



(10)授权公告号 CN 105793008 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201480066453.2

(22)申请日 2014.12.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105793008 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(30)优先权数据

61/918500 2013.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/070016 2014.12.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/094967 EN 2015.06.25

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 F·多塔维亚诺

(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.

B29C 44/56(2006.01)

E04C 2/296(2006.01)

(56)对比文件

JP 昭63-209925 A, 1988.08.31,

JP 昭63-209925 A, 1988.08.31,

审查员 张阳

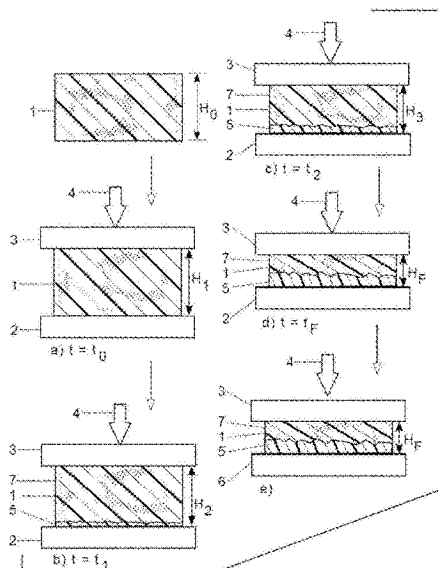
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

硬质热塑性泡沫致密化方法和并有所述致密化硬质热塑性泡沫的复合结构

(57)摘要

具有一个或两个致密化主表面的苯乙烯类聚合物泡沫通过将热量和压力(4)施加到此类表面以软化所述聚合物并且使靠近所述表面的泡孔破裂以在此类表面上形成致密化表皮来产生。接着在压力下冷却经加热的一个或多个表面以形成在一侧或两侧具有未致密化核心(7)和致密化表皮(5)的泡沫。部分致密化泡沫尤其适用于形成层压物,其中所述泡沫形成核心。由于存在致密化层,与外部层(30、32)的粘着得到改进。



1. 一种用于使苯乙烯类聚合物泡沫的表面致密的方法,其包含:

a) 将热量和压力施加到起始厚度为40至100mm并且具有3-10%压缩的弹性极限的起始单片热塑性苯乙烯类聚合物泡沫的至少一个表面,从而将所述表面局部加热到高于所述苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度的温度,并且使靠近所述表面的泡孔破裂以在此类表面上形成致密化表皮,并且产生具有厚度为至少5mm并且体积密度不超过 80kg/m^3 的未致密化核心和面密度为至少 0.6kg/m^2 并且体积密度为至少 200kg/m^3 的至少一个致密化表面的多层单片泡沫,以及

b) 同时在所述多层单片泡沫的一个或多个致密化表面上维持压力,将所述多层单片泡沫的经加热和致密化表面从高于所述苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度的温度冷却到 50°C 或更低温度,所维持的压力为至少 1.5kPa 但不足以使所述未致密化核心永久变形。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a) 和b) 中的所述压力低于起始聚合物泡沫的抗压强度。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a) 中,产生体积密度为至少 400kg/m^3 的致密化表面。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a) 中,产生面密度为至少 0.8kg/m^2 的致密化表面。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合物泡沫的两个相对侧面被致密化。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述泡沫的两个相对侧面通过在所述泡沫的一个侧面上进行步骤a) 和b) 并且接着到所述泡沫的相对侧面上进行步骤a) 和b) 而依次致密化。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述泡沫的两个相对侧面通过在所述泡沫的所述相对侧面中的每一个上同时进行步骤a) 和b) 而同时致密化。

8. 根据权利要求1到7中任一项所述的方法制造的单片多层苯乙烯类聚合物泡沫,所述泡沫具有未致密化核心,其厚度为至少5mm并且体积密度不超过 80kg/m^3 ;以及至少一个致密化表面,其面密度为至少 0.6kg/m^2 并且体积密度为至少 200kg/m^3 。

9. 根据权利要求8所述的泡沫,其中所述未致密化核心的体积密度不超过 50kg/m^3 。

10. 根据权利要求8或9所述的泡沫,其中所述致密化表面的体积密度为至少 400kg/m^3 并且面密度为至少 0.8kg/m^2 。

11. 根据权利要求8或9所述的泡沫,其在两个相对侧面中的每一个上具有致密化表面。

12. 一种多层层压物,所述层压物包括泡沫核心和粘合到所述泡沫核心的至少一个表面的玻璃增强塑料薄片,其中所述泡沫核心是根据权利要求8到10中任一项所述的单片多层苯乙烯类聚合物泡沫,并且所述玻璃增强塑料薄片粘合到所述聚合物泡沫的致密化表面。

13. 根据权利要求12所述的多层层压物,其中所述泡沫核心具有两个相对致密化表面,并且玻璃增强塑料薄片粘合到所述泡沫核心的所述致密化表面中的每一个。

14. 根据权利要求13所述的多层层压物,其中所述泡沫核心的未致密化部分的厚度是至少40mm厚。

15. 根据权利要求12到14中任一权利要求所述的多层层压物,其中致密化层中的每一个的面密度是 0.7 到 0.95kg/m^2 ,所述致密化层中的每一个的厚度是1到3mm,并且纤维增强塑料层的厚度各自为0.5到12mm。

硬质热塑性泡沫致密化方法和并有所述致密化硬质热塑性泡沫的复合结构

[0001] 本发明涉及一种用于在硬质泡沫主体上形成致密化层的方法以及并有所得硬质泡沫主体的复合结构。

[0002] 硬质热塑性聚合物泡沫,如发泡聚苯乙烯广泛用作建筑物、进入冷藏间和冷冻柜以及冷藏车的隔热材料。这些泡沫的硬度是重要的,因为这允许泡沫促进结构的总体机械强度。

[0003] 在一些情况下,聚合物泡沫形成核心层,其层压到其它材料的额外层以形成复合结构。这一复合结构的一个实例是用于冷藏车的夹层板。这些夹层材料具有聚苯乙烯泡沫的核心层。这一夹层结构的外层通常是玻璃增强塑料 (GRP) 层,其提供外观上和结构上重要的坚硬并且平滑的外表面。

[0004] 出于成本和其它原因,需要将GRP层直接粘合到聚苯乙烯泡沫上。不利的是,当进行这一操作时,产品常常不合格。这部分由于制造方法中的瑕疵,其中未实现在GRP与泡沫层之间的足够粘着,产生GRP和泡沫层不粘着的局部区域(脱粘小片)。随时间推移,当产品曝露于环境变热和冷却以及机械压力时,这些脱粘小片可能扩大。当这发生时,在GRP与泡沫层之间出现较大泡壳,导致结构的外观和/或机械失败。

[0005] 这一问题的工业解决方案是在泡沫与GRP之间插入木质层,将三层结构转换成五层结构。当将GRP施加到坚硬的致密化表面(如木材)时,仍可能形成脱粘小片,但小片对扩大形成较大泡壳更具有抗性。这以更高成本和更大质量为代价减轻问题。添加木质层也增加了板厚度;如果五层板必须与三层板具有相同厚度,那么必须减少泡沫层的厚度,这降低了板的隔热值。

[0006] 粘着问题基本上是由于低泡沫密度,压力超过聚合材料的机械强度的聚合物泡沫表面处粘结失败中的一种。解决这一问题的一种方法是提高泡沫表面处的泡沫密度,即,提供高密度材料的表面层。已出于此目的而研发出多层泡沫产品。这些产品通过单独产生高密度泡沫薄片并且将其层压到较低密度核心来制得。这一途径增加大量费用,因为需要制得单独的泡沫产品并且接着组装。另外,存在跨越泡沫核心两侧上较大表面区域获得足够的粘着剂粘合的困难问题。

[0007] 原则上较佳途径应提供在一侧或两侧具有较低核心密度和致密化表皮单片泡沫板。已研发出通过加热软化泡沫表面制得具有致密化表面的泡沫材料的方法,其允许表面附近的泡孔破裂并且形成表层。举例来说,WO 2001/056773描述了一种用于使聚乙烯泡沫的表面致密的方法,其中使用热空气刀或红外加热器加热泡沫表面。在加热之后,泡沫可以传送通过冷却的轧辊以使表面致密并且再固化。这一方法能够形成极薄表皮,但需要经由致密化方法多个回合来实现。这一方法同样并不适于硬质泡沫,如聚苯乙烯泡沫。

[0008] US 7,357,974描述了一种用于形成具有交替的致密化和非致密化层的热塑性毯状层的方法。致密化层藉由在层压机中压缩低密度起始材料形成,接着加热并且熔融压缩材料的表面以形成致密化层。在表面处致密化的起始材料并未描述为聚合物泡沫。在任何情况下,这一方法并不能够在硬质聚合物泡沫上形成致密化层,因为初始压缩变定将使泡

沫永久变形。

[0009] 本发明是一种用于使苯乙烯类聚合物泡沫的表面致密的方法,其包含:

[0010] a) 将热量和压力施加到起始厚度为至少25mm的起始单片热塑性苯乙烯类聚合物泡沫的至少一个表面,从而将所述表面局部加热到高于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度的温度,并且使靠近所述表面的泡孔破裂以在此类表面上形成致密化表皮,并且产生具有厚度为至少5mm并且体积密度不超过 80kg/m^3 的未致密化核心和面密度为至少 0.6 kg/m^2 并且体积密度为至少 200kg/m^3 的至少一个致密化表面的多层单片泡沫,以及

[0011] b) 同时在多层单片泡沫的一个或多个致密化表面上维持压力,将多层单片泡沫的经加热和致密化表面从高于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度的温度冷却到 50°C 或更低温度,所维持的压力为至少 0.5kPa 但不足以使未致密化核心永久变形。

[0012] 本发明还为单片多层苯乙烯类聚合物泡沫,所述泡沫具有未致密化核心,其厚度为至少5mm并且体积密度不超过 80kg/m^3 ;以及至少一个致密化表面,其面密度为至少 0.6kg/m^2 以及体积密度为至少 200kg/m^3 。

[0013] 本发明还为多层层压物,所述层压物包括泡沫核心和粘合到泡沫核心的至少一个表面的玻璃增强塑料薄片,其中所述泡沫核心是单片多层苯乙烯类聚合物泡沫,所述泡沫具有未致密化核心,其厚度为至少5mm并且体积密度不超过 80kg/m^3 ;以及至少一个致密化表面,其面密度为至少 0.6kg/m^2 并且体积密度为至少 200kg/m^3 ,并且另外,其中玻璃增强塑料薄片粘合到聚合物泡沫的致密化表面。

[0014] 图1是本发明的方法的一个实施例的示意图。

[0015] 图2是本发明的方法的第二实施例的示意图。

[0016] 图3是本发明的方法的第三实施例的示意图。

[0017] 图4是本发明的致密化泡沫主体的侧视图。

[0018] 图5是本发明的第二致密化泡沫主体的侧视图。

[0019] 图6是含有本发明的泡沫主体的层压物的侧视图。

[0020] 图7是含有本发明的泡沫主体的层压物的第二实施例的侧视图。

[0021] 转而参看图1,泡沫主体1具有初始厚度 H_0 。泡沫主体1是发泡的单片热塑性苯乙烯类聚合物。“单片”是指具有连续聚合物相的泡沫,其中在泡沫部分之间不具有缝隙或接头。在这个意义上,在挤压方法中制得的泡沫主体是单片的,因为它是根据本发明的方法由起始单片泡沫制得的部分致密化泡沫主体。

[0022] 苯乙烯类聚合物的特征为(1)是热塑性的和(2)是一种或多种乙烯基芳香族单体的聚合物或共聚物,其中聚合乙烯基芳香族单体构成至少50重量%的聚合物或共聚物。非溴化苯乙烯类聚合物优选含有至少70重量%聚合乙烯基芳香族单体。乙烯基芳香族单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯或4-甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯或4-乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、2-异丙基苯乙烯或4-异丙基苯乙烯、2-氯苯乙烯或4-氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、二乙烯基苯以及其类似者。苯乙烯类聚合物可以是乙烯基芳香族单体的均聚物或两种或更多种乙烯基芳香族单体的共聚物。聚苯乙烯的均聚物是苯乙烯类聚合物的优选类型。在其它实施例中,苯乙烯类聚合物是一种或多种乙烯基单体与一种或多种其它单体(即,不为乙烯基芳香族单体的单体)的共聚物。此类其它单体的实例包括丙烯酸和甲基丙烯酸单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯以及其类似者；丙烯腈；马来酸酐以及衣康酸酐。优选共聚单体是丙烯腈。含有至多30重量%聚合丙烯腈，尤其8重量%到25重量%聚合丙烯腈的苯乙烯-丙烯腈共聚物是苯乙烯类共聚物的另一种优选类型。泡沫主体可以由两种或更多种聚合物的混合物制得。

[0023] 苯乙烯类聚合物可以含有如例如WO 2012/082332中所描述的额外添加剂。此类额外添加剂可以包括例如以下各者：如例如US 4,070,336、US 4,086,205、US 4,255,324、US 4,268,459、US 4,278,588、WO 2007/019120、WO 2009/108453、WO 2008/021417、WO 2009/035880以及WO 2009/035881中所描述的阻燃剂；如例如US 2011-0196053中所描述的阻燃剂增效剂（如二异丙苯或聚异丙苯）；挤压助剂；泡孔大小控制剂，包括如聚乙烯和聚乙烯蜡的聚合物；颜料；无机填充剂以及红外衰减剂（如炭黑、石墨以及二氧化钛）。适用的稳定剂包括抗氧化剂和除酸剂，如氧化镁、环氧树脂、亚磷酸酯化合物以及磷酸酯化合物。挤压助剂的实例包括塑化剂，包括例如硬脂酸的金属盐，如硬脂酸钡。

[0024] 在致密化之前，泡沫主体1的泡沫体积密度为例如16到80kg/m³，20到65kg/m³，24到55kg/m³或28到45kg/m³。在致密化之前，泡沫主体1典型地展现600kPa或更小，优选约250到450kPa的屈服抗压强度（在本发明方法期间在外加力方向上）。泡沫主体1可以具有3-10%压缩的弹性极限；即，随着抗压强度提高，泡沫成直线地压缩更多或更少直到实现初始泡沫厚度的3-10%的应变（压缩）为止，其后达到屈服点，并且压缩应力和应变不再大致成比例。

[0025] 起始泡沫厚度是至少25mm并且优选是至少40mm。起始泡沫厚度可以多达400 mm，但优选不超过160mm。优选起始泡沫厚度是40到100mm，并且尤其优选起始泡沫厚度是60到100mm。

[0026] 在图1中所示的实施例中，通过在经加热的压板2与压力机3之间压缩泡沫主体1来向其施加热量和压力。在这个实施例中，经加热的压板2具有高于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度的温度，而压力机3具有较低温度，因此致密化仅在泡沫主体1的底部表面上发生。

[0027] 压力机3在泡沫主体1上施加向下压力。这一向下压力在图1中由箭头4表示。向下压力可以仅由压力机3的重量提供。因此，在简单实施例中，压力机3仅仅是放在泡沫主体1顶部上的平板。替代地，向下压力可以施加到压力机3以增加在泡沫主体1上的向下压力。

[0028] 施加到泡沫主体1的压力小于起始泡沫主体的屈服抗压强度。优选地，施加的压力是至少50kPa，并且不超过300kPa（但绝不会大于泡沫主体1的屈服抗压强度）。

[0029] 经加热的压板2的温度至少是苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度，并且优选是比所述玻璃转变温度高至少20℃，至少40℃或至少50℃。温度低于苯乙烯类聚合物降解所处的温度。优选温度是140℃到200℃，并且更优选温度是150℃到180℃，但这可以取决于特定苯乙烯类聚合物而变化。

[0030] 经加热的压板2可以是任何扁平经加热表面，包括金属板。可以通过任何适宜方法向经加热的压板2提供热量，所述方法如辐射加热、红外加热、电阻加热、使压板2与经加热的热流体（包括热液体或气体）接触以及其类似方法。

[0031] 图1a)说明致密化方法的开始。在图1a)中，将泡沫主体1安置到经加热的压板2上，并且在时间 $t=t_0$ 时将压力机3放到泡沫主体1的顶部表面上。 t_0 表示压力通过压力机3首先施加到泡沫主体1的时间。基本上还未发生致密化。因为施加的压力小于起始泡沫主体1

的屈服抗压强度,所以泡沫主体1不会被施加的压力压缩超过其弹性极限。也就是说:

$$[0032] \quad \frac{(H_0 - H_1)}{H_0} \times 100\% \leq L_e$$

[0033] 其中 H_0 是泡沫主体1的初始(未压缩)高度, H_1 是在经加热的压板2施加的压力下方法开始时泡沫主体1的高度,并且 L_e 是泡沫主体1的弹性极限。优选地,在致密化开始之前, H_1 是 H_0 的95%到100%,更优选97%到100%。

[0034] 图1b)、1c)以及1d)说明在连续时间 $t_0 < t_1 < t_2 < t_F$ 时泡沫主体1的底部表面上形成致密化层5,其中 t_F 表示加热步骤结束时的时间。经加热的压板2熔融泡沫主体1的底部表面处的聚合物。随着聚合物熔融,泡沫主体的底部表面处的泡孔中夹带的气体逸出,使泡沫主体1的底部表面处的泡沫破裂并且形成致密化层5。如图1b)到1d)中所见,致密化层5的厚度在这一加热步骤期间增加,因为泡沫主体1的底部表面处的泡孔破裂。(在图1b)到1d)中,出于说明的目的,放大致密化层5的厚度。)随着加热步骤继续以及底部表面处的更多泡孔破裂,泡沫主体1的厚度相对地降低,使得 $H_1 > H_2 > H_3 > H_F$ 。

[0035] 在加热过程期间,图1中由箭头4表示的向下压力始终小于泡沫主体1的其余未致密化部分7的屈服抗压强度。因为这一点,在加热步骤期间泡沫主体1的厚度降低是由于底部表面处泡孔的破裂而不是泡沫主体1的未致密化部分7的压缩。因此,随着加热步骤继续以及泡沫主体1的底部表面处更多泡孔破裂,泡沫主体1的厚度降低,并且压力机3下降相应量。

[0036] 致密化层5的厚度大致与泡沫主体1的厚度变化相关,如下:

$$[0037] \quad t_D = \frac{\Delta H}{n} \times \frac{\rho_I}{\rho_D}$$

[0038] 其中 t_D 是致密化层5的厚度, ΔH 是在加热步骤期间泡沫主体1的厚度变化, ρ_I 是初始泡沫体积密度, ρ_D 是致密化层的体积密度并且当泡沫主体在加热步骤(如图1中所示)期间在一侧致密化时, n 是1,并且当泡沫主体在加热步骤期间在两侧致密化时, n 是2。这一关系式可容易地根据致密化层5的厚度和泡沫主体1的初始密度估算致密化层的体积密度。

[0039] ΔH 值可以是例如泡沫主体的初始厚度(H_0)的5%到70%,更优选25%到60%,更优选40%到60%。在一些实施例中, ΔH 是5到60cm、10到50cm或20到40cm。

[0040] 致密化层的体积密度可以是至少200kg/m³。体积密度优选是至少400kg/m³,并且更优选是至少600kg/m³。致密化层的体积密度可以高达苯乙烯类聚合物的堆积密度。

[0041] 致密化层的面密度(每单位表面积重量)可以是至少0.6kg/m²,更优选至少0.8kg/m²。可以使用以下关系,由加热步骤期间泡沫主体的厚度变化估算致密化区域的面密度:

$$[0042] \quad AD_D = \frac{\Delta H}{n} \times \rho_I$$

[0043] 其中 AD_D 是致密化层的面密度,并且 n 、 ΔH 以及 ρ_I 如先前所定义。

[0044] 泡沫主体的未致密化部分7的体积密度在加热步骤期间基本上无变化。举例来说,泡沫主体的未致密化部分7的体积密度应不超过比起始泡沫主体的体积密度大25%,优选不超过大10%,并且更优选不超过大5%。在尤其优选实施例中,泡沫主体1的多孔部分的体积密度不超过起始泡沫主体的体积密度的102%。

[0045] 在实现所需量的致密化之后,将泡沫主体1的致密化层从高于苯乙烯类聚合物的

玻璃转变温度的温度冷却到50℃或更低温度,同时在一个或多个致密化表面上维持压力。冷却步骤中维持的压力是至少0.5kPa,优选是至少1.5kPa,但不足以使未致密化核心永久变形。这一压力优选小于初始泡沫主体的屈服抗压强度。其可以是例如至多300kPa。

[0046] 图1e)说明冷却步骤的一个实施例。将如图1a)到1d)所产生的泡沫主体1放置在冷却压板6与压力机3之间。冷却压板6在冷却步骤期间始终低于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度。在冷却步骤结束时,冷却压板6在不超过50℃的温度下并且优选在不超过25℃的温度下。在一些实施例中,在整个冷却步骤期间,冷却压板6在小于50℃并且优选小于25℃的温度下。在其它实施例中,冷却压板6的温度在冷却步骤过程期间从超过50℃的温度降低到低于50℃,优选低于25℃。

[0047] 冷却压板6可以是与加热压板2相同的物理设备件。在这种情况下,在加热步骤结束之后向加热压板2/冷却压板6提供冷却,降低其温度,如上文所描述。可以通过例如使冷却压板与冷流体(如冷气或冷却液体)接触来使冷却压板6冷却。

[0048] 重要的是,当致密化层表面从高于玻璃转变温度冷却到50℃或更低温度时,使部分致密化泡沫主体在前述压力下。如果在压力不存在下进行冷却,那么致密化表面变得不均匀或波纹状的。波纹在随后将部分致密化泡沫主体层压到玻璃增强塑料(GRP)或其它表面层的情况下获得较强粘合方面造成极大困难。

[0049] 因此,如果图1e)的冷却压板6是与加热压板2不同的设备物件,那么有必要将部分致密化泡沫主体1从加热压板2转移到冷却压板6。在这种情况下,在致密化层5的曝露表面温度下降到低于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度之前,部分致密化泡沫主体1必须转移并且放置在压力下。

[0050] 在冷却步骤期间基本上不会进行进一步致密化,因此部分致密化泡沫主体的总厚度(图1中的H_F)、泡沫主体的未致密化部分(图1中的7)的厚度以及致密化层(图1中的5)的厚度在加热步骤结束时各自都典型地在其各别厚度的5%内。

[0051] 在冷却步骤完成之后,从设备去除部分致密化泡沫主体。当压力释放时,可以见到一些较小的弹性回跳,导致部分致密化泡沫主体的厚度微微扩大。在大多数情况下,这一扩大大于5%并且更典型地小于2%。必要时,部分致密化泡沫主体可以经修整或以其它方式切成所需长度和宽度。

[0052] 加热压板2、压力机3以及冷却压板6都具有实质上平坦的表面,其在加热和冷却过程期间接触泡沫主体的主表面,视具体情况而定。构筑材料并不是尤其重要的,限制条件为其可以耐受方法的温度和压力而不会扭曲。

[0053] 必要时,在加热和冷却过程期间接触泡沫主体的主表面的加热压板2和/或冷却压板6的表面可以经粗糙化。这样做可以赋予部分致密化泡沫主体较低表面粗糙度。这一表面粗糙度可以根据砂纸粗砂名称表示。在ISO/FEPA粗砂规模上,加热压板2、压力机3和/或冷却压板6以及部分致密化泡沫主体的表面粗糙度可以是例如P40到P120,优选P60到P100。

[0054] 图1中所描述的方法可以倒转,即,加热压板2可以在泡沫主体1的顶部上并且压力机3可以在泡沫主体下方。

[0055] 如果在泡沫主体的两侧需要致密化层,那么所述方法可以进行两次,第一次使泡沫主体一侧致密,并且接着倒置泡沫主体并且使相反表面致密。

[0056] 也可能通过将热量施加到泡沫主体的相对表面来同时使两个表面致密。此类方法的一个实施例显示于图2中。图2中所示的特征对应于图1中类似编号的特征。在图2中,将厚度 H_0 的起始泡沫主体1放置在两个经加热的压板2与2A之间并且如先前所描述经受压力。这在泡沫主体1的两侧形成两个致密化层5,其中泡沫主体1接触经加热的压板2和2A。在先前所描述的一般方法中,在冷却压板6与6A之间,致密化层5的经加热的表面同时冷却。

[0057] 在图1和2中所说明的方法中,加热或冷却压板和压力机可以形成模具的相对半边。在这种情况下,底部半模可以具有用于接收起始泡沫主体的凹陷空腔。在此类实施例中,上部半模将放入泡沫主体顶部上的空腔中以提供必需的压力以及(必要时)必需的加热和/或冷却。

[0058] 用于连续产生部分致密化泡沫主体的设备和方法显示于图3中。图3中所示的特征对应于图1和2中类似编号的特征。在图3中,泡沫主体1被输送通过输送机构件上的致密化区域20,所述输送机构件如一连串辊15和移动带16。在这个实施例中,输送机构件形成在加热和冷却步骤期间向泡沫主体1上施加向下压力(由箭头4表示)时支撑泡沫主体1的下部表面。替代地,输送机构件可以是一连串驱动辊、拉幅机或其它移动平台。

[0059] 在图3中所示的实施例中,通过压力构件。如环形带11和一连串辊12,将向下压力施加到致密化区域20中的泡沫主体1上。压力构件可以是一连串辊、金属或其它材料的倾斜薄片或将热量和压力传递到如先前所描述的泡沫主体1的顶部表面的类似设备。压力构件和输送机构件限定泡沫主体1移动通过的逐渐受限制的垂直开口。使用加热构件将热量施加到泡沫主体1的顶部表面,所述加热构件可以是加热压板或如先前所描述的其它加热构件。

[0060] 一起选择泡沫主体1横向移动通过致密化区域20的速率以及环形带11与移动带16之间的角度以使得致密化区域中泡沫主体1上的压力始终小于起始泡沫主体的屈服抗压强度。优选地,施加的压力是至少50kPa,并且不超过300kPa(但不超过泡沫主体1的屈服抗压强度)。因此,当泡沫主体穿越致密化区域20时,泡沫主体1的厚度减少基本上归因于顶部表面处泡孔的破裂和致密化层5的相关形成。如图3中所见,当泡沫主体1移动通过致密化区域20时,致密化层5变得更厚,同时未致密化部分7的厚度和泡沫主体1的厚度减少。在实例3中,如在所有其它图中一般,出于说明的目的再次放大致密化层5的厚度。

[0061] 在获得所需量的表面致密化后,泡沫主体1接着穿越冷却区域21。在冷却区域21中,通过第二输送机构件(其如所示由辊17和移动带18组成,但可以包括如上文所描述的替代设备)从下方支撑泡沫主体1。经由第二压力构件(其如所示由辊13和环形带14组成,但可以是如先前所描述的替代设备)向致密化层5的顶部表面上提供向下压力和冷却。冷却压板6向泡沫主体1的致密化层5的顶部表面提供直接或间接冷却。在冷却区域21中,致密化层的温度从高于苯乙烯类聚合物的玻璃转变温度降低到50℃或更低温度,如先前所描述,同时维持至少0.5kPa但小于泡沫主体1的屈服抗压强度的压力。

[0062] 产品是在至少一个主表面上具有致密化表皮的单片聚合物泡沫主体。此类聚合物泡沫主体的一个实施例显示于图4中。在图4中,泡沫主体1包括未致密化部分7和单一致密化层5。另一个实施例显示于图5中。在图5中所示的实施例中,泡沫主体1在各个主表面上包括中心未致密化部分7和致密化层5。在各种情况下,未致密化部分7至少5mm厚并且优选至少10mm厚。未致密化部分7可以构成例如部分致密化泡沫主体的厚度的20%到90%。致密化

层7可以各自为例如0.5到10,尤其1到5mm厚。

[0063] 在图1、2和4-7中,在泡沫主体1的未致密化部分7与致密化层5之间的界面示出为略微不规则的。尽管一个或多个致密化层5的厚度可能存在一定不规则性(导致不规则界面),在图1、2和4-7中出于说明的目的,放大不规则性。在许多情况下,界面将具有极小(如果存在)不规则性。

[0064] 本发明的部分致密化泡沫主体尤其适用于制备泡沫层压物主体,其中部分致密化泡沫主体的致密化层的表面层压到另一种材料层。如果部分致密化泡沫主体根据本发明的方法在两侧致密化,那么另一种材料层可以层压到泡沫主体的一侧或两侧上。

[0065] 简单双层层压物31显示于图6中。在图6中,本发明的泡沫主体1包括非致密化部分7和致密化层5。施加层30粘着于致密化层5的表面。

[0066] 施加层30可以由广泛范围的材料中的任一种制成,包括合成聚合物;天然聚合物;木材产物,如木材自身、胶合板、碎料板或定向刨花板;金属;纸;陶瓷材料或其它材料。施加层30可以由单一材料或材料组合制成。其可以是例如由多个层组成的层压结构。施加层30可以是固体的、多孔的、纤维的、颗粒的或呈如可以适用于预期应用的其它物理形式。

[0067] 在某些实施例中,粘着于本发明的泡沫主体的致密化表面的施加层30是纤维增强聚合物。纤维增强塑料包括聚合相,其填充有增强纤维。聚合物可以是热塑性或热固性的。纤维可以是任何类型的纤维材料,包括例如玻璃纤维或其它陶瓷纤维;碳纤维;动物或植物来源的天然纤维,如棉、麻、亚麻、蚕丝和羊毛;以及聚合纤维。

[0068] 纤维增强聚合物层可以各自具有例如5重量%到80重量%,尤其25重量%到70重量%的纤维含量。纤维优选是玻璃,但可以是上文所描述的其它纤维中的任一种。聚合物可以是热固性的,如经固化的环氧树脂、经固化的不饱和聚酯或异氰酸酯类聚合物,如聚氨基甲酸酯、聚脲、聚氨基甲酸酯-脲、聚异氰脲酸酯或聚氨基甲酸酯-异氰尿酸酯。替代地,其可能是热塑性的,如聚烯烃、苯乙烯均聚物或共聚物、聚酯、聚碳酸酯、热塑性聚氨基甲酸酯、丙烯酸酯聚合物或共聚物以及其类似物。纤维增强聚合物可以是彩色的和/或在曝露的表面上含有图形(书写、设计、标识、装饰等)。纤维增强聚合物层的厚度可以是例如0.25到300mm或更大。优选厚度是0.5到12mm。

[0069] 尤其受关注的层压物是具有本发明的泡沫主体的核心的层压物,其根据本发明在两个相对侧面被致密化,并且其在各个致密化表面上粘合到纤维增强聚合物层上以产生夹层结构,其中泡沫核心形成中心。图7中说明此类实施例。在图7中,层压物70包括泡沫主体1,其具有根据本发明产生的中心非致密化部分7和外部致密化层5。纤维增强薄片32经由粘着剂层(未显示)粘合到泡沫主体的外部致密化层5的曝露表面以形成三层层压物。除粘着剂外,在这个实施例中,泡沫主体1与纤维增强薄片32之间不存在插入层。必要时,可以在任一个或两个纤维增强薄片32的外部包括一个或多个额外层。

[0070] 其它层可以存在于任一个或两个纤维增强聚合物层的相对侧面上。

[0071] 如图7中所示的层压物(任选地含有如刚才所描述的一个或多个额外外层)适用作例如冷藏车、建筑物中的冷藏间以及其类似者的隔热板。在此类用途的层压物中,泡沫主体1的未致密化部分7的厚度可以是例如至少10mm厚或至少20mm厚或至少40mm厚。未致密化部分7的体积密度可以是例如24到60kg/m³或28到50kg/m³。每一个致密化层5的面密度可以是0.6到1.1kg/m³或0.7到0.95kg/m³,其体积密度可以各自是至少200kg/m³或至少400kg/

m³,并且其厚度可以是0.5到5mm或1到3mm。各纤维增强塑料薄片32的厚度可以是0.5到12mm并且可以是玻璃增强热固性树脂。

[0072] 在这些层压物中,纤维增强塑料可以使用任何适合的粘着剂粘合到泡沫主体,所述粘着剂如环氧粘着剂、氨基甲酸酯粘着剂、热熔粘着剂或其它类型。

[0073] 本发明的泡沫主体的一个优势是其与其它材料粘合良好,并且当存在脱粘区域时,与常规泡沫相比,所述泡沫更好地阻止那些脱粘区域扩张和扩大。因此,可以从层压物除去中间层,这使得组装简化、成本降低、重量减少(在恒定层压物厚度下)、泡沫厚度可能更大(在相等层压物厚度下)以提高隔热值。

[0074] 提供以下实例以说明本发明,不限制其范围。除非另外指示,否则所有份数和百分比都是以重量计。

[0075] 实例1和2

[0076] 将体积密度为39kg/m³的聚苯乙烯泡沫切成厚度为55mm、宽度为240mm并且长度为260mm的薄片。将铁氟龙(Teflon)薄片放置在160℃下加热的金属板上,并且将聚苯乙烯泡沫薄片放置在铁氟龙板上。在聚苯乙烯泡沫薄片的顶部上施加50-300kPa的压力。聚苯乙烯薄片的底部表面软化,并且泡孔破裂形成致密化层。将薄片保持在所述压力下直到聚苯乙烯泡沫样品的厚度减少到40mm为止。接着移出样品并且立即放置在18℃的温度下、在约8kPa的压力下的金属板上持续约5分钟,直到致密化层的温度降低到约室温为止。

[0077] 所得部分致密化泡沫主体(实例1)具有约38-38.5mm厚并且体积密度大致为初始泡沫的体积密度的未致密化部分;以及约1.5-2mm厚、体积密度为400kg/m³的致密化层。接着将泡沫主体修整到尺寸40mm×200mm×260mm并且切成40×40mm×260 mm部分。

[0078] 除了起始泡沫主体是60mm厚以外,以相同方式制得实例2。在致密化之后,泡沫主体具有约38mm厚并且体积密度大致为初始泡沫的体积密度的未致密化部分;以及约2mm厚、体积密度为400kg/m³的致密化层。

[0079] 三层层压物通过使用四克双组分聚氨基甲酸酯粘着剂将2mm厚、面密度为5.4 kg/m²的铝薄片胶合到未致密化表面,由每一个实例1和2制成。使用相同量的相同粘着剂,将面密度为约2kg/m²的1.5mm厚玻璃纤维增强聚酯薄片胶合到泡沫主体的致密化表面,留下在层压物一端未粘合聚酯薄片的60mm长部分。这一未粘合部分模拟脱粘小片。在20kPa的施加的压力下压缩组装件14小时以使粘着剂固化。这产生聚酯薄片一端未粘合到泡沫主体的层压物。所得层压物分别命名为层压物实例1和2。

[0080] 除了泡沫核心的选择以外,以相同方式制得比较层压物(A)。在这种情况下,泡沫核心是用于制得实例1和2的相同聚苯乙烯泡沫的40mm×40mm×260mm部分。这一部分的体积密度是39kg/m³并且不含有致密化层。

[0081] 如下制得第二比较层压物(B)。将相同未致密化聚苯乙烯泡沫的40×40×260mm部分一侧胶合到如先前所描述的铝薄片。将体积密度为850kg/m³的2mm胶合板薄片胶合到泡沫部分的另一侧,并且在胶合板部分的顶部上胶合已描述的纤维增强聚酯层,留下如前所述的60mm未粘合部分。这一组装件在与另一样本一样的压力下固化14小时。

[0082] 如下测试每一个层压物的剥离强度。将装载块胶合到玻璃增强聚酯(GRP)层的脱粘末端。将另一个装载块胶合到相同末端处的相对铝层。接着根据E2004-10,以100 mm/min的十字头行进速度持续100mm的总位移来测量剥离强度。测定剥离能量并且剥离能量被计

算为剥离能量除以由十字头移动产生的剥离面积。另外,肉眼检验剥离样品以确定失败模式。结果如在表1中。

[0083] 表1

[0084]

名称	剥离能量, N/m	失败模式
比较A	160	粘结泡沫失败
层压物实例1	>240	粘结泡沫失败
层压物实例2	N.D.	GRP粘结失败
比较B	N.D.	GRP粘结失败

[0085] 比较B表示制得冷藏车的板中的常用实践,其中在泡沫核心与GRP层之间插入胶合板层以减少脱粘区域扩张。其表示目标性能水平。如所示,比较样品B由于GRP薄片的失败而不是泡沫核心而不合格。

[0086] 比较样品A显示使用未在粘合表面上致密化的泡沫核心而除去胶合板层的作用。剥离能量较低,并且失败模式是泡沫粘结失败。

[0087] 层压物实例1和2显示本发明的作用。在层压物实例1中,失败模式仍是粘结泡沫失败,但剥离能量增加了超过50%。复合材料对脱粘扩张更具有抗性。当致密化层略微较厚时,如在层压物实例2中一般,完全避免了泡沫失败。实例2类似于比较样品B进行,但不需要在泡沫与GRP层之间插入中间坚硬层(胶合板)。

[0088] 实例3

[0089] 将体积密度为 39kg/m^3 的聚苯乙烯泡沫切成厚度为80mm、宽度为200mm并且长度为260mm的薄片。将铁氟龙薄片放置在 160°C 下加热的金属板上,并且将聚苯乙烯泡沫薄片放置在铁氟龙板上。在聚苯乙烯泡沫薄片的顶部上施加50-300kPa的压力。聚苯乙烯薄片的底部表面软化,并且泡孔破裂形成致密化层。将薄片保持在所述压力下直到聚苯乙烯泡沫样品的厚度减少到60mm为止。接着移出样品并且立即放置在 18°C 的温度下、在约8kPa的压力下的金属板上持续约5分钟,直到致密化层的温度降低到约室温为止。接着在泡沫相对侧面上重复致密化和冷却过程,直到其厚度减少到40mm为止。所得部分致密化泡沫(实例3)具有约36mm厚的未致密化核心和核心的每一侧上的约2mm厚致密化层。致密化层体积密度是约 400kg/m^3 。

[0090] 分别根据EN12667/EN8301-91和EN1602/ISO 845-95测量实例3的热导率(λ 值)和密度。

[0091] 为了进行比较(比较样品C),测量起始泡沫(即,无致密化)的热导率和密度。

[0092] 作为另一个比较(比较样品D),通过将如先前所描述的胶合板薄片胶合到每一侧来将36mm厚起始泡沫部分制成三层层压物。测量热导率和密度。

[0093] 这一测试的结果如表2中所报告。

[0094] 表2

[0095]

名称	λ (mW/m · K)	体积密度 (kg/m^3)
实例3	29.2	78
比较C	27.6	39

比较D	33	120
-----	----	-----

[0096] 如从表2中的数据可见,部分致密化方法仅使得 λ 微微提高(实例3相对于比较样品C)。因此,可以在仅略微损失隔热值的情况下以相等厚度使用部分致密化泡沫。比较样品D显示面对具有胶合板的泡沫层(如制得冷藏车和建筑物的隔热板中常见的)以及减少泡沫厚度以获得相同总样品厚度的作用。与比较样品C相比, λ 提高约20%。这一数据说明本发明的部分致密化泡沫取代用作隔热板中的核心的常规泡沫核心/胶合板组装件的较大优势。

[0097] 实例4

[0098] 将体积密度为 39kg/m^3 的聚苯乙烯泡沫切成厚度为70mm、宽度为200mm并且长度为260mm的薄片。将铁氟龙薄片放置在 160°C 下加热的金属板上,并且将聚苯乙烯泡沫薄片放置在铁氟龙板上。在聚苯乙烯泡沫薄片的顶部上施加50–300kPa的压力。聚苯乙烯薄片的底部表面软化,并且泡孔破裂形成致密化层。将薄片保持在所述压力下直到聚苯乙烯泡沫样品的厚度减少到55mm为止。接着移出样品并且立即放置在 18°C 的温度下、在约8kPa的压力下的金属板上持续约5分钟,直到致密化层的温度降低到约室温为止。接着在泡沫相对侧面上重复致密化和冷却过程,直到其厚度减少到40mm为止。所得部分致密化泡沫(实例4)具有约36–37mm厚的未致密化核心和核心的每一侧上的约1.5–2mm厚致密化层。致密化层体积密度是约 400kg/m^3 。

[0099] 根据EN 826测定实例3和4的抗压强度。将样品切成40mm厚 $\times$ 40mm宽和120mm 长的尺寸。将WTF-EC-12紧固件(针对ASTM C364测试所设计)施加到测试样本的各个末端上以防止末端失败。安装泡沫,其中致密化表面与十字头移动方向平行。结果如在表3中。

[0100] 以相同方式评估比较样品C的抗压强度。结果在表3中。

[0101] 表3

[0102]

名称	描述	屈服抗压强度, kPa
实例3	在两侧致密化	>1400
实例4	在两侧致密化	>800
比较样品C	未致密化泡沫	330

[0103] 这一数据说明由于泡沫的部分致密化,抗压强度极大提高。

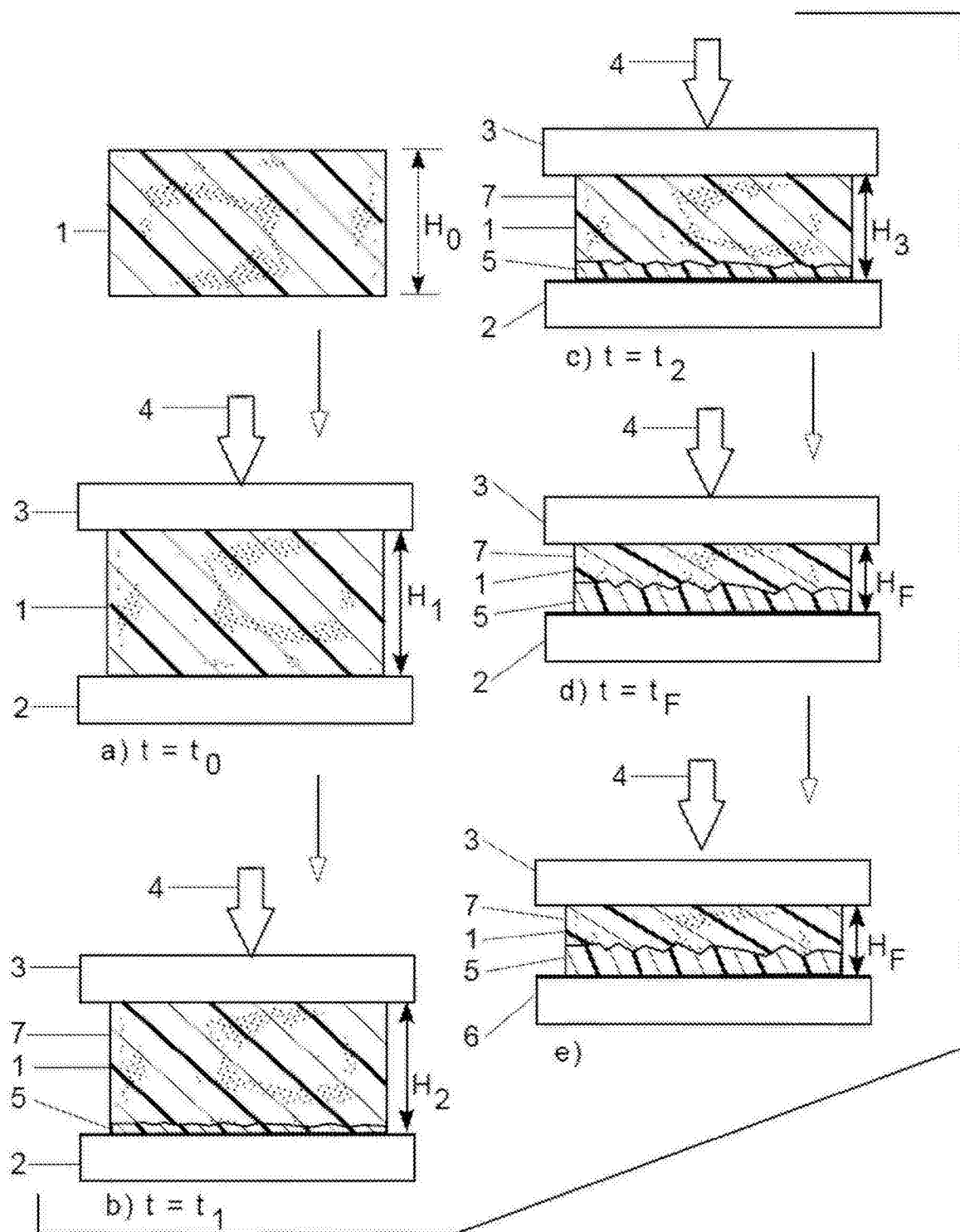


图1

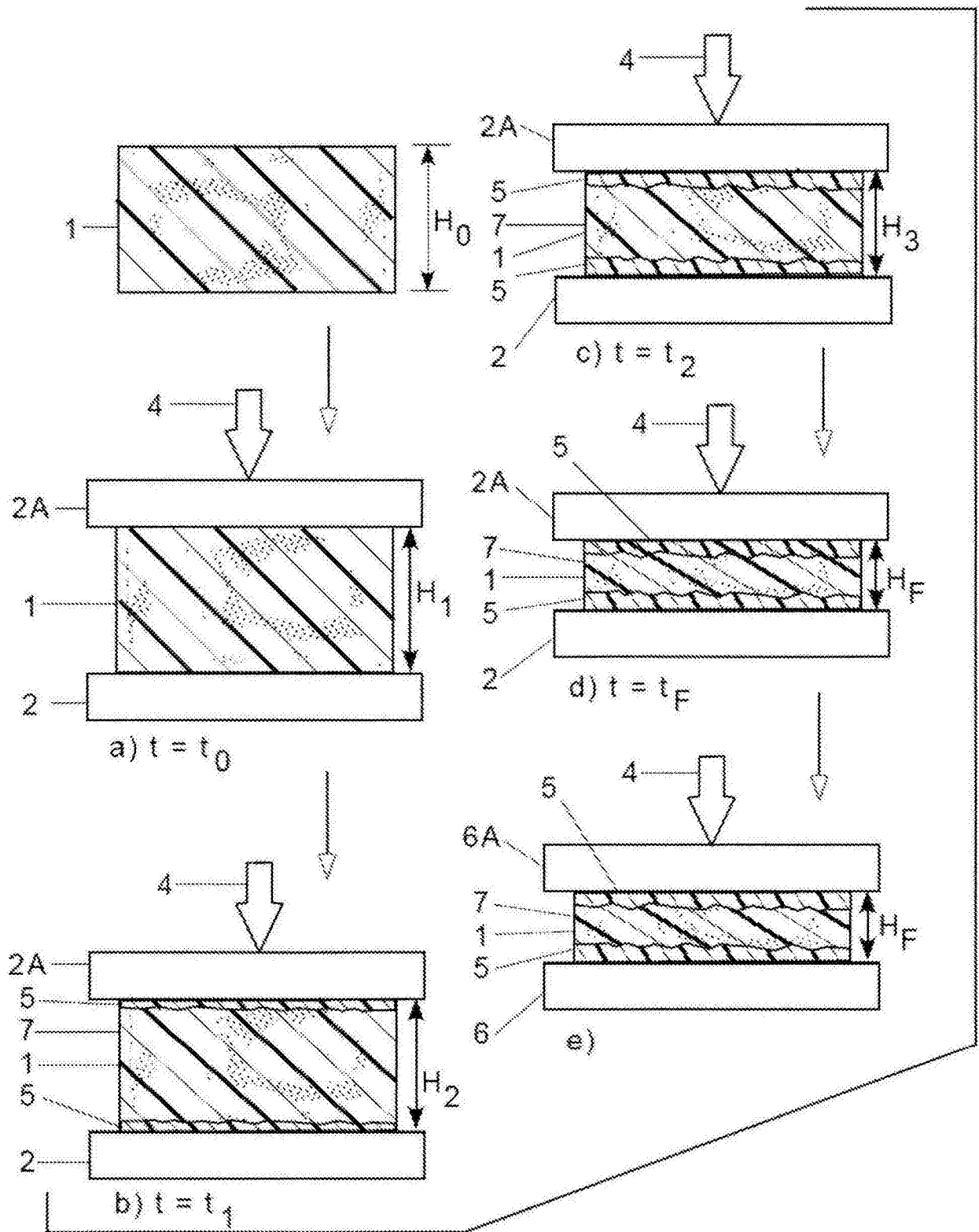


图2

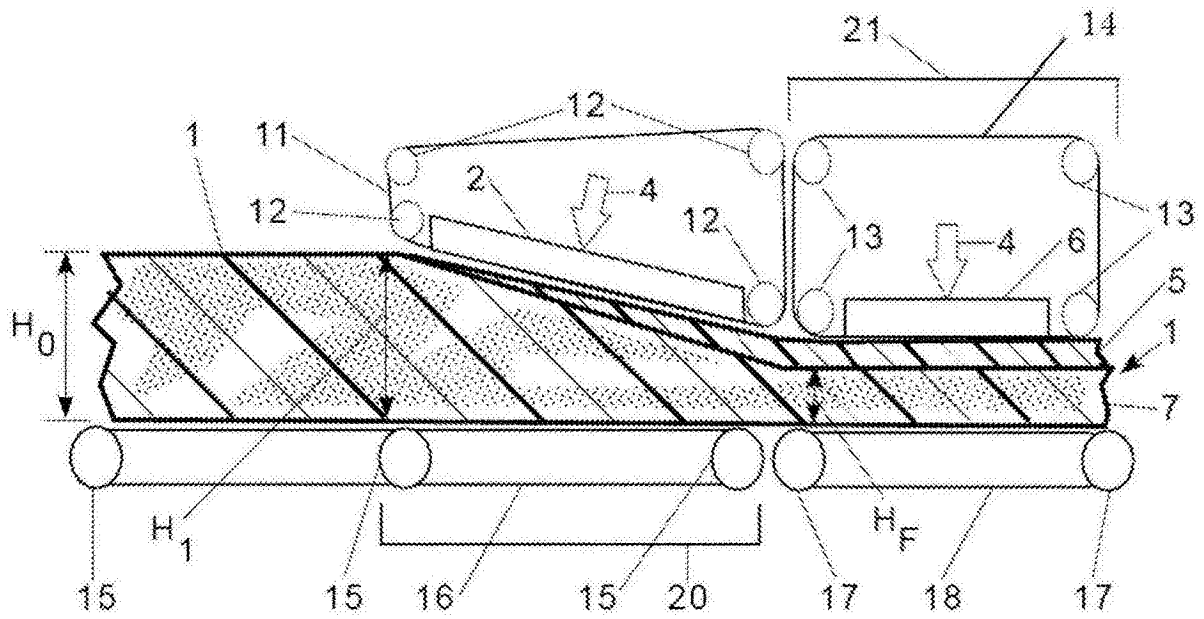


图3

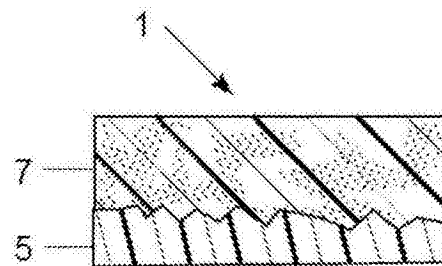


图4

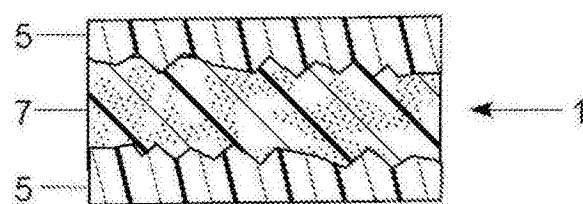


图5

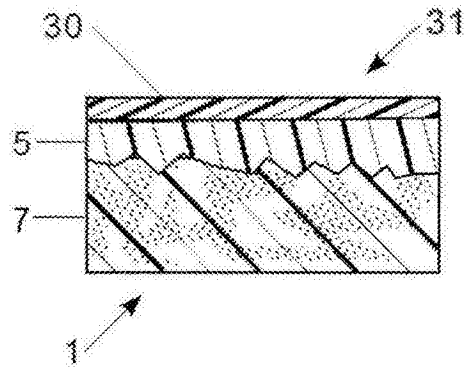


图6

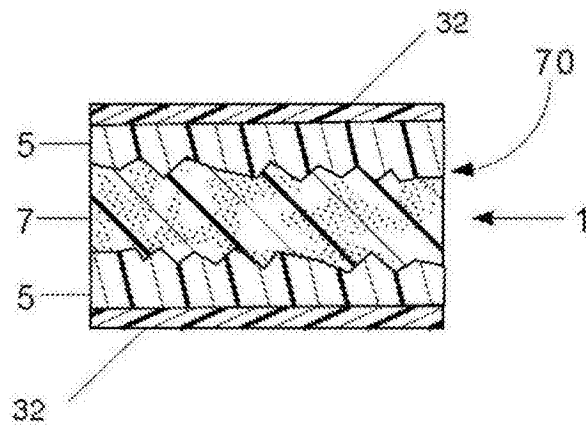


图7