐热老化性，其同时具有（1）持续至少 25 天，优选至少 27 天并更优选至少 30 天和（2）与仅包括 a、b、c 和 d 的泡沫的耐热老化性相比，长 3（三）天，优选至少 4 天，更优选至少 5 天还更优选至少 6 天。该泡沫可进一步包括亚磷酸酯化合物。该泡沫可进一步
20 包括填料表面去活化剂（FSD）如环氧树脂。

该泡沫可用于热绝缘应用如在木框结构中壁间的绝缘、椽或天花板托梁之间的绝缘，或作为在绝缘的混凝土壁板或砖的内部孔洞和混凝土阻隔墙或倾注的混凝土壁中作为绝缘组分。泡沫的其它用途是丙烯聚合物目前使用的其它用途。技术人员了解这泡沫的其它用途。

25

优选实施方案的描述

“泡沫寿命”指泡沫行使其功能期间的时间或产品寿命。

“泡沫寿命的改进”指在 150°C 相对于密度范围从 14.5kg/m³ 到 19.5 kg/m³ (0.9-1.2pcf) 的对照聚丙烯泡沫而获得重量损失超过 (>) 2%所需的时间。对照泡沫含有 0.1 wt%的伯酚稳定剂 (IRGANOXTM 1010)、
30 0.1 wt% 的亚磷酸酯基稳定剂 (IRGAFOSTM 168 or ULRANOXTM 626)

和 7 wt%颗粒大小为 280-300nm 的热裂碳黑和 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 表面积为 10-20 平方米每克(m²/g) 每 ASTM D4820。重量百分数均基于泡沫重量。

在本申请中涉及范围时，除非另有说明，范围包括端点。

5 聚合物树脂组合物优选是包括聚丙烯 (PP) 均聚物的丙烯聚合物树脂组合物、丙烯共聚物、PP 均聚物与一种或多种丙烯共聚物的共混物或一种或多种丙烯共聚物的共混物。其他合适的丙烯聚合物包括 (a) 丙烯和选自以下材料的无规和嵌段共聚物：乙烯、含有 4 到 10 个碳原子 (C₄₋₁₀) 的 1 烯炔 (α 烯炔) 和 C₄₋₁₀ 二烯，和 (b) 丙烯和两种选自
10 乙烯和 C₄₋₁₀ α -烯炔的单体的无规四元共聚物。C₄₋₁₀ α -烯炔可以是线型或支化的，但是优选线型。合适的丙烯聚合物材料的熔体流动速率或 MFR (ASTM D-1238, 条件 230°C/2.16 千克 (kg)) 为 0.01-100 克每 10 分钟 (g/10min), 优选 0.05-50g/10min, 更优选 0.1-20 g/10min, 还更优选 0.1-3g/10min。US-A-5,527,573 在第 3 栏 27-52 行公开了合适的
15 丙烯聚合物材料，其描述内容在此引入作为参考。

如果需要，PP 和丙烯共聚物树脂可以通过本领域已知的支化方法成为高熔体强度的树脂，方法包括用高能电子束辐射 (US-A-4,916,198)，用叠氮双官能硅烷偶联 (US-A-4,714,716) 和与过氧化物在多乙烯基官能单体存在下反应。这些描述内容在此引入作为
20 参考以扩大法律许可范围。但是使用更廉价的树脂或添加剂带来令人满意的结果。

特别有用的丙烯共聚物是丙烯与一种或多种非丙烯烯炔的共聚物。丙烯共聚物包括丙烯与选自乙烯、C₄₋₁₀ α -烯炔和 C₄₋₁₀ 二烯的无规、嵌段和接枝共聚物。丙烯共聚物还包括丙烯与选自乙烯和 C₄₋₈ α -烯炔
25 的 α -烯炔的无规四元共聚物。在同时具有具有乙烯和 C₄₋₈ α -烯炔的四元共聚物中，乙烯含量优选为 45 wt%或更少 (\leq)，以四元共聚物重量计。C₄₋₁₀1-烯炔包括线型和支化 C₄₋₁₀ α -烯炔如：1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3,4-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、3-甲基-1-己烯等。C₄₋₁₀ 二烯的例子包括 1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、异戊二烯、1,
30 5-己二烯、2,3-二甲基-1,3-己二烯等。

聚合物树脂组合物可进一步包括一种或多种非丙烯聚合物。不考

虑组合物，聚合物树脂组合物优选包括大于 (>) 50，更优选 >60 甚至更优选至少 (\geq) 70 wt% 的丙烯单体单元。

合适的非丙烯聚合物包括，但不限于，高、中、低和线型低密度聚乙烯、聚丁烯-1、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物、乙烯/乙酸酯共聚物和离子交换聚合物。

本发明的泡沫优选包括一种或多种芳香溴 (Ar-Br) 化合物。Ar-Br 化合物用作阻燃添加剂。合适的 Ar-Br 化合物为本领域已知的，其包括但不限于：四溴双酚 A (TBBA)、十溴二苯基乙烷、溴化三甲基苯基茛满、六溴二苯基醚、八溴二苯基醚、十溴二苯基醚、十溴二苯基乙烷、1, 2-双(三溴苯氧基)乙烷、1, 2-双(五溴苯氧基)乙烷、乙烯 (N, N')-双四溴苯邻二甲酰亚胺、四溴邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酯的二-2-乙基己基酯 (TBP)、六溴苯、溴化茛满、溴化磷酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化双酚 A 和表氯醇的聚合物、及其混合物；或具有相同动力学的芳香卤化阻燃剂。合适的 Ar-Br 化合物的例子包括十溴二苯基乙烷 (DBDE) (如 SAYT 实施例 TM 8010, 购自 Albemarle Corporation), 和溴化三甲基苯基茛满 (BTPI) (如 FR-1808, 购自 Dead Sea Bromine Group、溴化环氧树脂, (BER) 如 DER 560 和 F-2016 或 F-2300, 分别购自 The Dow Chemical Company 和 Dead Sea Bromine Group, 和端基溴化环氧树脂 (ECBER) (如 F-3014 或 F-3516, 均购自 Dead Sea Bromine Group。Ar-Br 化合物比脂族溴化合物优选，因为后者在高于 200°C 加工温度下容易不稳定，特别是高于 250°C。Ar-Br 化合物的存在量为至少 0.2wt%，优选至少 0.35wt%，更优选至少 0.8wt%，优选一直到 12 wt%，更优选一直到 6wt%，以总聚合物重量计。

Ar-Br 化合物还包括基于溴取代的新戊基的化合物，因为它们缺少 β 氢并不易于脱氢卤化。后者化合物的例子包括三溴新戊基醇 (FR-513)、三(三溴新戊基)磷酸盐 (FR-370)，和二溴新戊基二醇 (FR-522)，全部购自 Dead Sea Bromine Group (DSBG)。

合适的脂族溴化 (Al-Br) 阻燃剂化合物包括而限于六溴环十二烷 (HBCD) (如 CD-75P, 可购自 Great Lakes Chemical Corp); 三 (2,

3-二溴丙基)磷酸酯;四溴环辛烷;五溴六代环己烷;1,2-二溴-4-(1,2-二溴乙基)环己烷;六溴-2-丁烯;1,1,1,3-四溴壬烷;四溴双酚A双(2,3-二溴-丙基醚)(如PE-68,可购自Great Lakes Chemical Corp);及其混合物。优选具有相似动力学的HBCD和酯族卤化阻燃剂。

5 Al-Br 化合物也可以稳定形式购得。稳定的 HBCD 的例子是 BRE5300, 可购自 Great Lakes Chemical Co。典型地, 将酸清除剂(如水滑石或沸石 A)和/或热稳定剂(如有机锡羧酸盐)混入 Al-Br 化合物以改进工艺的最终使用温度。这些稳定的 Al-Br 化合物被认为是适用于本发明的丙烯聚合物泡沫。

10 脂族氯化化合物不如相对应的溴化合物适用有两个原因。首先, 氯化化合物的用量必须比相对应的溴化物多。其次, 这类氯化化合物也倾向于比脂族溴化合物具有更低的热稳定性。

芳香氯化化合物也可以考虑被用作阻燃剂, 但是就象它们相对应的氯化化合物, 对应于芳香溴化合物它们需要更多的添加量。芳香氯化化合物的例子可见于 J. Lyons, “阻燃剂的化学和使用”, 1987, Robert E. Krieger Publishing Co., Chapter 3, Some Chemistry of Antimony, Boron, Chlorine, and 溴, 表 3:10, p.96-7 (1987)。

本发明的泡沫包括一种或多种选自如下的稳定添加剂: HALS、N-烷氧基胺稳定剂(NOR)、羟基胺稳定剂(NOH), 和硫化促进剂如硫醚。稳定添加剂的选择包括权衡各因素如最终使用温度和延长在紫外(UV)光下的曝露。HALS 和 NOR 化合物倾向于在低于 120°C 的老化温度下有效而通常含硫化合物和具体来说硫醚在 100°C 或更高的老化温度下有用。稳定添加剂的存在量足以为本发明的泡沫在 150°C 下提供耐热老化性, 其同时具有(1)持续至少 25 天, 优选至少 27 天更优选至少 30 天, 从测试开始直到泡沫的重量损失超过百分之二(2%)和(2)与没有稳定添加剂的相同安全泡沫的耐热老化性相比, 至少长 3 天, 优选至少长 4 天更优选至少长 5 天, 还更优选至少长 6 天。

适用于本发明的泡沫的示例性硫化促进剂或含硫化合物包括具有硫化合物或亚砷结构的那些以及推测的体系如锌巯基苯并噻唑, 所有这些由 T. J. Henman 在上述引用的“聚丙烯的熔融稳定性”中讨论。令

人满意的结果也来自适用巯基苯并咪唑化合物如 2-巯基甲苯基咪唑、2
巯基苯并咪唑、锌 2-巯基甲苯基咪唑、锌 2-巯基苯并咪唑，以及描述
于 US-A-6,197,852 的另外一些，该文献的记载内容在此引入作为参考，
尤其是描述于第 4 栏 10-31 行的那些。硫化促进剂优选为硫醚如
5 IRGANOXTM PS802 (双十八基 3, 3'-硫代二丙酸酯, Ciba Specialty
Chemicals Corp.)，高分子量、有机、含硫、羟基化合物如 SEENOXTM
412S (β -月桂基硫代丙酸酯, Crompton)，或含酚硫醚如 IRGANOXTM
103 5 (硫代二乙烯双 (3, 5-二-叔-丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯, Ciba
Specialty Chemicals Corp)。硫化促进剂特别优选用量范围从 0.05 到
10 2wt%，更优选从 0.1 到 0.7wt%，以聚合物树脂组合物重量计。

示例性 HALS 包括 CHIMASSORBTM 119，低聚的、空间受阻胺光
稳定剂化合物购自 Ciba Specialty Chemicals，CHIMASSORBTM 944，
低聚的、空间受阻胺光稳定剂化合物 (聚 {[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)
亚胺基]-1,3,5-三嗪-2, ,4-二基][2- (2,2,6,6-四甲基哌啶基 0 亚胺基) 六
15 亚甲基[4- (2,2,6,6-四甲基哌啶基) 亚胺基]]}，购自 Ciba Specialty
Chemicals，CYASORBTM UV-3529 空间受阻胺光稳定剂化合物 (1,6-
己烷二胺-N,N'-双 (2,2,6, ,6-四甲基-4-哌啶基)，具有吗啉-2,4,6-三氯
-1,3,5-三嗪的聚合物购自 Cytec Industries Inc.，以及 TINUVINTM 622，
低聚的、空间受阻胺光稳定剂化合物 (与 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶
20 乙醇的二甲基琥珀酸聚合物)。HALS 的特别优选用量范围为从 0.1 到
1wt%，更优选从 0.2 到 0.8wt%，以聚合物树脂组合物重量计。

一种示例性的 NOR 化合物是 FLAMEST.XA3TM 116，它是一种氮-
烷氧基胺，用于 UV 稳定剂和阻燃剂化合物 (从 Ciba Specialty
Chemicals Corp.购入)。一种示例性的 NOH 化合物是 IRGASTABTM FS
25 042，是一种高分子量的羟基胺，属于特定的氧化双 (氢化动物油脂)
的胺，用作加工稳定剂 (从 Ciba Specialty Chemicals Corp.购入)。NOR
化合物特别的首选用量范围为从 0.10 到 1 wt%，基于聚合物树脂组
合物的重量。

丙烯聚合物泡沫的热绝缘性能需要使用一种红外线辐射嵌段化合
30 物或材料，如炭黑。在本发明中，存在的红外线辐射阻隔化合物或材
料，相对于没有使用红外线辐射阻隔化合物而其余相同的泡沫而言，

至少能够使泡沫的导热性能降低 0.0005 瓦每米开尔文 (W/mK)的热传导。使用 ASTM D3575V 方法在 10°C 的平均温度下测量, 期望泡沫具有低于 (<) 0.045 W/mK 的导热性, 优选小于 0.040 W/mK, 更优选小于 0.035 W/mK。

5 红外线辐射阻隔化合物期望是含碳的物质, 如炭黑、活性炭黑或石墨。含碳的物质优选使用炭黑。示例性的炭黑包括热裂法炭黑、炉黑、乙炔炭黑、灯黑和槽法碳黑。期望的炭黑的含量最少 (\geq) 是 0.5wt%, 基于聚合物总重量。更好的绝热性能得自炭黑平均含量 \geq 2wt%, 其中更优选是从 5 到 10 wt%, 基于聚合物树脂组合物重量。炭
10 黑含量超过 (>) 25wt%后, 在用于产生适当泡沫的时候, 由于会给抗氧剂和被包含在泡沫中的阻燃剂带来不利影响, 因而不希望被用于隔热应用。期望炭黑为低结构(每份聚集的炭黑中较低的颗粒表面积和较少的颗粒数量, 通过 ASTM D2414 方法测量) 碳黑, 其粒度范围为从 10 到 500, 优选从 80 到 350nm, 且 pH 值范围为 6 到 9.5。一般认为这
15 类炭黑具有比较低的表面积, 与粒度小于该范围的碳黑相比, 其与泡沫中的其他化合物或添加剂的相互影响较小。合适的炭黑包括 SEVACARBTM MTL5, 和从 Columbian 化学公司购得的平均粒度为 300nm 的炭黑, 以及 AROSPERSETM 15, 其为具有 280 nm 的平均粒度的碳黑, 从 Engineering Carbon 公司购得。

20 石墨可以用于部份或完全取代炭黑。依据 PCT 专利申请 WO 2000/37546, 其指导根据法律许可的范围在此引入, 显示一种颗粒直径范围为 1 到 200 微米 (μm) 为膨胀颗粒形式的石墨颗粒可用于制造丙烯聚合物。德国专利(DE)19740472 介绍了石墨粒子的使用, 用量为 0.1 到 10wt%, 基于聚合物树脂组合物重量。这类粒度和数量的石墨可以用来
25 制造本发明的泡沫材料。

向聚烯烃组合物添加填料, 如滑石、碳酸钙和炭黑, 已经显示在长期的热和光稳定性上会有潜在的不利效果。对其原因的一个主要假设是: 在填料表面之上吸收了稳定剂可能会导致稳定剂效能的降低。Pena, et.al, 在“炭黑对稳定剂吸收的影响: 微热量测试研究”, J.Vinyl &
30 Add.Tech, Vol.6(2), June 2000, 第 62-68 页提到: 对炭黑而言, 表面的羰基官能团的存在“对添加剂, 如增塑剂或稳定剂, 能够产生物理或

化学影响。”可以通过增加存在于聚合物组合物中的稳定剂含量，至少部份地克服稳定剂有效性能的损失。然而，增加的含量，也会带来不期望的影响，如迁移到组合物产品表面而导致的起霜、会对聚合物树脂产生增塑作用以及降低聚合物树脂的熔体强度等。后两种效果会对制造稳定的低密度聚丙烯聚合物泡沫带来显著的不利影响。

抵消这种使用填料的潜在不利影响的一种方法是使用称为“填料表面去活性剂”或称为“FSD”的化合物，该化合物牺牲性地吸收至填料表面。Fay 和 Klingert 在“填充聚烯烃物理性能的改进”，Poly Olefins IX Conf. Proceeding, Feb. 1995, 第 181-92 页中指出，一种环氧树脂 (ARALDITE™ GT 7072 (Vantico 的商标)) 能够用于作为 FSD。另一种合适的环氧化合物是 DER 330 (The Dow Chemical Company)。

本发明期望的丙烯聚合物泡沫含有一定数量的 FSD，足以弥补添加在泡沫中红外线辐射阻隔材料带来的潜在不利影响。优选的添加量范围从 0.2wt% 到 2wt%，优选从 0.5wt%到 1 wt%，基于聚合物树脂组合物重量。FSD 添加到泡沫配方中的方法可以采用 a) 直接添加，b) 作为预先化合浓缩物的一部分，如炭黑浓缩物，或 c)作为本发明丙烯聚合物泡沫中红外线辐射阻隔材料或其他为泡沫配方一部分的填料的表面处理剂，从所述配方获得本发明的丙稀聚合物泡沫。

本发明的泡沫包括酚基抗氧化剂，如 IRGANOX™1010，一种一级酚抗氧剂 (季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯)，主要用于加工和长期热稳定性(Ciba Specialty Chemicals); IRGANOX™ 1035，一种一级酚类抗氧剂和热稳定剂化合物 (硫代二乙烷基二[3-(3,5 二叔丁基-4-羟苯基) 丙酸酯, Ciba Specialty Chemicals) , and IRGANOX™ 1024, 一种一级酚金属减活剂和抗氧剂化合物 (2',3-二[[3-[5 二叔丁基-4-羟苯基]丙酸酯]]- 丙酰肼，从 Ciba Specialty Chemicals 购得)。酚基抗氧剂的预期含量范围从大于 (>) 0 到 1，优选>0 到 0.8wt%，基于聚合物树脂组合物重量。含量超过 1wt%，可能不会增加泡沫的寿命。除去酚基抗氧剂难以达到预期的泡沫寿命。

本发明的泡沫也可能包含亚磷酸酯化合物，例如 ULTRANOX™ 626，一种有机亚磷酸酯抗氧剂 (二(2,4 二叔丁基苯基)-季戊四醇二亚磷酸酯, GE Specialty Chemicals), 和 IRGAFOS™ 168，一种水解稳定

的亚磷酸酯加工稳定剂 (三(2,4 二叔丁基)亚磷酸酯, Ciba SpecialW Chemicals)。亚磷酸酯化合物预期含量范围从>0 到 0.2 wt%, 基于聚合物树脂组合物重量。亚磷酸酯化合物的作用是作为加工稳定剂。在
5 没有亚磷酸酯化合物存在下, 当加工挤出温度大于 200°C时, 丙烯聚合物泡沫倾向于降解。当亚磷酸酯化合物含量超过 0.2wt%时, 随着温度提高, 并不会进一步提高泡沫的寿命。

本发明的泡沫可能包括成核化合物, 如硬脂酸钙、滑石或重碳酸钠与柠檬酸钠的混合物。如果使用成核化合物, 优选含量范围在
10 0.05-1.0wt%, 基于聚合物树脂组合物重量。成核化合物的存在能够帮助控制泡孔尺寸。而泡孔尺寸的控制则是一影响泡沫绝缘性能的因素。

本发明的泡沫的密度范围为 0.5-12 磅每立方英寸(pcf) (8 到 192 kg/m³)。优选范围为 0.5 到 2 pcf(10 到 32 kg/m³), 更优选 0.8 到 1.5 pcf(13 到 24 kg/m³)。

热塑性泡沫可以经由众所周知的技术和工艺流程的普通方法制备。这些技术包括间歇工艺以及挤出工艺, 而优选采用挤出工艺。泡沫
15 可以通过挤出工艺或间歇工艺成型为非交联泡沫珠粒。例如, 采用 WO 2000/15697 第 8 页第 20 行到第 12 页第 32 行所描述的这种技术和工艺流程的方法。WO 2000/15697 中的方法在法律许可的范围内被引入此处。

20 在传统的挤出泡沫成型过程中, 聚合物组分转化为聚合物熔体融化并且并与发泡剂混合, 如果需要, 其他添加剂, 如成核剂也一起进入聚合物内融化形成发泡凝胶化体。然后把发泡凝胶化体通过模头挤出到减压或低压环境中以促进泡沫形成所期望的形状。这种减压环境中的压力低于发泡凝胶化体在模子中的所预先拥有的压力。该较低压力可以高于空气压力或低于空气压力(真空), 但优选等于一大气压。
25

合适的结合泡沫线束材料的制备工艺预期使用传统的挤出工艺和设备, 例如在 US-A-3,573,152 和 US-A-4,824,720 所描述的那样。这些专利的指导在此均全部引入。

30 在制造本发明的结合泡沫线束产品时, 可以使发泡凝胶化体穿过多口的模子, 进入到较低压力的发泡环境中。模口应该被安排好, 以便于在泡沫成型过程中, 熔体挤出物相邻的料流之间的联系且表面互

相粘合，形成整体的泡沫结构。熔体挤出物料流从在模具中出来的时候应该采用线束或侧面的形式，并期望成泡、结合和粘合成一个整体结构。期望地，在制备、成型和使用泡沫的时候，把单独的线束或侧面结合成整体结构，以防止线束在遇到压力下出现分层。

- 5 在挤出发泡凝胶化体通过模具之前，典型应该使发泡凝胶化体被冷却，使之从促进融体混合的温度冷却到较低的、最适宜的发泡温度。凝胶体可以在挤出机或其他混合设备或分离式冷却器中被冷却。典型地，最适宜的发泡温度应该高于每种聚合物组分的玻璃化转变温度(T_g)，或者是它们在熔融温度 (T_m) 附近的能够充分结晶的温度。“附近”
- 10 是指等于、高于或低于，并与泡沫的稳定存在有很大关系。期望的温度范围从高于 $T_m 30^\circ\text{C}$ 到低于 $T_m 30^\circ\text{C}$ 。对于本发明泡沫而言，最适宜的发泡温度是使泡沫不发生破损的温度。

- 发泡剂可以采用例如挤出机、混合或共混器的方式来添加混入到聚合物中。发泡剂在与聚合物混合时使用足够高的压力，以防止熔
- 15 融的聚合物材料发生膨胀，并能够使发泡剂均匀分散。任选地，成核剂也可以在塑化或熔融之前加入到聚合物熔体或干混料中。

- 任何的传统发泡剂都可以用来制备本发明的泡沫产品。US-A-5,348,795在第3栏第15-61行给出的许多适当的发泡剂并在此处用于参考。US-A-5,527,573也在第4栏，第66行到第5栏，第20行给出了
- 20 许多的适当的发泡剂并在此处用于参考。引用的发泡剂 包括含有1-9个碳原子的脂肪族烃，尤其是丙烷、正丁烷、异丁烷和异戊烷，更优选异丁烷、异戊烷或异丁烷和异戊烷的混合物。异丁烷和异戊烷混合物中期望有异戊烷含量大约50wt%，基于混合重量。如果需要，二氧化碳 (CO_2)，包括液体的 CO_2 ，可能被当作唯一的发泡剂使用，但二氧
- 25 化碳 (CO_2)和一种或多种烃类的混合物的效果相当如果不是更好的话。

- 本发明的泡沫也可以使用缓冲挤出工艺和装置来制备，例如在US-A-4,323,528和US-A-5,817,705中显示的那样，这种方法在此处用于参考。这种装置，即通常所说的“挤出机-缓冲器系统”，允许进行分
- 30 段式操作，而不是连续式操作。该装置包括一个固定区域或缓冲器，其间发泡凝胶化体保持在预先排除发泡的状态。固定区域上装备进入

较低压力区域如大气的出口模具。模具有一个可能是开着的或关闭着的出口，优选采用在固定区域之外安装出口。出口的操作，除了用于发泡组物流出模具外，不能影响其他操作。打开这个出口，并实质上依赖于施加在凝胶体上的机械压力（例如机械锤）来迫使发泡凝胶化体经过模具进入到低压区域。机械压力应达到足够使发泡凝胶化体以足够快的速度离开模具以防止在模具内部的显著发泡，但也应该使该速度足够慢以使泡沫交叉或成型部分的不规则性减到最少或可能将其消除。同样地，除了间歇地操作之外，该工艺及其产品与连续的挤出程序中的情形相似。

10 如前所述，本发明的泡沫可以用在绝缘混凝土墙壁嵌板里面或在砖块和混凝土嵌段墙壁的一个内部或浇筑混凝土墙壁里面当作一个绝缘成份使用。一般认为通过与其他组分，例如选自受阻胺光稳定剂（HALS）、N-烷氧基胺稳定剂、或 N-羟基胺稳定剂的稳定化添加剂在泡沫内并用，能够克服未固化的混凝土或灰泥给仅采用酚类抗氧化剂的聚丙烯泡沫作为稳定体系带来的不利影响。当丙烯聚合物泡沫中不包含适当的稳定剂时，未固化的混凝土或灰泥会促进氧化反应，导致丙烯聚合物断链。未固化的混凝土具有碱性的 pH 值，被认为会有效地中和泡沫中存在的至少一部分酚抗氧化剂，该作用会降低酚抗氧化剂的使用效率，并使得氧化反应不受限制地持续下去。所述氧化反应会导致在测试过程中的聚合物泡沫寿命降低，而同样的丙烯聚合物泡沫在没有与未固化的混凝土或灰泥接触时就不出现这种情况。当前述的稳定化添加剂之一存在时，丙烯聚合物泡沫寿命就不会降低。更进一步认为，稳定化添加剂能够抵抗未固化混凝土或灰泥的中和作用，并使它们保持对丙烯聚合物的抗氧化的稳定作用。

25

下列各项例子用以举例说明，但是不以任何方式限定本发明。阿拉伯数字表示发明的实施例 (Ex) 而字母表示对比实施例(Comp Ex)。所有分数和百分比是以重量计，除非另有说明。此外，在表格中被显示的所有数量以被包含在各自组合物的聚合物的重量计，除非另有说明。

30

下表 1 列出用于实施例的具体材料，并一起列出每种材料的简要说明。

表 1: 添加剂

添加剂组分	添加剂描述
PPA1	伯酚抗氧剂 IRGANOX™ 1010, Ciba Specialty Chemicals
PPA2	伯酚抗氧剂 IRGANOX™ MD1024, Ciba Specialty Chemicals
PS1	亚磷酸酯稳定剂 ULTRNOX™ 815, GE Chemicals
TE1	硫醚（硫二丙酸的二烷基酯）IRGANOX™ 802, Ciba Specialty Chemicals
HALS1	受阻胺光稳定剂 CHIMASSORB™119, Ciba Specialty Chemicals
HALS2	受阻胺光稳定剂 TINUVIN™ 622, Ciba Specialty Chemicals
NOR1	NOR , FLAMESTAB™ 116, Ciba Specialty Chemicals
NOR2	HALS 中的 N-羟基胺 NOR, IRGASTABFS™ 210 Ciba Specialty Chemicals
FR1	溴化芳香族阻燃剂, SAYTEX™ 8010, Albermarle Corporation
FR2	溴化芳香族阻燃剂, HBCD, BRE5300, Great Lakes Chemical Corporation
FR3	溴化芳香族阻燃剂, PYRONIL™ 45 Lauryl Industries
FR4	溴化芳香族阻燃剂, FF 680 Great Lakes Chemical Corporation
FR5	溴化芳香族阻燃剂, PE-68 Great Lakes Chemical Corporation
FR6	溴化芳香族阻燃剂, FR1808 Dead Sea Bromine Corporation
FR7	溴化芳香族阻燃剂, FR-370 Dead Sea Bromine Corporation
FR8	溴化芳香族阻燃剂, DER 560 The Dow Chemical Corporation
FR9	溴化芳香族阻燃剂, BC58 Great Lakes Chemical Corporation
FR10	溴化芳香族阻燃剂, F3014, Dead Sea Bromine Corporation
CB1	炭黑 AROSPERSE™ 15, 平均粒径 280nm, Engineering Carbon Inc.
CB2	炭黑 SEVACARB™ 30, 平均粒径 300nm, Columbian Chemicals Company
CB3	炉黑 Cabot Corporation, PLASBAK™ 3037
CB4	石墨 FP165m Graphite Sales Inc.
FSD1	双酚 A 型环氧树脂 ARALDITE™ GT7072 当量=600-700(g/eq), Vantico
FSD2	双酚 A 型环氧树脂 DER 330, 当量=176-185(g/eq), The Dow Chemical Corporation

表 2 聚合物

聚合物组分	聚合物描述/来源
PP1	PP 均聚物(0.25g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 Basell Polyolefins 的 YD 50g
PP2	PP 均聚物(0.30g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 Basell Polyolefins 的 PRO-FAX™6823
PP3	高熔体强度 PP 均聚物(3g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 Basell Polyolefins 的 PRO-FAX™ PF814
PP4	抗冲击 PP 共聚物(0.4g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 The Dow Chemical Corporation 的 INSPIRE™ 112
PP5	PP 均聚物(0.7g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 Union Carbide 的 5D45
PP6	PP 均聚物(2.0g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 The Dow Chemical Corporation 的 H300
PP7	PP 均聚物(1.0g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)), 来源于 Basell Polyolefins 的 PLZ937
PE1	低密度聚乙烯(1.8g/10 min MFR(190°C, 2.16kg 重量)), 来源于 The Dow Chemical Corporation 的 PE6201
PE2	低密度聚乙烯(1.8g/10 min MFR(190°C, 2.16kg 重量)), 来源于 The Dow Chemical Corporation 的 PE400R
共混物 1	PP-2 和 PP-3 的 80/20(w/w)的混合物
共混物 2	PP-1 和 PP-8 的 78/28(w/w)的混合物
共混物 3	PP-1 和 PP-9 的 93/7(w/w)的混合物
共混物 4	PP-1 和 PP-6 的 80/20(w/w)的混合物
共混物 5	PP-1 和 PP-5 的 50/50(w/w)的混合物
共混物 6	PP-5 和 DH109 的 50/50(w/w)的混合物, DH109 为 PP 均聚物(0.25g/10 min MFR(230°C, 2.16kg 重量)) 来源于 The Dow Chemical Corporation

样品制备方法#1

使用 1.57 英寸(in),(40 mm)的同向双螺杆挤出机, 其具有在典型的
 5 加料、熔融、计量连续区域后设置的两个附加连续区用于混合和冷却, 以制备丙烯聚合物泡沫。在计量和混合区之间安置一个发泡剂注入口。在冷却区域后面, 附加分股的模具嵌段, 其中具有 35 个圆孔 (排列成 5 排, 每排 7 孔)。每孔直径 1.02mm(0.04 英寸)。各孔彼此分离按等边

三角形排列，孔间距 4.06 mm (0.16 英寸)，虽然本实施例使用这种圆形孔，但本领域技术人员也可以根据需要使用其它形状的孔。

把共混物 2 (上表 2)的树脂粒料以每小时 18kg(kg/hr)(40 磅每小时 (lb/hr))的速率添加到挤出机中，同时加入以下添加剂：伯酚抗氧剂、
5 亚磷酸酯稳定剂、硫醚、HALS、阻燃剂、炭黑以及成核剂。上表 1 描述了添加剂。下表 3 显示了添加剂的加入量和种类以及泡沫寿命的测试结果。保持挤出机处于下列设置温度：加料段 = 150℃；熔融段 =165-175℃；计量段=200-220℃；混合段=185-200℃。按每 100 重量份(pph)聚合物加入 18 重量份异丁烷发泡剂的均一速率将其注入混合
10 段中。

降低冷却段温度和模具嵌段温度至 155-160℃。在股线的模具嵌段中调整孔径以制造稳定的结合泡沫绞合结构而不发泡。这种结构，当其稳定的时候，会保持软的内核。

15 样品制备过程#2

重复过程#1，但一些设备和过程有所改变。把过程 1 中的 40mm 挤出机换用 2 英寸(51mm)的挤出机，从而使树脂的添加速率达到 45-60 kg/hr (99-132 lb/hr)。使挤出机处于下列设置温度：加料段= 160℃；熔融段=190℃；计量段=220℃；混合段=220-245℃。把发泡剂以 17 到
20 25 pph 而不是 18 pph 添加进去。把股线模具嵌段改变为 6 到 8 行，每行 11 到 22 孔。孔径为 0.80 或 1.15mm，每孔各自间距 3.6 或 6.3 mm。冷却段和模具嵌段温度，根据配方的不同，范围从 145 到 165℃。

泡沫测试

25 通过使用 ASTM Test E632-82 和 EN ISO 4577 的改进版本进行泡沫寿命的测试。测试时需要使用循环空气的烘箱，其装备有可调节的空气入口和可调节的排气装置，以及温度控制系统，其温度调节在操作范围从邻近 1℃延伸到 200℃。保持空气流动速度范围从 2.45 到 4.9 英尺每秒(ft/sec) (0.75 到 1.5 米每秒(m/s))。本领域技术人员应该认识到
30 气流动力学或烘箱环境的变化可能会带来不同的结果。使用电离空气枪以清洁表面并消除静电。使用电锯来切割并使用 Hobart 切肉机使来

自要测试的泡沫的六(6)个尺寸为 5 厘米 (cm) × 2.5 cm × 2.5 cm (2 英寸) 的测试样品最小的边缘光滑。

5 通过将测试样品于 70°C 曝露二十四 (24) 小时来处理样品, 以确保它们基本上没有发泡剂, 然后将试样放在排列有聚对苯二甲酸乙二酯膜的盘上, 使得试样分开至少 2.5 cm (1 in) 并且离烘箱壁至少 5 cm (2 in)。将烘箱加热到 150°C, 通过热电偶调节, 然后开始测试。

在需要的基底上, 从烘箱移动盘子, 使盘子及其内容物在约 20 分钟里稳定在室温条件, 并评估测试试样以观察氧化状况。通过眼睛观察测试试样的表面破坏、脱色、或尺寸变形确定测试试样的氧化状况。
10 使用电离空气枪(SIMCO Top Gun, 气压为 85 磅每平方英寸(psi)或 0.025 千克每平方米(kg/m²)) 以清洁试样表面, 来除去静电和带走降解的丙烯聚合物泡沫材料。把各个样品在分析天平(Mettler Model AT261) 上测出其重量。把样品放置在托盘中重新放入烘箱, 在烘相中旋转托盘和样品。泡沫样品密度的测试依据 ASTM D3575-93, Suffix W, 的方法 A
15 (采用线形方法决定样品泡沫体积 (从泡沫上裁取一个 10 厘米(cm)见方的样品)), 对样品进行称重并计算表观密度 (重量每单位体积) 并依据 ASTM D3576 测试泡沫泡孔尺寸。

20 当泡沫试样损失了至少 2% 的原始重量时, 认为该泡沫测试样品的寿命终止了。计算当泡沫从最初的测重 (在寿命测试之前) 开始后到样品破坏日期的时间流逝的天数作为样品的寿命测试时间。

对与未固化混凝土接触的泡沫改进的泡沫测试

25 向快速凝固的混凝土混合物 (QUIKRETE®, 购自 Quikrete Companies) 添加足够的水, 直至混凝土完全凝固。用泥刀把大约 1/2 英寸 (1.3 厘米 (cm)) 的潮湿混凝土涂在用样品制备过程#1 或制备过程#2 制备的泡沫样品的一侧。在使样品进行上述烘箱老化测试之前, 把得到的泡沫/混凝土样品在室温 (通常 25°C) 固化过夜(通常 14 小时)。当观察到泡沫样品上出现严重的降解时, 确认为泡沫失效。混凝土对寿命的影响通过对比混凝土一侧与非混凝土一侧的寿命性而确定。

30

对比实施例 A 到 H

用方法#1 制备对比实施例 A 到 C、方法#2 制备对比实施例 D 到 H 的样品，并对样品进行上述测试。对比实施例 A 到 H 均包含 0.8 wt% PPA1 和 0.2 wt% PS1。下表 3 概括了测试结果和附加的样品组合物数据。

5

表 3

ID	PP 类型	PE wt%	TE1 wt%	CB1 wt%	CB2 wt%	混合机 凝胶温 度 (°C)	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/m ³)	寿命 (天数, 150°C)
对比实 施例 A	共混 物 1	10	0	5	0	205	0.8	16.5	37
对比实 施例 B	共混 物 1	10	0	0	5	193	0.36	16.7	25
对比实 施例 C	共混 物 1	10	0.6	5	0	204	0.79	16.3	40
对比实 施例 D	共混 物 2	15	0	5	0	234	0.9	13.9	18
对比实 施例 E	共混 物 3	10	0.6	0	5	244	1.2	15.8	31
对比实 施例 F	PP1	15	0	0	5	240	1.3	15.7	23
对比实 施例 G	PP1	15	0.6	0	5	240	1.1	13.8	27
对比实 施例 H	PP1	15	1.0	0	5	240	1.2	16.1	28

表 3 的数据显示炭黑、硫化增效剂和加工温度对泡沫寿命的影响。对比实施例 D 和 F 也显示了由于炭黑种类的不同对寿命影响的带来的变化。对比实施例 C 和 D 显示了提高加工温度也会给泡沫寿命带来不利影响。把对比实施例 A 与 C 和对比实施例 F 与 G 分别进行比较，证明硫化增效剂会提高泡沫寿命。对比实施例 B 被确认为是一个坏的数据点，因为存在潜在的污染物，会影响到的寿命的测试。

15 对比实施例 I

重复对比实施例 C，但省略炭黑，并把加工温度从 204°C 提高到 215°C，以进行对比实施例 I。对比实施例 I 具有较小的泡孔尺寸(0.4 mm vs. 0.79 mm)，较低的密度 (14.6 kg/m³ vs. 16.2 kg/m³)，但寿命较

长(53天 vs. 40天)。把对比实施例 I 与 C 进行比较, 显示了即使在酚类抗氧化剂和硫醚存在下, 炭黑会给泡沫寿命带来什么样的不利影响。当把 PE 相对于 PP 的量发生改变时(即增加 PE 的量到 30%, 基于 PE 和 PP 结合的总重量), 也会带来相似结果。

5

实施例 1-6 And 对比实施例 J-L

用方法#1 制备实施例 1 和对比实施例 J 和 K, 并用方法#2 制备实施例 2-6 和对比实施例 L。实施例 1-6 和对比实施例 J-L 全都包含 0.8 wt% 的 PPA1 和 0.2 wt% 的 PS1。实施例 5 和 6 也包含 0.1wt% 的 PPA2。

10 下表 4 概述测试结果并给出的样品组合物的数据。

表 4

ID	PP 类型	FR1 wt%	CB 型号	CB wt%	PE1 wt%	PE2 wt%	TE1 wt%	混合机 凝胶温度 (°C)	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/ m ³)	寿命 (天数, 150°C)
对比实施例 J	共混合物 1	0.35	CB2	5	10	0	0	194	0.5	15.7	38
对比实施例 K	共混合物 1	0.35	CB1	5	10	0	0	203	1.04	16.9	38
实施例 1	共混合物 1	0.35	CB1	5	10	0	0.6	201	0.54	16.0	43
对比实施例 L	PP1	0.35	CB1	5	0	15	0	240	1.0	17.0	23
实施例 2	PP7	0.35	CB2	7	0	15	.06	243	1.0	14.7	30
实施例 3	PP7	0.5	CB2	7	0	15	0.6	242	0.99	13.6	28
实施例 4	PP1	0.7	CB2	7	0	15	0.6	242	1.0	15.2	28
实施例 5	共混合物 3	1.5	CB1	5	0	15	0.6	232	0.65	17.1	33
实施例 6	共混合物 3	2.5	CB1	5	0	15	0.6	232	<0.2	21.5	33

15 表 4 中给出的数据显示了硫酯的添加有助于提高芳香溴阻燃剂的添加量, 并仍然具备可以接受的泡沫寿命。实施例 5 和 6 显示阻燃剂含量的增加会促进具有较小泡孔的泡沫的成核作用。实施例 5 和 6 还包含了金属减活剂(PPA2), 能带来寿命值的轻微提高。实施例 6 的小泡孔尺寸被确认来源于含有大量 FR1 而带来的成核作用。

实施例 7-10 和对比实施例 M-N

用方法#2 来值制备实施例 7-10 和对比实施例 M-N。实施例 7-10 和对比实施例 M-N 均包含 0.8 wt% 的 PPA1。实施例 7-8 和对比实施例 M 使用 FR2，而实施例 9-10 和对比实施例 N 使用 FR5。FR2 和 FR5 均为脂肪族溴化物。下表 5 概述了测试结果并附加组合物和加工数据。

表 5

ID	PP 类型	FR wt%	TE1 wt%	CB1 wt%	CB2 wt%	PS1 wt%	混合机 凝胶温度 (°C)	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/ m ³)	寿命 (天数, 150°C)
对比实施 例 M	共混物 4	0.5	0	5	0	0	217	13.2	13.2	6
实施例 7	共混物 3	1.5	0.6	0	7	0.2	221	0.7	14.5	33
实施例 8	共混物 3	3	0.6	0	7	0.2	220	0.8	18.1	33
对比实施 例 N	PP1	0.5	0	5	0	0	217	0.88	14.1	10
实施例 9	共混物 3	1.5	0.6	0	7	0.2	221	0.50	14.5	37
实施例 10	共混物 3	3.0	0.6	0	7	0.2	221	0.40	15.0	37

表 5 中的数据显示了脂肪族溴化物与硫化增效剂的结合使用会得到易于接受的泡沫寿命。

10

实施例 11-23 和对比实施例 O-S

用方法#2 制备实施例 11-20 和对比实施例 O-S。实施例 11-20 和对比实施例 O-S 均包含 0.2 wt% 的 PS1。溴化合物类型用量如下：实施例 11-12 = 0.5 wt% FR4； 实施例 13 = 0.5 wt% FR8； 实施例 14-16=0.8 wt% FR3； 对比实施例 O=4 wt% FR3； 对比实施例 P= 6wt% FR3； 实施例 17=1.25 wt% FR6； 实施例 18=2.5 wt% FR6； 实施例 19=5.0 wt% FR6； 对比实施例 Q = 1.5 wt% FR1 和 1.5 wt% FR4； 对比实施例 R=1.5 wt% FR1 和 2.5 wt% FR4； 实施例 20=1.5 wt% FR7； 实施例 21=3.0 wt% FR7； 对比实施例 S=0.4 wt% FR9； 实施例 22 = 1.0 wt% FR10； 实施例 23=2.5wt%FR10。如下的表 6 给出了测试结果，并包含附加的组合物和加工数据。

20

表 6

ID	PP 类型	PE2 wt%	TE1 wt%	PPA1 wt%	CB2 wt%	CB1 wt%	混合机 凝胶温度 (°C)	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/ m ³)	寿命 (天数, 150°C)
实施例 11	PP1	15	0.6	0.4	7	0	239	1.31	14.6	27
实施例 12	PP5	10	0.6	0.8	7	0	242	0.65	14.4	28
实施例 13	共混物 3	10	0.6	0.8	7	0	242	1.20	14.9	37
实施例 14	PP1	15	0.6	0.4	7	0	239	1.39	13.5	27
实施例 15	PP5	10	0.6	0.8	7	0	242	1.30	15.6	28
实施例 16	PP5	10	0.6	0.8	7	0	243	1.39	17.4	30
对比实施 例 O	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	244	1.40	15.4	9
对比实施 例 P	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	244	1.40	15.7	12
实施例 17	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	246	1.50	14.8	31
实施例 18	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	246	1.50	14.4	31
实施例 19	共混物 5	12	0.6	0.8	5	0	215	1.29	13.6	28
对比实施 例 Q	共混物 3	10	0.6	0.8	0	5	232	1.20	15.8	24
对比实施 例 R	共混物 3	10	0.6	0.8	0	5	241	1.20	15.6	17
实施例 20	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	220	1.40	14.4	37
实施例 21	共混物 3	10	0.6	0.8	5	0	239	1.50	14.6	28
对比实施 例 S	PP1	15	0	0.8	5	0	243	<0.4	26.0	nd
实施例 22	PP1	13	0.6	0.8	8	0	226	nd	14.2	38
实施例 23	PP1	13	0.6	0.8	8	0	226	nd	14.4	38

“nd”表示没有测量

5 表 6 给出的数据显示了实施例 11-23 在泡沫寿命方面会得到可以接受的结果。实施例 11-23 和对比实施例 O-S 也达到了 B2 的阻燃级别。实施例 11、13-23 同时具有极好的寿命值和大的泡孔尺寸。对比实施例 O-R 显示增加阻燃添加剂用量会给泡沫寿命带来不良影响。对比实施例 S 显示了阻燃添加剂能够给泡沫泡孔尺寸带来不利影响。

10 实施例 24-25 和对比实施例 T

用方法#2、PP-1 和混合物凝胶体温度为 242°C 制备了实施例 24-25 和对比实施例 T。下表 7 概述了测试结果并附加了组合物和工艺参数。

表 7

ID	泡孔尺寸 (mm)	PE2 wt%	PPA1 wt%	PS1 wt%	TE1 wt%	FR4 wt%	CB2 wt%	CB3 wt%	CB4 wt%	密度 (Kg/m ³)	寿命 (天数, 150℃)
实施例 24	0.65	10	0.8	0.2	0.6	0.5	7	0	0	14.4	28
实施例 25	0.7	10	0.8	0.2	0.6	0.6	4	3	0	13.8	27
对比实施 例 13	0.35	10	0.8	0.2	0.6	0.6	4	0	3	15.6	17

表 7 给出的数据显示了炉黑能够加入到炭黑中，并不会给泡沫寿命带来不利影响，而加入石墨则确实给泡沫寿命性带来了不利影响。

- 5 另外，石墨显示出会诱导泡核的出现，并导致不希望的泡孔尺寸较小。

实施例 26 和对比实施例 U

10 用方法#1 制备实施例 26-28，用方法#2 制备对比实施例 U。实施例 26-28 包含 10 wt%的 PE1，而对比实施例 U 包含 20wt% PE2。作为热稳定剂，实施例 26 包含 0.6 wt%的 HALS1，对比实施例 U 包含 0.35 wt% 的 NOR1 和 1 wt%的 TE1，实施例 27 包含 0.2 wt%的 NOR2，而实施例 28 包含 0.4 wt%的 NOR2。下表 8 包含附加的组合物和工艺参数以及测试结果。

15

表 8

ID	PP 类型	混合机 凝胶温度 (℃)	PPA1 wt%	PPA2 wt%	PS1 wt%	FR1 wt%	CB1 wt%	CB2 wt%	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/ m ³)	寿命 (天数, 150℃)
实施例 26	共混 物 1	200	0.8	0.2	0.2	0.35	5	0	0.75	17.2	38
对比实 施例 U	PP1	214	0.8	0.2	0.2	0	5	0	0.35	14.0	38
实施例 27	共混 物 1	198	0.4	0	0.2	0.35	5	0	0.68	15.1	42
实施例 28	共混 物 1	197	0.4	0	0.2	0.35	5	0	0.81	14.9	48

表 8 给出的数据显示了不同于硫醚的热稳定剂的使用。实施例 26 显示了芳香族溴化物与 HALS 热稳定剂具有相容性。尽管对比实施例 U 没有包含溴化合物作为阻燃剂，从表 3-7 延伸推算出的数据提示了加

入阻燃剂，例如实施例 26 中类型和添加量的阻燃剂，在少于 25 天内不会降低泡沫寿命。亦即：在对比实施例 U 中加入 0.35wt% FR1 能够把它转化为本发明的一个实施例。

5 实施例 29-32

用方法#2 和共混物 3 和 FR1 制备实施例 29-31。用方法#2 和共混物 5 和 FR6 制备实施例 30-32。实施例 29 和实施例 31 分别包含 0.75wt% 和 2.5% 的氧化铈 (TRUTINT™ A03, Great Lakes Chemical Corporation)。实施例 30 和实施例 32 包含 0.5wt% 聚-1,4-异丙苯，它们
10 均为传统的阻燃增效剂。表 9 显示了工艺参数和测试结果。

表 9

ID	混合机 凝胶温度 (°C)	PPA1 wt%	PS1 wt%	PPA2 wt%	TE1 wt%	PE2 wt%	FR 水平 (wt%)	CB1 wt%	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg /m ³)	寿命 (天数, 150°C)
实施例 29	232	0.8	0.2	0.1	0.6	10	1.5	5	1.1	16.1	33
实施例 30	225	0.8	0.2	0.1	0.6	10	1.5	5	0.6	20.2	31
实施例 31	216	0.8	0.2	0.1	0.6	12	5.0	5	0.6	14.4	28
实施例 32	216	0.8	0.2	0.1	0.6	12	5.0	5	1.3	15.5	35

表 9 给出的数据显示了传统的 FR 增效剂不会给泡沫寿命带来不利影响。除表 9 给出数据之外，实施例 29 和 30 的泡沫也均通过了 B2
15 级别的阻燃测试。

实施例 33-34 和对比实施例 V-W, FSD 炭黑处理的效果

用方法#1、共混物 1、不同含量的 PE1 (wt%基于全部聚合物)，每一百份聚合物量 0.35 份 (pph) 的 FR1、0.8 wt% 的 PPA1、0.2 wt% 的
20 PS 1 以及其他在表 10 上显示的因素制备实施例 33-34 和对比实施例 V-W。实施例 33-34 和对比实施例 V-W 的测试如上所述。表(10) 也概括了测试结果。

对于对比实施例 V 和实施例 33 而言，预先使用 30mm Warner

- Pfeiderer 双螺杆反应机把 1.25 wt%的 FSD1 与 11 wt%CB1 混合到 PE1。对于对比实施例 W 和实施例 34 而言, 使用 FSD2 (一种粘性液体)的稀溶液对 CB1 进行表面处理, 在 FSD2 溶液中含有 5 wt%的 FSD2, 基于 CB1 的重量, 并把 FSD2 用 130 毫升的二氯甲烷溶解, 使用下列
- 5 三步方法: 第一步, 在 20 升 (L) 的 Papenmeyer (快速粉料混合机) 用稀溶液浸湿 PE2 粒料; 第二步, 在混合器中加入 CB1 粉末, 进行三元混合并在 Papenmeyer 混合器中采用最高速度对三元混合物进行混合; 第三步, 使用布氏 (Buss) 捏合机并同时进行除去挥发成分的步骤并把三元混合物挤出造粒。

10

表 10

ID	混合机 凝胶温度 (°C)	CB1 wt%	CB2 wt%	TE1 wt%	PE1 wt%	FSD1 wt%	FSD2 wt%	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg /m ³)	寿命 (天数, 150°C)
实施例 29	241	4	0	0	31	1	0	0.45	14.7	45
实施例 30	239	4	0	0.6	30	0.5	0	0.45	15.4	53
实施例 31	239	0	4	0	16	0	0.2	0.93	15.5	45
实施例 32	233	0	4	0.6	31	0	0.2	0.65	15.1	48

表 10 给出的数据显示了使用 FSD 会提高寿命。

- 15 实施例 35 和对比实施例 X ——与未固化的混凝土接触给泡沫寿命带来的影响。

用方法#2 和共混物 6 制备实施例 35 和对比实施例 X。实施例 35 和对比实施例 X 都包含 12wt%的 PE1、0.8wt%的 PPA1、0.2 wt%的 IRGANOX B225 (从 Ciba Specialty Chemicals 购得)、0.6 wt%的 FR1

20 和 7wt%的 CB1。下表 11 包含了实施例 35 和对比实施例 X 附加的组合物数据以及它们的泡沫在放置到与潮湿混凝土相接处环境后性能和寿命测试(以 150°C 下的天数表示)的结果, 测试依据如前所述。

表 11

ID	混合机 凝胶温度 (°C)	TE1 wt%	HALS 1 wt%	泡孔 尺寸 (mm)	密度 (Kg/m ³)	寿命(天数, 150°C)
实施例 35	218	0	0.4	1.1	18.3	36
对比 实施例 X	218	0.6	0	1.25	17.7	27

表 11 给出的数据显示了在丙烯聚合物泡沫中加入 HALS 能够提高泡沫寿命的测试结果。相同的结果也可以预期在其他的稳定化添加剂，尤其是 NOR1 和 NOR2 中出现。