



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959942 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200880127661.3

(22) 申请日 2008.12.22

(30) 优先权数据

61/017,421 2007.12.28 US

61/091,169 2008.08.22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087911 2008.12.22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/086251 EN 2009.07.09

(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 米格尔·A·普列托

凯特杰·奥斯瓦尔德

恩里克·托里斯

托马斯·T·奥尔格尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1705712 A, 2005.12.07, 权利要求 1-7, 说明书第 4 页第 18-24 行, 第 16 页第 8-31 行, 第 17 页第 29-31 行.

CN 1740220 A, 2006.03.01, 全文.

CN 1534061 A, 2004.10.06, 全文.

审查员 田野

权利要求书3页 说明书28页 附图3页

(54) 发明名称

用于制备吸振垫的具有高填充量的基于 PE 的交联弹性泡沫体以及用于鞋用制品和地面材料应用的制品

(57) 摘要

具有高填充量的交联泡沫体,所述泡沫体可由以下物质形成:A) 结晶度为 21%或更低的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于 15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;B) 使用 ASTM D1084 测量粘度(布鲁克菲尔德粘度,350°F)在 500-20,000cP 之间的聚烯烃;和 C) 填料,其中所述交联泡沫体包括 10-80 重量份填料/100 重量份组分 A、B 和 C。在本发明公开的实施方案的其它方面,所述交联泡沫体可任选地包括一种或多种以下物质:D) 至少一种结晶度大于 21wt%的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量为 15mol%或更高的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;和 E) 防焦剂。

1. 一种用于鞋用制品或用作吸振垫的交联泡沫体,所述泡沫体含有以下物质的反应产物:

A. 结晶度为 21%或更低的第一聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于 15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;

B. 使用 ASTM D1084 测量粘度为 500-20,000cP 的第二聚烯烃,所述第二聚烯烃具有大于 21wt%的结晶度;

C. 填料,其中所述交联泡沫体含有 10-80 重量份填料/100 重量份组分 A 和 B。

2. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述交联泡沫体含有至少一种以下物质:

D. 防焦剂;和

E. 至少一种结晶度大于 21wt%的第三聚烯烃,乙酸乙烯酯含量为 15mol%或更高的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合。

3. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述交联泡沫体含有 20-80 重量份填料/100 重量份组分 A 和 B。

4. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中使用过氧化物固化剂使组分 A 和 B 交联。

5. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中使用热活化固化体系或辐射诱导固化体系使组分 A 和 B 交联。

6. 权利要求 5 的交联泡沫体,其中所述热活化固化体系含有硫和环氧化物中的至少一种。

7. 权利要求 5 的交联泡沫体,其中所述辐射活化固化体系含有电子束诱导固化体系和 γ 射线诱导固化体系中的至少一种。

8. 权利要求 2 的交联泡沫体,其中使用硅烷衍生的化合物使组分 A 和 B 交联。

9. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中使用二甲苯可萃取物测量,所述泡沫体含有至少 30wt%凝胶含量。

10. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述填料含有回用料和碳酸钙中的至少一种。

11. 权利要求 2 的交联泡沫体,其中,在交联之前,所述泡沫体含有热塑性组合物,所述热塑性组合物含有:

i. 20-80wt%的组分 A;

ii. 25-75wt%的组分 E;

iii. 大于 0 且小于 6wt%的组分 B;

iv. 大于 0 且小于 1wt%的组分 D;和

v. 5-50wt%的组分 C;

其中上述重量百分数基于组分 A、B、C、D 和 E 的总重量。

12. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述交联泡沫体的密度为 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $500\text{kg}/\text{m}^3$ 。

13. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述交联泡沫体的开孔体积小于 30%。

14. 权利要求 1 的交联泡沫体,其中所述交联泡沫体的厚度为 1-80mm。

15. 一种形成交联泡沫体的方法,所述方法包括:

合并以下成分,形成可膨胀组合物:

A. 结晶度为 21%或更低的第一聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于 15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;

B. 使用 ASTM D1084 测量粘度为 500-20,000cP 的第二聚烯烃,所述第二聚烯烃具有大于 21wt%的结晶度;

C. 填料,其中所述交联泡沫体含有 10-80 重量份填料/100 重量份组分 A、B 和 C;和

D. 发泡剂;

使至少一部分组分 A 和 B 交联;并且

使所述可膨胀组合物发泡。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述可膨胀组合物进一步含有:

E. 防焦剂;和

F. 至少一种结晶度大于 21wt%的第三聚烯烃,乙酸乙烯酯含量为 15mol%或更高的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;并且

所述方法包括:

使至少一部分组分 A、B 和 F 交联。

17. 权利要求 15 的方法,其中所述可膨胀组合物含有 20-80 重量份填料/100 重量份组分 A 和 B。

18. 权利要求 15 的方法,其中使用过氧化物固化剂使组分 A 和 B 交联。

19. 权利要求 15 的方法,其中使用热活化固化体系或辐射诱导固化体系使组分 A 和 B 交联。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述热活化固化体系含有硫和环氧化物中的至少一种。

21. 权利要求 19 的方法,其中所述辐射活化固化体系含有电子束诱导固化体系和 γ 射线诱导固化体系中的至少一种。

22. 权利要求 15 的方法,其中使用硅烷衍生的化合物使组分 A 和 B 交联。

23. 权利要求 15 的方法,其中所述填料含有回用料和碳酸钙中的至少一种。

24. 权利要求 15 的方法,其中所述可膨胀组合物含有:

i. 20-80wt%的组分 A;

ii. 25-75wt%的组分 E;

iii. 大于 0 且小于 6wt%的组分 B;

iv. 大于 0 且小于 1wt%的组分 F;和

v. 5-50wt%的组分 C;

vi. 1-5wt%的组分 D;

其中上述重量百分数基于组分 A、B、C、D、E 和 F 的总重量。

25. 权利要求 24 的方法,其中所述可膨胀组合物进一步含有:

G. 1-5wt%的过氧化物固化剂;

其中所述重量百分数基于组分 A、B、C、D、E、F 和 G 的总重量。

26. 权利要求 16 的方法,其中所述合并包括在足以使至少一部分组分 A、B 和 F 熔融的温度下将组分 A、B、C、D、E 和 F 混合。

27. 权利要求 16 的方法,其中所述合并包括在挤出机和熔体捏合机中的至少一种中将各组分混合。

28. 权利要求 27 的方法,所述方法进一步包括:

将所述可膨胀组合物注入热模具;并且

保持热模,使得保持的温度和时间足以使所述可膨胀组合物固化和使所述发泡剂分解;

其中使所述可膨胀组合物发泡包括打开模具。

29. 一种人造草皮、地毯、或地面材料,其含有权利要求 1 的吸振垫。

30. 一种鞋、靴、或鞋用制品,其含有权利要求 1 的吸振垫。

用于制备吸振垫的具有高填充量的基于 PE 的交联弹性泡沫体以及用于鞋用制品和地面材料应用的制品

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本申请公开的实施方式一般性地涉及适于用作吸振层的交联泡沫体。在另一方面,本申请公开的实施方式涉及可用于鞋用制品 (footware) 的交联泡沫体,所述鞋用制品例如鞋或靴的部件 (包括鞋底、鞋底夹层 (midsole)) 或完整的鞋或靴。在另一方面,本申请所述的实施方式涉及一种含有交联泡沫体吸振层的合成草皮和其它地面材料应用,其中所述泡沫体可含有高达 50% 的填料。

背景技术

[0003] 鞋用制品的常规制品包括两个主要部件,上面结构和鞋底结构。上面结构提供了对脚的覆盖,从而相对于鞋底结构稳固地容纳和安置脚。此外,上面结构可具有保护脚并提供透气的结构,从而使脚冷却并除汗。鞋底结构与上面结构的下表面固定,且通常位于脚和地面之间。除了减弱地面反应力以外,鞋底结构可提供牵引力并控制可能有害的脚部运动,例如过度向后转动 (over-pronation)。因此,上面结构和鞋底结构合作提供适用于宽范围的走动活动 (例如散步和跑步) 的舒适结构。以下更详细地讨论上面结构和鞋底结构的通用特性和结构。

[0004] 上面结构在鞋的内部形成空隙以容纳脚。该空隙具有脚的一般形状,并由踝部开口提供空隙入口。因此,上面结构沿着脚的中央和侧面,并围绕脚的后跟区,在脚的后背和脚趾区之上延伸。通常将束紧装置结合到上面结构,以选择性增加踝关节开口的大小,并允许穿戴者改变上面结构的某一尺寸,特别是围长 (girth),以适应不同比例脚。此外,上面结构可包括在束紧装置以下延伸以提高鞋的舒适性的鞋舌,并且上面结构可包括鞋帮后跟坚硬部分以限制脚后跟的运动。

[0005] 各种材料可用于制备上面结构。例如,鞋用制品的上面结构可由多个材料层形成,这些层包括外层、中层、和内层。例如,形成上面结构的外层的材料可基于耐磨性、柔韧性、和透气性而选择。关于外层,脚趾区和脚后跟区可由皮革、合成皮革、或橡胶材料形成,以赋予较高等级的耐磨性。皮革、合成皮革、和橡胶材料可能不具有期望程度的柔韧性和透气性。因此,上面结构的外层的各个其它区可由合成纺织品形成。因此,上面结构的外层可由各自为上面结构的特定区赋予不同性能的众多材料要素形成。

[0006] 上面结构的中层可由减弱地面反应力并保护脚避免碰到可能接触上面结构的物体的轻质聚合物泡沫材料形成。类似地,上面结构的内层可由吸湿纺织品形成,该吸湿纺织品从直接环绕脚的区域除汗。在运动鞋的一些制品中,各层可用粘合剂连接,并且可利用缝合将各要素连接在单层内或者用于增强上面结构的特定区。

[0007] 鞋底结构通常结合多个层,这些层通常称为内底、鞋底夹层、和外底。内底为位于上面结构内且与脚的底 (下) 表面相邻以提高鞋的舒适性的薄的提高舒适性的部件。鞋

底夹层,在传统上沿着上面结构的整个长度与上面结构连接,形成鞋底结构的中层且用于多种目的,包括控制脚运动和减弱地面反应力。鞋跟形成鞋与地面接触的部件,且通常由持久的耐磨材料形成,包括纹饰以改善牵引力。

[0008] 常规鞋底夹层的主要部件为有弹性的聚合物泡沫材料,例如聚氨酯或乙烯-乙酸乙烯酯(ethylvinylacetate),该聚合物泡沫材料在整个鞋的长度延伸。鞋底夹层中聚合物泡沫材料的性质主要取决于多种因素,包括鞋底夹层的尺寸结构和聚合物泡沫体所选的材料的具体特性,包括聚合物泡沫材料的密度。通过改变整个鞋底夹层的这些因素,可以改变相对劲度、地面反应力减弱的程度、和能量吸收性能以满足鞋用制品预期使用的活动的具体要求。

[0009] 还发现各种泡沫体在人造草皮中用作吸振层。人造草皮由从片状基底向上延展的多个个人造草簇(artificial grass tufts)组成。通常将草皮铺在准备好的平的地面上形成运动场,以预期模拟天然草底运动场的表面。

[0010] 对于某些类型的游戏来说,在草皮下方和在坚固的地下载体表面之上放置回弹的地下垫(underpad),提供吸振效果。此外,在一些情况下,砂子或其他粒状物材料层置于地毯基础片材的上表面和绳股周围。这类结构的实例公开于1983年6月21日授予Frederick T. Haas, Jr. 的美国专利4389435中。另一实例公开于1987年1月20日授予Seymour A. Tomarin 的美国专利4637942中。

[0011] 另外,放置在有弹性的地下垫上的由草状地毯形成的人造草皮的实例公开于1970年12月29日授予Carter等人的美国专利3,551,263,该专利披露了聚氨酯泡沫地下垫;1967年7月25日授予Faria等人的美国专利3,332,828,该专利披露了PVC泡沫塑料或聚氨酯泡沫塑料地下垫;1987年1月20日授予Seymour A. Tomarin 的美国专利4,637,942,该专利披露了橡胶状地下垫;1989年11月21日授予Hans-Urich Brietschidel 的美国专利4,882,208,该专利示例了一种闭孔交联聚乙烯泡沫地下垫;1971年8月3日授予Theodore Buchholz 等人的美国专利3,597,297,该专利披露了具有空隙的聚氨酯地下垫;和1985年3月19日授予James W. Leffingwell 的美国专利4,505,960,该专利披露了由聚氯乙烯、聚乙烯、聚氨酯、聚丙烯等的弹性体泡沫制备的吸振垫。

[0012] 当然,吸振层可更广泛地用于其它应用,例如,地面的能量衰减和鞋的吸振垫。因此,仍需要用于形成吸振层的改进的材料和方法。还需要可用于形成鞋或靴的各部分(包括鞋底、鞋底夹层、或鞋的其它各部分)的改进的材料。

[0013] 发明概述

[0014] 在一方面,本申请公开的实施方式涉及具有高填充量的交联泡沫体,所述泡沫体可由以下物质形成:A) 结晶度为21%或更低的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;B) 使用ASTMD1084测量粘度(布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度,350°F)在500-20,000cP之间的聚烯烃;和C) 填料,其中所述交联泡沫体包括10-80重量份填料/100重量份组分A、B和C。

[0015] 在本申请公开的实施方式的其它方面,所述交联泡沫体可任选地包括一种或多种以下物质:D) 至少一种结晶度大于21wt%的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量为15mol%或更高的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;和E) 防焦剂。

[0016] 再一方面,本申请公开的实施方式涉及包括吸振垫的人造草皮,或者涉及鞋、靴或

鞋用制品,其由具有高填充量的交联泡沫体形成,所述泡沫体可由以下物质制备:A) 结晶度为 21%或更低的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于 15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;B) 使用 ASTM D1084 测量粘度(布鲁克菲尔德粘度,350°F)在 500-20,000cP 之间的聚烯烃;和 C) 填料,其中所述交联泡沫体包括 10-80 重量份填料/100 重量份组分 A、B 和 C。

[0017] 本申请公开的其他方式的其它方面涉及一种形成交联泡沫体的方法,所述方法包括:合并以下成分,形成可膨胀组合物:A) 结晶度为 21%或更低的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量小于 15mol%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;B) 使用 ASTM D1084 测量粘度为 500-20,000cP 的聚烯烃;C) 填料,其中所述交联泡沫体包括 10-80 重量份填料/100 重量份组分 A、B 和 C;和 D) 发泡剂;使至少一部分组分 A、B 和 C 交联;以及使所述可膨胀组合物发泡。

[0018] 在用于形成本申请所述的交联泡沫体的方法的其它方面,所述可膨胀组合物还可包括 E. 防焦剂;和 F. 至少一种结晶度大于 21wt%的聚烯烃,乙酸乙烯酯含量为 15mol%或更高的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或其组合;以及所述方法包括使至少一部分组分 A、B 和 F 交联。

[0019] 由以下描述和所附权利要求,本发明的其它方面和优点是显而易见的。

[0020] 附图概述

[0021] 图 1 说明结合有根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体作为吸振垫的人造草皮体系。

[0022] 图 2 用图比较根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体的周期加载测试(cyclic loading test)结果与对比泡沫体样品的结果。

[0023] 图 3 用图比较根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体的周期加载测试结果与对比泡沫体样品的结果。

[0024] 图 4 用图比较根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体的周期加载测试结果与对比泡沫体样品的结果。

[0025] 图 5 用图比较根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体的周期加载测试结果与对比泡沫体样品的结果。

[0026] 图 6 用图比较根据本申请公开的其他方式的交联泡沫体的周期加载测试结果与对比泡沫体样品的结果。

[0027] 发明详述

[0028] 一般定义和测量方法:

[0029] 下述术语应当具有对于本发明目的来说的给定含义:

[0030] “聚合物”是指由通过共价化学键连接的重复结构单元或单体组成的分子量大的分子组成的物质。术语“聚合物”通常包括,但不限于,均聚物、共聚物,例如嵌段、接枝、无规和交替共聚物,三元共聚物等,及其共混物和改性物。此外,除非具体地说明,术语“聚合物”应当包括分子结构的所有可能的几何结构。这些结构包括全同立构、间同立构、无规结构等。

[0031] “互聚物(interpolymer)”是指通过至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。通用术语“互聚物”包括术语“共聚物(copolymer)”(它通常用于是指由两种不同单体制

备的聚合物)以及术语“三元共聚物”(它通常用于是指由三种不同单体制备的聚合物)。称为“互聚物”的一组物质还包括通过聚合四种或更多种单体制备的聚合物。

[0032] 根据 ASTM D792, 测量树脂和组合物的密度。

[0033] 根据 ASTM D3575/W/B, 测量泡沫体的密度。

[0034] 根据 ASTM D1238, 针对含乙烯作为聚合物内主要组分的聚合物, 在 190°C 下, 使用 2.16kg 的重物, 测量“熔体指数 (I2)”。根据 ASTM D1238, 针对含丙烯作为聚合物内主要组分的聚合物, 在 230°C 下, 使用 2.16kg 的重物, 测量“熔体流动速度 (MFR)”。

[0035] 使用凝胶渗透色谱 (GPC), 在配有四个线性混合床柱子的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱单元 (Polymer Laboratories (20 微米粒度)) 上, 测量聚合物的分子量分布 (MWD)。烘箱温度为 160°C, 且自动取样器的热区在 160°C 和温热区在 145°C。溶剂为含 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的 1,2,4-三氯苯。流速为 1.0ml/min 和注射量为 100 微升。通过在温和搅拌下, 在 160°C, 在含 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的氮气吹扫的 1,2,4-三氯苯内溶解样品 2.5 小时, 制备约 0.2wt% 用于注射的样品溶液。

[0036] 通过使用 10 个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物 (获自 Polymer Laboratories, 范围为 580-7,500,000g/mol 的 EasiCal PS1) 结合其洗脱体积, 进行分子量的测量。通过使用用于聚丙烯 (正如 Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers 和 A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984) 中所述), 和用于聚苯乙烯 (正如 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971) 中所述) 的合适 Mark-Houwink 系数, 根据 Mark-Houwink 方程: $[N] = KM^a$ (其中 $K_{pp} = 1.90E-04$, $a_{pp} = 0.725$ 和 $K_{ps} = 1.26E-04$, $a_{ps} = 0.702$), 测量聚丙烯的当量分子量。通过常规的 GPC, 根据 Williams, T.; Ward, I. M. Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition (1968), 6 (9), 621-624 所述的步骤, 测量“分子量分布”或 MWD。系数 B 为 1。系数 A 为 0.4316。

[0037] 定义术语高压低密度类型树脂, 是指在高于 14,500psi (100MPa) 的压力下, 在高压釜或管状反应器内, 使用自由基引发剂例如过氧化物, 部分或完全均聚或共聚聚合物 (参见, 例如 US 4,599,392, 在此通过参考引入), 且包括“LDPE”, 它也可称为“高压乙烯聚合物”或“高度支化的聚乙烯”。对于使用光散射法测量的大于 1000000g/mol 的分子量来说, 这些材料的累积检测仪分数 (CDF) 大于约 0.02。可如 WO2005/023912A2 所述测量 CDF, 在此通过参考引入关于 CDF 的教导。优选的高压低密度聚乙烯材料 (LDPE) 的熔体指数 MI (I2) 小于约 20, 更优选小于约 15, 最优选小于 10, 并大于约 0.1, 和更优选大于约 0.2, 最优选大于 0.3g/10min。优选的 LDPE 的密度为约 0.915g/cm³-0.930g/cm³, 且更优选小于 0.925g/cm³。

[0038] “结晶度”是指聚合物组合物的原子尺寸或结构顺序。结晶度常常用结晶材料的体积分数或百分数表示或者作为原子或分子可能如何以规则图案排列, 即成为晶体的量度。可相当精确地, 且通过热处理, 在非常宽的范围内调节聚合物的结晶度。“结晶”、“半晶”聚合物拥有一级转变点或结晶熔点 (Tm), 这通过差示扫描量热法 (DSC) 或相当的技术测量。该术语可与术语“半晶”互换使用。术语“无定形”是指缺少结晶熔点的聚合物, 这通过差示扫描量热法 (DSC) 或相当的技术测量。

[0039] 差示扫描量热法 (DSC) 是检测半晶聚合物的熔融和结晶可使用的常见技术。在标

准教科书中描述了 DSC 测量的一般原理和应用 DSC 研究半晶聚合物（例如，E. A. Turi 编辑，*Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981）。DSC 是适合于测量聚合物的熔融特征的方法。

[0040] 使用获自 TA Instruments, Inc 的型号 Q1000DSC, 进行 DSC 分析。通过下述方法校正 DSC。首先, 通过在 -90°C 到 290°C 下运行 DSC, 且在 DSC 铝锅内没有任何样品的情况下, 获得基线。然后, 通过加热样品到 180°C , 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度下冷却样品到 140°C , 接着在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下, 从 140°C 加热样品到 180°C , 分析 7mg 新鲜钢样品。测量钢样品的熔化热和熔融的开始, 并检测得到, 熔融的开始为 0.5°C 至 156.6°C , 和熔化热为 $0.5\text{J}/\text{g}$ – $28.71\text{J}/\text{g}$ 。然后, 通过在 DSC 锅内, 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度下, 从 25°C 冷却小滴新鲜样品到 -30°C , 分析去离子水。在 -30°C 等温保持样品 2 分钟, 并以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度加热到 30°C 。测量熔融的开始并检测到在 $0^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内。

[0041] 在 190°C 的起始温度（表示为“起始温度”），将聚合物样品挤压成薄膜。称取约 5–8mg 样品并置于 DSC 锅内。在锅上使盖子卷边 (crimp), 以确保密闭氛围。将 DSC 锅置于 DSC 池内, 然后在约 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度下加热到比样品的熔融温度高约 60°C 的温度 (T_0)。在这一温度下保持样品约 3 分钟。然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度将样品冷却到 -40°C , 并在该温度等温保持 3 分钟。随后, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热样品, 直到完全熔融。分析来自于这一实验的焓变曲线的峰值熔融温度、开始结晶温度和峰值结晶温度, 熔化热和结晶热, 以及感兴趣的任何其他 DSC 分析。

[0042] 当分析含聚丙烯结晶度的聚合物的结晶度时, T_0 为 230°C 。当存在聚乙烯结晶度和在样品内不存在聚丙烯结晶度时, T_0 为 190°C 。

[0043] 根据下式, 计算结晶度 wt%: 结晶度 (%) = $\Delta H / \Delta H_0 \times 100\%$, 以便熔化热 (ΔH) 除以完美聚合物晶体的熔化热 (ΔH_0), 然后乘以 100%。对于乙烯结晶度来说, 认为 ΔH_0 是 $290\text{J}/\text{g}$ 。例如, 当熔融其聚乙烯结晶时, 测量乙烯 – 辛烯共聚物的熔化热为 $29\text{J}/\text{g}$; 相应的结晶度为 10wt%。对于丙烯结晶度来说, 认为 ΔH_0 是 $165\text{J}/\text{g}$ 。例如, 当熔融其丙烯结晶时, 测量丙烯 – 乙烯共聚物的熔化热为 $20\text{J}/\text{g}$; 相应的结晶度为 12.1wt%。

[0044] 泡沫体

[0045] 在一方面, 本申请所述的实施方式涉及交联热塑性泡沫体。在另一方面, 本申请公开的实施方式涉及具有较高填充量的交联热塑性泡沫体。这种泡沫体由于高填充量而在尺寸上稳定且成本低。

[0046] 本申请公开的交联泡沫体可基于聚烯烃 – 聚烯烃弹性体体系, 例如塑性体和弹性体组分的共混物, 例如 α – 链烯烃共聚物、链烯烃嵌段共聚物、和乙烯 – 丙烯 – 二烯三元共聚物。在所选择的实施方式中, 所用的聚合物共混物可提供各种机械性质, 例如硬度、泡沫密度、剖层撕开力 (split tear)、压缩变定、以及耐收缩性和耐磨性。共混的聚合物组分可具有类似的或不相似的熔体指数、结晶度、和分子量分布。在一些实施方式中, 一种聚合物组分可具有低结晶度, 例如小于约 21%, 而第二聚合物组分可具有较高的结晶度, 例如大于约 21%。

[0047] 本申请公开的交联泡沫体还可包括低分子量聚烯烃作为润滑剂。这样的组分提供的润滑可以加工具有高填充量的组合物, 例如高达约 50wt% 交联泡沫体的组合物。

[0048] 在一些实施方式中, 可将如上所述的这种组合物注塑或压塑成交联泡沫体。在其

它实施方式中,本申请公开的交联泡沫体可通过扁平模头片材挤出而形成。这种泡沫体还可以再粉碎和/或再循环,形成类似的最终用途制品,例如鞋用制品或吸振垫。

[0049] 用于形成本申请所述泡沫体的组合物可含有半晶聚合物和高填充量,且还可用于工业加工,例如混配、注塑、压塑,等。填料和结晶材料在加工过程中均可由于剪切或高熔融温度而产生过多热量。对于受控交联和发泡,例如通过适当选择固化剂、发泡剂、和加工温度,应避免任何固化剂和发泡剂过早分解。

[0050] 此外,已发现,较高密度组分和高填料含量组合物所需的较高的加工温度可能需要使用防焦剂,例如当使用过氧化物固化体系时。通过使用防焦剂还可在较热温度下加工,这样还可提供降低这种组合物和过氧化物体系的循环次数的优点。在一些实施方式中,循环次数可降低至多 40%。

[0051] 本申请所述的交联泡沫体的实施方式可用于人造草皮体系。本申请所述的交联泡沫体的其它实施方式可用于鞋用制品应用(例如软凉鞋、高跟凉鞋、鞋底夹层、鞋跟、整体鞋底(unisoles),等等)、运动制品、家具、和使用泡沫体的其它应用。本申请所述泡沫体的其它应用可包括玩具、汽车应用、头盔、运输和运动场座椅、吸声应用、胶带、垫圈和密封剂。

[0052] 如上所述,本申请所述的交联泡沫体可使用多种组分形成,包括各种热塑性聚合物、填料、防焦剂、固化剂、发泡剂,等等。以下更详细地讨论这些组分中的每一种。

[0053] 热塑性聚合物

[0054] 用于形成本申请公开的交联泡沫体的热塑性聚合物可根据具体的应用和期望的结果而变化。在一种实施方式中,例如,所述聚合物为烯烃聚合物。本申请所用的烯烃聚合物通常是指由具有通式 C_nH_{2n} 的烃单体形成的一类聚合物。所述烯烃聚合物可以共聚物形式存在,例如互聚物、嵌段共聚物、或多嵌段互聚物或共聚物。

[0055] 在一种具体的实施方式中,例如,烯烃聚合物可包括乙烯与至少一种共聚单体的 α -烯烃互聚物,所述共聚单体选自 C_3 - C_{20} 直链、支链或环状二烯、或乙烯烯基化合物,如乙酸乙烯酯,和由式 $H_2C = CHR$ 表示的化合物,其中 R 为 C_1 - C_{20} 直链、支链或环状烷基、或 C_6 - C_{20} 芳基。共聚单体的实例包括丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

[0056] 在其它实施方式中,所述聚合物可为丙烯与至少一种共聚单体的 α -烯烃互聚物,所述共聚单体选自乙烯、 C_4 - C_{20} 直链、支链或环状二烯、和由式 $H_2C = CHR$ 表示的化合物,其中 R 为 C_1 - C_{20} 直链、支链或环状烷基或 C_6 - C_{20} 芳基。共聚单体的实例包括乙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。在一些实施方式中,所述共聚单体占互聚物的约 5wt% 至约 25wt%。在一种实施方式中,使用丙烯-乙烯互聚物。

[0057] 可用于本公开中的聚合物的其它实例包括烯烃的均聚物和共聚物(包括弹性体),所述烯烃例如乙烯、丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯,所述均聚物和共聚物的典型代表有聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-3-甲基-1-丁烯、聚-3-甲基-1-戊烯、聚-4-甲基-1-戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯共聚物、和丙烯-1-丁烯共聚物; α -烯烃与共轲或非共轲二烯的共聚物(包括弹性体),典型的代表有乙烯-丁二烯共聚物和乙烯-乙叉降冰片烯共聚物;和聚烯烃(包括弹性体),如两种或更多种 α -烯烃与共轲或非共轲二烯的共聚

物,典型的代表有乙烯-丙烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二环戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-1,5-己二烯共聚物、和乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物;乙烯-乙烯基化合物共聚物,如具有N-羟甲基官能的共聚单体的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、具有N-羟甲基官能的共聚单体的乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸类或乙烯-(甲基)丙烯酸类共聚物、和乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物;苯乙烯类共聚物(包括弹性体),如聚苯乙烯、ABS、丙烯腈-苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物;和苯乙烯嵌段共聚物(包括弹性体),如苯乙烯-丁二烯共聚物及其水合物、和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物;聚乙烯基化合物,如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、聚丙烯酸甲酯、和聚甲基丙烯酸甲酯;聚酰胺,如尼龙6、尼龙6,6和尼龙12;热塑性聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚碳酸酯、聚苯醚,等。可单独使用这些树脂,或者以两种或更多种的组合的形式使用它们。

[0058] 在具体的实施方式中,可使用聚烯烃,如聚丙烯、聚乙烯,及其共聚物和共混物,以及乙烯-丙烯-二烯三元共聚物。在一些实施方式中,所述烯属聚合物包括Elston的美国专利3,645,992中所述的均匀聚合物(homogeneous polymers);授权给Anderson的美国专利4,076,698中所述的高密度聚乙烯(HDPE);非均匀(heterogeneously)支化的线型低密度聚乙烯(LLDPE);非均匀支化的极低密度线型聚乙烯(ULDPE);均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚物;均匀支化的基本上线型的乙烯/ α -烯烃聚合物,其可通过例如美国专利5,272,236和5,278,272中披露的方法制备,将该方法公开的内容通过参考并入本申请;非均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃聚合物;和高压自由基聚合的乙烯聚合物和共聚物,如低密度聚乙烯(LDPE)。

[0059] 在另一实施方式中,所述聚合物可包括乙烯-羧酸共聚物,如,乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物,如可以以商标名ELVAX(Dupont)得到的那些,乙烯-丙烯酸(EAA)和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,如可以以商标名PRIMACORTM得自Dow Chemical Company,以NUCRELTM得自DuPont,和以ESCORTM得自ExxonMobil,和描述于美国专利4,599,392、4,988,781和59,384,373中的那些,将这些专利的全部内容都通过参考并入本申请。示例性的聚合物包括聚丙烯(抗冲改性聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯、和无规乙烯/丙烯共聚物),各种类型的聚乙烯,包括高压自由基聚合的LDPE、Ziegler Natta LLDPE、金属茂PE,包括Ziegler-Natta PE和金属茂PE的多反应器PE(“在反应器内(in reactor)”)共混物,如美国专利6,545,088、6,538,070、6,566,446、5,844,045、5,869,575和6,448,341中所公开的产品。均匀聚合物如烯烃塑性体和弹性体、基于乙烯和丙烯的共聚物(例如可以以商标名VERSIFYTM购自Dow Chemical Company和以VISTAMAXXTM购自ExxonMobil的聚合物)也可用于一些实施方式中。当然,也可使用聚合物的共混物。在一些实施方式中,共混物包括两种不同的Ziegler-Natta聚合物。在其它实施方式中,所述共混物可包括Ziegler-Natta和金属茂聚合物的共混物。仍然在其它实施方式中,本申请所用的热塑性树脂可为两种不同的金属茂聚合物的共混物。

[0060] 在一种具体的实施方式中,所述聚合物可包括乙烯与共聚单体(包括链烯烃,如1-辛烯)的 α -烯烃互聚物。该乙烯和辛烯的共聚物可与另一聚合物(如乙烯-丙烯酸共聚物)组合使用。当一起存在时,该乙烯和辛烯的共聚物与乙烯-丙烯酸共聚物之间的重量比可为约1:10至约10:1,例如约3:2至约2:3。该聚合物,如乙烯-辛烯共聚

物的结晶度可小于约 21wt%。在一些实施方式中,聚合物的结晶度可为 5-21%。

[0061] 在其它实施方式中,用于本申请所述泡沫体的聚合物的结晶度可大于约 21%。例如,在一些实施方式中,用于本申请所述组合物的聚烯烃的结晶度可大于 21wt% 至约 50wt%;在其它实施方式中,为约 25 至约 40wt%。在一类实施方式中,本申请公开的组合物可包括多种聚合物的混合物,其中该混合物可包括结晶度为 21wt% 或更低的聚合物和结晶度大于 21wt% 的聚合物。

[0062] 在一种具体的实施方式中,所述聚合物可含有至少一种低密度聚乙烯 (LDPE)。所述聚合物可含有在高压釜工艺或管式工艺中制备的 LDPE。在本文件的其它地方定义用于这种实施方式的合适的 LDPE。

[0063] 在一种具体的实施方式中,所述聚合物可含有至少两种低密度聚乙烯。所述聚合物可含有在高压釜工艺、管式工艺中制备的 LDPE,或其组合。在本文件的其它地方定义用于这种实施方式的合适的 LDPE。

[0064] 在一种具体的实施方式中,所述聚合物可含有乙烯与包含链烯烃的共聚单体(例如 1-辛烯)的 α -链烯烃互聚物。乙烯和辛烯共聚物可与另一种聚合物如低密度聚乙烯 (LDPE) 组合使用。当共同存在时,该乙烯和辛烯共聚物与 LDPE 的重量比可为约 60 : 40 至约 97 : 3,例如约 80 : 20 至约 96 : 4。所述聚合物,例如乙烯-辛烯共聚物,的结晶度可小于约 50%,例如小于约 25%。在一些实施方式中,聚合物的结晶度可为 5-35%。在其它实施方式中,结晶度可为 7-20%。在本文件的其它地方定义用于这种实施方式的合适的 LDPE。

[0065] 在一种具体的实施方式中,所述聚合物可含有乙烯与含有链烯烃的共聚单体(例如 1-辛烯)的 α -链烯烃互聚物。乙烯和辛烯共聚物可单独存在或与至少两种选自以下的其它聚合物组合使用:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、和高密度聚乙烯 (HDPE)。当共同存在时,乙烯和辛烯共聚物、LDPE、和 HDPE 的重量比使得该组合物含有组合物总重量的 3-97wt% 的一种组分,余量为其它两种组分。所述聚合物,例如乙烯-辛烯共聚物,的结晶度可小于约 50%,例如小于约 25%。在一些实施方式中,聚合物的结晶度可为 5-35%。在其它实施方式中,结晶度可为 7-21%。

[0066] 本申请公开的实施方式也可包括可含至少一种多嵌段烯烃互聚物的聚合物组分。合适的多嵌段烯烃互聚物可包括在美国临时专利申请 60/818911 中所述的那些。术语“多嵌段共聚物”是指含优选以直链方式连接的两种或更多种化学不同区域或链段(称为“嵌段”)的聚合物,亦即含相对于聚合的烯属官能度,尾尾相连,而不是以侧链或接枝方式相连的化学不同单元的聚合物。在一些实施方式中,各嵌段在其内掺入的共聚单体的用量或类型、密度、结晶度大小、可归因于这一组合物中的聚合物的微晶尺寸、区域规则度 (regio-regularity) 或区域不规则度 (region-irregularity)、支化量,其中包括长支链或超支化链的含量,均匀性,或任何其他化学或物理性能方面不同。多嵌段共聚物的特征在于多分散性指数 (PDI 或 M_w/M_n) 的独特分布,嵌段长度分布,和 / 或嵌段数量分布,这是制备该共聚物的独特工艺导致的。更具体地,当在连续工艺中生产时,该聚合物的实施方式可拥有范围为约 1.7- 约 8 的 PDI,在其他实施方式中,为约 1.7- 约 3.5,在其他实施方式中,为约 1.7- 约 2.5,和在再一实施方式中,为约 1.8- 约 2.5 或约 1.8- 约 2.1。当以间歇或半间歇工艺生产时,该聚合物的实施方式可拥有范围为约 1.0- 约 2.9 的 PDI,在其他实施方

式中,为约 1.3-约 2.5,在其他实施方式中,为约 1.4-约 2.0,和在再一实施方式中,为约 1.4-约 1.8。

[0067] 多嵌段烯烃互聚物的一个实例是乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物。多嵌段烯烃互聚物的另一实例是丙烯/ α -烯烃互聚物。以下描述集中于乙烯作为主要单体的互聚物,但相对于一般的聚合物特征,以类似的方式应用到丙烯基多嵌段互聚物上。。

[0068] 乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物可包括聚合形式的乙烯和一种或更多种可共聚的 α -烯烃共聚单体,其特征不在于化学或物理性能不同的两种或更多种聚合单体单元的多个(即两个或更多)嵌段或链段(嵌段共聚物),优选多嵌段互聚物。在一些实施方式中,多嵌段互聚物可用下式表示:

[0069] $(AB)_n$

[0070] 其中 n 至少为 1,优选大于 1 的整数,如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更高;“A”表示硬嵌段或链段;“B”表示软嵌段或链段。优选地, A 和 B 以直链方式连接,而不是以支链或星形方式连接。“硬”链段是指其中在一些实施方式中,乙烯以大于 95wt% 的用量,和在其他实施方式中,以大于 98wt% 的用量存在的聚合单元嵌段。换句话说,在硬链段内的共聚单体的含量在一些实施方式中,小于 5wt%,和在其他实施方式中,小于硬链段总重量的 2wt%。在一些实施方式中,硬链段包括所有或基本上所有的乙烯。另一方面,“软”链段是指其中在一些实施方式中,共聚单体含量大于软链段总重量的 5wt%,在各种其他实施方式中,大于 8wt%,大于 10wt%,或大于 15wt% 的聚合单元嵌段。在一些实施方式中,在软链段内的共聚单体含量可以大于 20wt%,在各种其他实施方式中,大于 25wt%,大于 30wt%,大于 35wt%,大于 40wt%,大于 45wt%,大于 50wt%,或大于 60wt%。

[0071] 在一些实施方式中, A 嵌段和 B 嵌段沿着聚合物链无规分布。换句话说,嵌段共聚物不具有例如下述结构:AAA-AA-BBB-BB。

[0072] 在其他实施方式中,嵌段共聚物不具有第三个嵌段。在再一其他实施方式中,嵌段 A 或嵌段 B 均不包括两个或更多个链段(或子嵌段),例如末端(tip)链段。

[0073] 多嵌段共聚物的特征可在于平均嵌段指数 ABI 的范围大于 0 到约 1.0,和分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3。平均嵌段指数 ABI 是从 20°C 至 110°C,且以 5°C 递增的情况下,对于在制备型 TREF 中获得的每一聚合物部分的嵌段指数(BI)的重量平均:

[0074] $ABI = \sum (w_i BI_i)$

[0075] 其中 BI_i 是在制备型 TREF 中获得的多嵌段互聚物的第 i 个级分的嵌段指数, w_i 是第 i 个级分的重量百分数。

[0076] 类似地,平均值的二次矩(second moment)的平方根,在下文中称为二次矩重均嵌段指数,可如下定义:

[0077] 二次矩重量平均 BI =
$$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1)\sum w_i}{N}}}$$

[0078] 对于每个聚合物级分, BI 由以下两个方程之一(这两个方程给出相同的 BI 值)定义:

[0079] $BI = \frac{1/T_X - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}}$ 或 $BI = -\frac{\ln P_X - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$

[0080] 其中 T_x 是对于第 i 个级分来说,分析的温升洗脱分级 (analytical temperature rising elution fractionation, ATREF) 的洗脱温度 (优选以开尔文计), P_x 是第 i 个级分的乙烯摩尔分数,其可如下所述通过 NMR 或 IR 测定。 P_{AB} 是整个乙烯 / α - 烯烃互聚物 (在分级之前) 的乙烯摩尔分数,其也通过 NMR 或 IR 测定。 T_A 和 P_A 是纯“硬链段”的 ATREF 洗脱温度和乙烯摩尔分数 (其是指互聚物的结晶链段)。作为近似,或者对于“硬链段”的组成未知的聚合物, T_A 和 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。

[0081] T_{AB} 是与所述多嵌段互聚物具有相同组成 (具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数) 和分子量的无规共聚物的 ATREF 洗脱温度。 T_{AB} 可使用以下方程由乙烯的摩尔分数 (通过 NMR 测定) 计算:

$$[0082] \quad \ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

[0083] 其中 α 和 β 是两个常数,这两个常数可通过使用组成宽泛的无规共聚物和 / 或具有窄组成的成分表征的无规乙烯共聚物的许多充分表征的制备型 TREF 分数校正测定。应当注意, α 和 β 可随不同仪器而变化。而且,人们需要使用产生校正所使用的制备型 TREF 级分和 / 或无规共聚物用的合适的分子量范围和共聚单体类型,采用具有感兴趣的聚合物组成,产生合适的校正曲线。存在轻微分子量效果。若从类似分子量范围获得校正曲线,则这种效果基本上可忽略。在一些实施方式中,无规乙烯共聚物和 / 或无规共聚物中的制备型 TREF 级分满足下述关系式:

$$[0084] \quad \ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

[0085] 对于窄组成的无规共聚物和 / 或宽组成的无规共聚物的制备型 TREF 级分来说,上述校正方程式将乙烯的摩尔分数 P 与分析的 TREF 洗脱温度 T_{ATREF} 相关联。 T_{x0} 是相同组成且具有 P_x 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。可根据 $\ln P_x = \alpha / T_{x0} + \beta$ 计算 T_{x0} 。相反, P_{x0} 是相同组成且具有 T_x 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数,它可根据 $\ln P_{x0} = \alpha / T_x + \beta$ 计算。

[0086] 一旦获得每个制备型 TREF 级分的嵌段指数 (BI),就可计算整个聚合物的重均嵌段指数,ABI。在一些实施方式中,ABI 大于 0 但是小于约 0.4,或者为约 0.1 至约 0.3。在其它实施方式中,ABI 大于约 0.4 且至多约 1.0。优选地,ABI 应该为约 0.4 至约 0.7,约 0.5 至约 0.7,或者约 0.6 至约 0.9。在一些实施方式中,ABI 为约 0.3 至约 0.9,约 0.3 至约 0.8,或者约 0.3 至约 0.7,约 0.3 至约 0.6,约 0.3 至约 0.5,或者约 0.3 至约 0.4。在其它实施方式中,ABI 为约 0.4 至约 1.0,约 0.5 至约 1.0,或者约 0.6 至约 1.0,约 0.7 至约 1.0,约 0.8 至约 1.0,或者约 0.9 至约 1.0。

[0087] 多嵌段互聚物的另一特征是互聚物可包括可通过制备型 TREF 获得的至少一种聚合物级分,其中所述级分的嵌段指数大于约 0.1 且至多约 1.0,并且所述聚合物的分子量分布, M_w/M_n , 大于约 1.3。在一些实施方式中,聚合物级分的嵌段指数大于约 0.6 且至多约 1.0,大于约 0.7 且至多约 1.0,大于约 0.8 且至多约 1.0,或者大于约 0.9 且至多约 1.0。在其它实施方式中,聚合物级分的嵌段指数大于约 0.1 且至多约 1.0,大于约 0.2 且至多约 1.0,大于约 0.3 且至多约 1.0,大于约 0.4 且至多约 1.0,或者大于约 0.4 且至多约 1.0。还在其它实施方式中,聚合物级分的嵌段指数大于约 0.1 且至多约 0.5,大于约 0.2 且至多约 0.5,大于约 0.3 且至多约 0.5,或者大于约 0.4 且至多约 0.5。还在其它实施方式中,聚合物级分的嵌段指数大于约 0.2 且至多约 0.9,大于约 0.3 且至多约 0.8,大于约 0.4 且至多约 0.7,

或者大于约 0.5 且至多约 0.6。

[0088] 用于本发明的实施方式中的乙烯 α -烯烃多嵌段互聚物可为乙烯与至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃的互聚物。互聚物还可包括 C_4 - C_{18} 二烯烃和 / 或链烯基苯。可用于与乙烯聚合的合适的饱和和共聚单体包括例如烯属不饱和单体、共轭或非共轭二烯、多烯烃、链烯基苯, 等。这些共聚单体的实例包括 C_3 - C_{20} α -烯烃, 如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯, 等。尤其优选 1-丁烯和 1-辛烯。其它合适的单体包括苯乙烯、卤代-或烷基取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯、和脂环烃 (naphthenics) (如环戊烯、环己烯和环辛烯)。

[0089] 本申请公开的多嵌段共聚物可以不同于常规的无规共聚物, 聚合物的物理共混物, 以及借助按序的单体添加、流变 (fluxional) 催化剂和阴离子或阳离子活性聚合技术制备的共聚物。特别地, 与在相同结晶度或模量下的相同单体和单体含量的无规共聚物相比, 该互聚物具有较好 (较高) 的通过熔点测量的耐热性, 较高的高温拉伸强度, 和 / 或较高的高温扭矩储能模量 (这通过动态机械分析测定)。与含有相同单体和单体含量的无规共聚物相比, 充填性能可受益于使用多嵌段共聚物的实施方式, 多嵌段共聚物具有较低的压缩变定, 尤其在升高的温度下的较低的压缩变定, 较低的应力松弛, 较高的抗蠕变性, 较高的撕裂强度, 较高的抗粘连性 (blocking resistance), 因较高结晶 (硬化) 温度导致的较快速的凝固 (setup), 较高的恢复率 (尤其在升高的温度下), 较好的耐磨性, 较高的收缩力和较好的油与填料接受度 (oil and filler acceptance)。

[0090] 其它烯烃互聚物包括含有单偏亚乙烯基芳族单体的聚合物, 所述单亚乙烯基芳族单体包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯, 等。尤其是, 可使用含有乙烯和苯乙烯的互聚物。在其它实施方式中, 可使用包括乙烯、苯乙烯和 C_3 - C_{20} α -烯烃, 任选地包括 C_4 - C_{20} 二烯的共聚物。

[0091] 合适的非共轭二烯烃单体可包括具有 6-15 个碳原子的直链、支链或环状二烯烃。合适的非共轭二烯烃的实例包括, 但不限于, 直链脂环族二烯烃, 例如 1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯, 支链脂环族二烯烃, 例如 5-甲基-1,4-己二烯; 3,7-二甲基-1,6-辛二烯; 3,7-二甲基-1,7-辛二烯, 和二氢月桂烯和二脱氢辛烯 (dihydroocinene) 的混合异构体, 单环脂环族二烯烃, 例如 1,3-环戊二烯; 1,4-环己二烯; 1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯, 和多环的脂环族稠合与桥连二烯烃, 例如四氢茛, 甲基四氢茛, 二环戊二烯, 双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯; 链烯基、亚烷基、环链烯基和环亚烷基降冰片烯, 例如 5-亚甲基-2-降冰片烯 (MNB); 5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。在典型地制备 EPDM 所使用的二烯烃当中, 尤其优选的二烯烃是 1,4-己二烯 (HD), 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB), 5-亚乙烯基-2-降冰片烯 (VNB), 5-亚甲基-2-降冰片烯 (MNB) 和二环戊二烯 (DCPD)。

[0092] 根据本申请公开的实施方式可使用的一类理想的聚合物包括乙烯、 C_3 - C_{20} α -烯烃, 尤其是丙烯, 和任选的一种或多种二烯单体的弹性体互聚物。优选用于这种实施方式中的 α -烯烃由式 $CH_2 = CHR^*$ 表示, 其中 R^* 为具有 1-12 个碳原子的直链或支链烷基。合适的 α -烯烃的实例包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。尤其优选的 α -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物在本领域中通常称为 EP 或 EPDM

聚合物。用于制备这种聚合物,尤其是多嵌段 EPDM 型聚合物的合适的二烯包括含有 4-20 个碳原子的共轭或非共轭、直链或支链、环状或多环的二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯、和 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0093] 本申请所述的聚合物(均聚物、共聚物、互聚物和多嵌段互聚物)的熔体指数, I_2 , 在一些实施方式中,可为 0.01-2000g/10 分钟;在其它实施方式中,可为 0.01-1000g/10 分钟;在其它实施方式中,可为 0.01-500g/10 分钟;以及还在其它实施方式中,可为 0.01-100g/10 分钟。在某些实施方式中,所述聚合物的熔体指数, I_2 , 可为 0.01-10g/10 分钟, 0.5-50g/10 分钟, 1-30g/10 分钟, 1-6g/10 分钟, 或者 0.3-10g/10 分钟。在某些实施方式中,聚合物的熔体指数可以为约 1g/10 分钟, 3g/10 分钟或 5g/10 分钟。在其它实施方式中,聚合物的熔体指数可大于 20dg/分钟;在其它实施方式中,大于 40dg/分钟;以及还在其它实施方式中,大于 60dg/分钟。

[0094] 在一些实施方式中,本申请所述的聚合物的分子量, M_w , 可为 1,000g/mol 至 5,000,000g/mol;在其它实施方式中,可为 1000g/mol 至 1,000,000g/mol;在其它实施方式中,可为 10,000g/mol 至 500,000g/mol;以及还在其它实施方式中,可为 10,000g/mol 至 300,000g/mol。在一些实施方式中,本申请所述的聚合物的密度可为 0.80-0.99g/cm³;对于含有乙烯的聚合物,可为 0.85g/cm³ 至 0.97g/cm³;以及在某些实施方式中,可为 0.87g/cm³ 至 0.94g/cm³。

[0095] 在一些实施方式中,本申请所述的聚合物可具有高于 10MPa 的拉伸强度;在其它实施方式中,拉伸强度 \geq 11MPa;以及还在其它实施方式中,拉伸强度 \geq 13MPa。在一些实施方式中,本申请所述的聚合物在 11cm/分钟的十字头分离速率(crosshead separation rate)下的断裂伸长率可为至少 600%;在其它实施方式中,可为至少 700%;在其它实施方式中,可为至少 800%;以及还在其它实施方式中,可为至少 900%。

[0096] 在一些实施方式中,本申请所述的聚合物的储能模量比, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, 可为 1-50;在其它实施方式中,可为 1-20;以及还在其它实施方式中,可为 1-10。在一些实施方式中,所述聚合物的 70°C 压缩应变可小于 80%;在其它实施方式中,可小于 70%;在其它实施方式中,可小于 60%;以及还在其它实施方式中,可小于 50%, 小于 40%, 以及低至 0% 的压缩变形。

[0097] 在一些实施方式中,乙烯/ α -烯烃互聚物的熔化热可小于 85J/g。在其它实施方式中,乙烯/ α -烯烃互聚物的粒料粘连强度(pellet blocking strength)可等于或小于 100 磅/英尺²(4800Pa);在其它实施方式中,可等于或小于 501bs/ft²(2400Pa);还在其它实施方式中,等于或小于 51bs/ft²(240Pa), 以及低至 01bs/ft²(0Pa)。

[0098] 在一些实施方式中,使用两种催化剂、添加不同量的共聚单体制备的嵌段聚合物可具有 95:5 至 5:95 的由此形成的嵌段重量比。在一些实施方式中,弹性互聚物的乙烯含量为 20-90%, 二烯含量为 0.1-10%, 且 α -烯烃含量为 10-80%, 基于聚合物的总重量。在其它实施方式中,多嵌段弹性聚合物具有 60-90% 的乙烯含量, 0.1-10% 的二烯含量, 和 10-40% 的 α -烯烃含量, 基于聚合物的总重量。在其它实施方式中,所述互聚物的门尼粘度(Mooneyviscosity)(ML(1+4)125°C)可为 1-250。在其它实施方式中,这种聚合物可具有 65-75% 的乙烯含量, 0-6% 的二烯含量, 和 20-35% 的 α -烯烃含量。

[0099] 在某些实施方式中,所述聚合物可为丙烯-乙烯共聚物或互聚物,其乙烯含量为5-20wt%,熔体流动速率(230°C,2.16kg重物)为0.5-300g/10分钟。在其它实施方式中,丙烯-乙烯共聚物或互聚物的乙烯含量可为9-12wt%,熔体流动速率(230°C,2.16kg重物)可为1-100g/10分钟。

[0100] 在一些具体的实施方式中,该聚合物是基于丙烯的共聚物或互聚物。在一些实施方式中,丙烯/乙烯共聚物或互聚物的特征在于具有基本上全同立构的丙烯序列。术语“基本上全同立构的丙烯序列”和类似的术语是指该序列通过¹³C NMR测定的全同立构三单元组(isotactic triad)(mm)大于约0.85,优选大于约0.90,更优选大于约0.92,最优选大于约0.93。全同立构三单元组是本领域公知的,描述于例如美国专利5,504,172和WO 00/01745中,其是指根据通过¹³C NMR光谱测定的共聚物分子链中的三单元组单元得到的全同立构序列。在其它具体的实施方式中,乙烯- α 烯烃共聚物可为乙烯-丁烯、乙烯-己烯、或乙烯-辛烯共聚物或互聚物。在其它具体的实施方式中,丙烯- α 烯烃共聚物可为丙烯-乙烯或丙烯-乙烯-丁烯共聚物或互聚物。

[0101] 本申请所述的聚合物(均聚物、共聚物、互聚物、多嵌段互聚物)可使用单中心催化剂制备,其重均分子量可为约15,000至约5百万,例如约20,000至约1百万。聚合物的分子量分布可为约1.01至约80,例如约1.5至约40,例如约1.8至约20。

[0102] 在一些实施方式中,该聚合物可具有30-100的肖氏A硬度(Shore A hardness)。在其它实施方式中,该聚合物的肖氏A硬度可为40-90;在其它实施方式中,可为30-80;以及还在其它实施方式中,可为40-75。

[0103] 烯烃聚合物、共聚物、互聚物和多嵌段互聚物可通过在其聚合物结构内掺入至少一个官能团而被官能化。示例性的官能团可包括例如烯属不饱和的单-和二-官能的羧酸、烯属不饱和的单-和二-官能的羧酸酐、其盐及其酯。可将这种官能团接枝到烯烃聚合物上,或者可将它与乙烯和任选的其它共聚单体共聚,形成乙烯、官能的共聚单体和任选的其它共聚单体的互聚物。将官能团接枝到聚乙烯上的方法描述于例如美国专利4,762,890、4,927,888、和4,950,541中,将这些专利公开的全部内容并入本申请。一种特别有用的官能团是马来酸酐。

[0104] 存在于官能聚合物中的官能团的量可变化。在一些实施方式中,官能团存在的量可为至少约0.1wt%;在其它实施方式中,可为至少约0.5wt%;在一些实施方式中,可为1.0wt%;在其它实施方式中,可为至少约5wt%;以及还在其它实施方式中,为至少约7wt%。在一些实施方式中,官能团存在的量可小于约35wt%;在其它实施方式中,可小于约30wt%;以及还在其它实施方式中,可小于约25wt%。

[0105] 添加剂

[0106] 如果需要,填料、着色剂、光稳定剂和热稳定剂、抗氧化剂、酸清除剂、阻燃剂、加工助剂、和发泡添加剂可用于制备泡沫体。本发明的泡沫体可含有填料材料,根据设计的泡沫体的应用,填料材料的量可为聚合物组分重量的20-100%(干基)。这些任选的成分包括但不限于碳酸钙、二氧化钛粉末、聚合物颗粒、空心玻璃球、聚合物纤维,如基于聚烯烃的短切单丝和类似物。

[0107] 例如,添加剂可包括润湿剂、阻燃剂、表面活性剂、防静电剂、防粘连剂、基于蜡的分散体、颜料、中和剂、增稠剂、增容剂、光亮剂、流变学改进剂、生物杀灭剂、杀真菌剂、增强

纤维,和本领域技术人员已知的其它添加剂。对于本发明的目的是任选地,其它组分可能在制造工艺的过程中和之后对于产品的稳定性是非常有利的。

[0108] 添加剂可包括在含有上述聚合物、共聚物、互聚物和多嵌段互聚物的任何制剂中。合适的添加剂包括填料,例如有机或无机颗粒,包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、金属粉末,有机或无机纤维,包括碳纤维、氮化硅纤维、钢丝或筛网,和尼龙或聚酯绳索 (cording)、纳米尺寸的颗粒、粘土,等;增粘剂、增量油,包括石蜡油或脂环烃油 (naphthelenic oils);以及其它天然的和合成聚合物,包括根据本发明的实施方式的其它聚合物。根据本发明公开的其它实施方式的热塑性组合物也可含有有机或无机填料或其它添加剂如淀粉,滑石,碳酸钙,聚合物纤维(包括尼龙、人造丝、棉、聚酯、和聚芳酰胺),金属纤维、片或颗粒,可膨胀的层状硅酸盐、磷酸盐或碳酸盐,如粘土、云母、二氧化硅、氧化铝、铝硅酸盐或铝磷酸盐,碳须晶 (whisker),碳纤维,纳米颗粒包括纳米管,硅灰石,石墨,沸石,和陶瓷,如碳化硅、氮化硅或二氧化钛。基于硅烷的或其它偶联剂也可用于获得更好的填料粘结 (filler bonding)。

[0109] 上述泡沫体、聚合物和聚合物共混物组合物可含有加工油 (processing oil)、增塑剂和加工助剂。具有某个 ASTM 名称的橡胶加工油和石蜡、环烷烃或芳族加工油都是适合使用的。通常每 100 份总聚合物可使用 0-150 份,更优选 0-100 份,最优选 0-50 份加工油、增塑剂、和 / 或加工助剂。更高量的油往往可以改善得到的产品的加工,但是会以牺牲一些物理性质为代价。另外的加工助剂包括常规的蜡、脂肪酸盐如硬脂酸钙或硬脂酸锌、(聚)醇包括二醇、(聚)醇醚包括二醇醚、(聚)酯包括(聚)二醇酯、及其金属盐衍生物,尤其是 1 族或 2 族金属盐或锌盐的衍生物。

[0110] 对于常规的 TPO、TPV 和 TPE 应用,炭黑是一种可用于 UV 吸收和稳定化性能的添加剂。炭黑的代表性实例包括 ASTM N110、N121、N220、N231、N234、N242、N293、N299、S315、N326、N330、M332、N339、N343、N347、N351、N358、N375、N539、N550、N582、N630、N642、N650、N683、N754、N762、N765、N774、N787、N907、N908、N990 和 N991。这些炭黑具有 9-145g/kg 的碘吸收,和 10-150cm³/100g 的平均孔容。通常,在成本允许的情况下,使用较小粒度的炭黑。对于许多这些应用,本发明的聚合物及其共混物需要很少的或者不需要炭黑,由此允许有很大的设计自由度来包括可供选择的颜料或者根本不包括颜料。

[0111] 包括根据本申请公开的实施方式的热塑性共混物的组合物也可含有橡胶化学领域普通技术人员所知的抗臭氧剂或抗氧化剂。抗臭氧剂可为物理保护剂如蜡状物质(其与表面接触并保护该部分不受氧气或臭氧损害),或者它们可为与氧或臭氧反应的化学保护剂。合适的化学保护剂包括苯乙烯化酚、丁基化的辛基化的酚 (butylated octylated phenol)、丁基化的二(二甲基苄基)酚、对苯二胺、对甲酚和二环戊二烯 (DCPD) 的丁基化的反应产物、聚苯酚类抗氧化剂、氢醌衍生物、喹啉、二苯撑 (diphenylene) 抗氧化剂、硫酯抗氧化剂及其共混物。这些产品的一些代表性的商标名是 WINGSTAY™ S 抗氧化剂、POLYSTAY™ 100 抗氧化剂、POLYSTAY™ 100AZ 抗氧化剂、POLYSTAY™ 200 抗氧化剂、WINGSTAY™ L 抗氧化剂、WINGSTAY™ LHLS 抗氧化剂、WINGSTAY™ K 抗氧化剂、WINGSTAY™ 29 抗氧化剂、WINGSTAY™ SN-1 抗氧化剂、和 IRGANOX™ 抗氧化剂。在一些应用中,所用的抗氧化剂和抗臭氧剂将优选是非着色的 (non-staining) 和非迁移的 (non-migratory)。

[0112] 为了提供对 UV 辐射的额外的稳定能力,也可使用受阻胺光稳定剂 (HALS) 和 UV 吸

收剂。合适的实例包括购自 Ciba Specialty Chemicals 的 TINUVIN™ 123、TINUVIN™ 144、TINUVIN™ 622、TINUVIN™ 765、TINUVIN™ 770、和 TINUVIN™ 780，和购自 Cytex Plastics, Houston TX, USA 的 CHEMISORB™ T944。如美国专利 6,051,681 中所披露的，为了获得优异的表面品质，可额外包括路易斯酸与 HALS 化合物。其它实施方式可包括热稳定剂，如 IRGANOX™ PS 802FL。

[0113] 对于一些组合物，可将另外的混合方法用于预分散热稳定剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、炭黑、UV 吸收剂和 / 或光稳定剂，从而形成母料，并且接着由其形成聚合物共混物。

[0114] 在一些实施方式中，添加剂也可包括加工助剂如硬脂酸盐和硬脂酸、香料、藻类抑制剂 (algae inhibitor)、抗微生物剂和抗真菌剂 (anti-microbiological and anti-fungus agents)、阻燃剂和不含卤素的阻燃剂、以及防滑动和防粘连添加剂 (slip and anti-block additive)。其它实施方式可包括 PDMS 来减少聚合物的耐磨性。聚合物的粘着力也可通过使用增粘剂或用有机硅烷、聚氯丁二烯 (氯丁橡胶) 或其它接枝剂使聚合物官能化或偶联而得到提高。

[0115] 固化剂

[0116] 用于本申请的合适的交联剂 (也称为固化剂或硫化剂) 包括基于硅烷的化合物、基于硫的化合物、基于过氧化物的化合物、或基于酚类的化合物。前述物质的实例可在现有技术中找到，包括美国专利 3,758,643、3,806,558、5,051,478、4,104,210、4,130,535、4,202,801、4,271,049、4,340,684、4,250,273、4,927,882、4,311,628 和 5,248,729。过氧化物固化剂的一个实例为购自 Akzo Nobel 的 PERKADOX 14-40bd。

[0117] 当使用基于硫的固化剂时，也可使用促进剂和固化活化剂 (cure activator)。促进剂用于控制动态硫化所需的时间和 / 或温度，并改善得到的交联制品的性质。在一种实施方式中，使用单一的促进剂或使用主促进剂 (primary accelerator)。主促进剂使用的总量可为约 0.5 至约 4phr，优选约 0.8 至约 1.5phr，基于组合物的总重量。在另一实施方式中，可使用主促进剂和辅助促进剂 (secondary accelerator) 的组合，其中辅助促进剂以较小的量使用例如约 0.05 至约 3phr，从而活化并改善固化制品的性质。促进剂的组合通常产生这样的制品，其性质比使用单一的促进剂产生的那些或多或少地更好。此外，可使用延迟作用促进剂 (delayed action accelerator)，其不受通常的加工温度的影响，在普通硫化反应温度仍然产生满意的固化。也可使用硫化延迟剂。可用于本发明中的合适类型的促进剂是胺类、二硫化物、胍、硫脲、噻唑、秋兰姆、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸盐 (或酯) 和黄原酸盐 (酯)。优选地，主促进剂是亚磺酰胺。如果使用辅助促进剂，那么辅助促进剂优选为胍、二硫代氨基甲酸盐 (或酯) 或秋兰姆化合物。也可使用某些加工助剂和固化活化剂，如硬脂酸和 ZnO。当使用基于过氧化物的固化剂时，共活化剂或活性助剂可与其组合使用。合适的活性助剂尤其包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA)、氰尿酸三烯丙酯 (TAC)、异氰尿酸三烯丙酯 (TAIC)。使用用于部分或完全动态硫化反应的过氧化物交联剂和任选的活性助剂是本领域已知的，并披露于例如以下公开出版物中：“Peroxide Vulcanization of Elastomer”，第 74 卷，第 3 期，2001 年 7 月 -8 月。

[0118] 当聚合物组合物是至少部分交联的时，交联度可通过如下测定：将该组合物溶解于溶剂中指定的时间，并计算凝胶或不可提取的 (unextractable) 组分的百分比。凝胶百分比通常随着交联水平的增加而增加。对于根据本发明的实施方式的固化制品，使用

二甲苯可提取物测定时,凝胶百分比含量理想地为 5-100wt% ;在其它实施方式中,为至少 30wt%凝胶 ;以及还在其它实施方式中,为至多约 90wt%凝胶。

[0119] 发泡剂和相关的添加剂

[0120] 适用于形成本申请所述泡沫体的发泡剂可为物理发泡剂(其通常为与挥发性气体相同的材料,例如,CO₂)或化学发泡剂(其产生挥发性气体)。可使用多于一种的物理发泡剂或化学发泡剂,并且物理发泡剂和化学发泡剂可一起使用。

[0121] 可用于本发明的物理发泡剂包括在泡沫离开模头的温度和压力下为蒸气的任何天然存在的大气物质。可将物理发泡剂以气体、超临界流体、或液体形式,优选以超临界流体或液体形式,最优选以液体形式引入(即,注入)聚合物材料。所用的物理发泡剂取决于所得到的泡沫制品追求的性质。在选择发泡剂时所考虑的其它因素为其毒性、蒸气压特性、易处理性、以及相对于所用聚合物材料的溶解度。由于较容易使用,例如,较少的环境和安全考虑,并且通常不太溶于热塑性聚合物中,优选非易燃、非毒性、非臭氧排空吹塑(depleting blowing)。合适的物理发泡剂包括,例如,二氧化碳、氮气、SF₆、一氧化二氮、全氟化流体如 C₂F₆、氩气、氦气、稀有气体如氙气、空气(氮气和氧气共混物)、以及这些物质的共混物。

[0122] 可用于本发明的化学发泡剂包括,例如,碳酸氢钠和柠檬酸共混物、二亚硝基五亚甲基四胺、对甲苯磺酰肼、4-4'-氧基双(苯磺酰肼)、偶氮二甲酰胺(1,1'-偶氮二甲酰胺)、对甲苯磺酰氨基脲、5-苯基四唑、5-苯基四唑类似物、亚肼基二甲酸二异丙酯、5-苯基-3,6-二氢-1,3,4-氧杂二嗪-2-酮、和硼氢化钠。优选,发泡剂为于 0°C 下蒸气压大于 0.689MPa 的一种或多种挥发性气体或产生这样的气体。CELOGEN AZ130 为可商购自 Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CN 的偶氮二甲酰胺化学发泡剂。

[0123] 所用的发泡剂的总量取决于各种条件,例如混合时的挤出工艺条件、待使用的发泡剂、挤出物的组成、和发泡制品期望的密度。挤出物在本文中定义为包括发泡剂共混物、聚烯烃树脂、和任何添加剂。对于密度为约 1 至约 15lb/ft³ 的泡沫体,挤出物典型地含有约 18 至约 1wt% 的发泡剂。在其它实施方式中,可使用 1% -10% 的发泡剂。

[0124] 用于本发明发泡剂共混物含有小于约 99mol% 的异丁烷。发泡剂共混物典型地含有约 10mol% 至约 60 或 75mol% 的异戊烷。发泡剂共混物更典型地含有约 15mol% 至约 40mol% 的异戊烷。更具体地,发泡剂共混物含有约 25 或 30mol% 至约 40mol% 异丁烷。发泡剂共混物典型地含有至少约 15 或 30mol% 的助发泡剂。更具体地,发泡剂共混物含有约 40 至约 85 或 90mol% 的助发泡剂。发泡剂共混物更典型地含有约 60mol% 至约 70 或 75mol% 的助发泡剂。

[0125] 成核剂或多种成核剂的组合可用于本发明,其优点例如调整泡孔形成及几何形态的能力。成核剂或泡孔尺寸控制剂可为任何常规或有用的成核剂。所用的成核剂的量取决于期望的泡孔尺寸、所选的发泡剂共混物、和期望的泡沫密度。成核剂通常以聚烯烃树脂组合物的约 0.02 至约 20wt% 的量加入。

[0126] 一些预期的成核剂包括无机材料(小颗粒形式),例如粘土、滑石、二氧化硅、和硅藻土。其它预期的成核剂包括在挤出机内的加热温度下分解或反应以放出气体(例如二氧化碳、水、和/或氮气)的有机成核剂。有机成核剂的一个实例为多元羧酸的碱金属盐与碳酸盐或碳酸氢盐的组合。多元羧酸的碱金属盐的一些实例包括,但不限于,2,3-二羟基-丁

二酸的单钠盐（通常称为酒石酸氢钠）、丁二酸的单钾盐（通常称为琥珀酸氢钾）、2-羟基-1,2,3-丙三酸的三钠盐和三钾盐（通常分别称为柠檬酸钠和柠檬酸钾）、和乙二酸的二钠盐（通常称为草酸钠），或多元酸，例如 2-羟基-1,2,3-丙三酸。碳酸盐或碳酸氢盐的一些实例包括，但不限于，碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、和碳酸钙。

[0127] 预期在本发明中可加入不同成核剂的混合物。一些更期望的成核剂包括滑石、晶体二氧化硅、以及柠檬酸和碳酸氢钠的化学计量混合物（具有 1-100%浓度的化学计量混合物，其中载体为合适的聚合物，例如聚乙烯）。可将滑石以载体形式或者以粉末形式加入。

[0128] 在本发明中可使用透气试剂 (gas permeation agent) 或稳定性控制剂来帮助预防或抑制泡沫坍塌。适用于本发明的稳定性控制剂可包括长链脂肪酸与多元醇的偏酯（描述于美国专利 3,644,230 中）、饱和的高级烷基胺、饱和的高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸的全酯（例如描述于美国专利 4,214,054 中的那些）、以及它们的组合（描述于美国专利 5,750,584 中）。

[0129] 可期望作为稳定性控制剂的脂肪酸的偏酯包括称为表面活性试剂或表面活性剂的通用种类的成员。一类优选的表面活性剂包括具有 12-18 个碳原子的脂肪酸与具有 3-6 个羟基的多元醇的偏酯。更优选，长链脂肪酸与多元醇组分的偏酯稳定性控制剂为甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯或其混合物。预期在本发明中可使用其它透气试剂或稳定性控制剂以帮助预防或抑制泡沫坍塌。

[0130] 防焦剂

[0131] 可用于本申请公开的实施方案的防焦剂的实例包括马来酸酐、水杨酸、双三乙氧基甲硅烷基乙烷、N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺、氢醌单甲基醚、以及本领域已知的其它物质。市售可得的防焦剂可包括得自 AH Marks 的 H-TEMPO、和得自 Ciba 的 HP136。

[0132] 弹性泡沫体

[0133] 根据本申请公开的实施方案的泡沫塑料板可视需要包括单层或多层。可采用任何方式来生产泡沫制品，由此产生至少一个泡沫层。本申请所述的泡沫层可通过加压熔体加工法来制备，例如挤出法。挤出机可为串联体系、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机，等等。挤出机可配备有多层环形模头、平膜模头和供料区 (feederblocks)、多层供料区例如在美国专利 4,908,278 (Bland 等人) 所披露的、多叶片或多歧管模头例如得自 Cloeren, Orange, Tex 的 3 层叶片模头 (vane die)。可发泡组合物还可如下制备，将化学发泡剂与聚合物在低于化学发泡剂分解温度的温度下合并，随后发泡。在一些实施方式中，泡沫体可与一层或多层阻挡层 (barrier layer) 共挤出。

[0134] 如上所述，生产本申请所述泡沫体的一种方法为使用挤出机。在这种情况下，可将发泡混合物（视需要，聚合物、填料、发泡剂，等等）挤出。当混合物离开挤出机模头并暴露于降低的压力时，挥发性气体成核并在聚合物内形成泡孔，产生泡沫制品。所得到的泡沫制品可随后在温度受控的流延鼓 (casting drum) 上沉积。流延鼓的速度（即，鼓产生的速度，单位 RPM）可影响泡沫制品的总体厚度。随着流延辊速度的提高，泡沫制品的总厚度可下降。但是，在进行发泡的模头出口处的阻挡层厚度为体系的扩散长度。当将泡沫制品拉伸并在流延鼓上骤冷 (quench) 时，阻挡层厚度可下降，直至泡沫制品固化。换言之，在控制挥发性气体扩散方面，在模头出口处的阻挡层扩散长度（即，厚度）为重要的因素。

[0135] 生产本申请所述泡沫体的第二种方法可包括例如在挤出机或熔体捏合机中将各

组分（视需要，聚合物、填料、发泡剂，等等）混配或熔体捏合，形成可膨胀组合物。随后可将所述可膨胀组合物在热模具中注塑，例如使用用于交联泡沫体的 E166S 型 MAIN Group S. P. A. 注塑机。在将混合物注入模具中后，可将模具温度升高至足以使发泡剂分解的温度和 / 或保持在该温度下。随后可将模具打开，使得快速气泡成核和泡沫膨胀。24 小时后，这样形成的泡沫样片的膨胀可为约 60%。

[0136] 在一些实施方式中，通过上述方法形成的泡沫体可使用过氧化物固化剂交联。在其它实施方式中，泡沫体可使用热活化固化体系交联。热活化固化体系可包括至少一种基于硫或环氧化物的物质。在加工过程中可将热活化固化体系和过氧化物固化剂与其它组分合并，以使泡沫交联。在一些实施方式中，可使用辐射诱导固化体系使泡沫交联。辐射活化固化可包括电子束和 γ 射线中的至少一种。在一些实施方式中，在通过上述方法形成泡沫体后，可进行辐射活化固化。

[0137] 本领域技术人员将理解，还可使用生产本申请公开的泡沫体的其它方法。

[0138] 具有高填充量的交联泡沫体

[0139] 根据本申请公开的实施方式，具有高填充量的交联泡沫体可使用以下组分形成：

[0140] A. 结晶度为 21% 或更低的聚烯烃，乙酸乙烯酯含量小于 15mol% 的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物，或其组合；

[0141] B. 使用 ASTM D1084 测量粘度（布鲁克菲尔德粘度，350° F）在 500-20,000cP 之间的聚烯烃；和

[0142] C. 填料，其中所述交联泡沫体包括 10-80 重量份填料 / 100 重量份组分 A、B 和 C。

[0143] 在其它实施方式中，所述交联泡沫体可任选地包括一种或多种以下物质：

[0144] D. 至少一种结晶度大于 21wt% 的聚烯烃，乙酸乙烯酯含量为 15mol% 或更高的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物，或其组合；和

[0145] E. 防焦剂。

[0146] 在其它实施方式中，交联泡沫体可包括 20-80 重量份填料 / 100 重量份组分 A、B 和 C；在其它实施方式中，可包括 25-80 重量份填料 / 100 重量份组分 A、B 和 C；在其它实施方式中，可包括 30-80 重量份填料 / 100 重量份组分 A、B 和 C；以及还在其它实施方式中，可包括 40-80 重量份填料 / 100 重量份组分 A、B 和 C。填料可包括如上所述的那些（参见“添加剂”），例如碳酸钙。填料还可包括聚合物回用料。

[0147] 在一类实施方式中，交联泡沫体可包括：

[0148] i. 20-80wt% 的组分 A；

[0149] ii. 25-75wt% 的组分 B；

[0150] iii. 大于 0 至 6wt% 的组分 C；

[0151] iv. 大于 0 至 1wt% 的组分 D；和

[0152] v. 5-50wt% 的组分 E；

[0153] 其中上述重量百分数基于组分 A、B、C、D 和 E 的总重量。

[0154] 在另一类实施方式中，交联泡沫体可包括：

[0155] vi. 40-60wt% 的组分 A；

[0156] vii. 40-60wt% 的组分 B；

[0157] viii. 2.5-4wt% 的组分 C；

[0158] ix. 0.25-0.5wt%的组分D;和

[0159] x. 20-35wt%的组分E;

[0160] 其中上述重量百分数基于组分A、B、C、D和E的总重量。

[0161] 此外,本申请公开的交联泡沫体可包括发泡剂或其分解产物。在一些实施方式中,发泡剂或其分解产物可存在(在形成本申请公开的交联泡沫体组合物之前和/或之后)的量为约1至约5wt%,基于组分A-E和发泡剂的总重量;在其它实施方式中,为约2至约3wt%。

[0162] 本申请公开的交联泡沫体可使用过氧化物固化剂交联。在其它实施方式中,可使用热活化固化体系或辐射诱导固化体系使至少一部分组分A、B和C交联。热活化固化体系可包括至少一种基于硫或环氧化物的物质。辐射活化固化体系可包括电子束和 γ 射线中的至少一种。例如,当使用过氧化物固化剂时,过氧化物的用量可为组合物的约1至约5wt%,基于组分A-E、发泡剂、和过氧化物的总重量;在其它实施方式中,为约1至约2.5wt%。

[0163] 在所选的实施方式中,可用于公开的实施方式的泡沫体的厚度可在1-500mm之间;在其它实施方式中,为5-100mm;在其它实施方式中,为8-30mm;以及还在其它实施方式中,为10-20mm。在所选的实施方式中,泡沫体的密度可为约20-600kg/m³;在其它实施方式中,为25-500kg/m³;在其它实施方式中,为50-350kg/m³;在其它实施方式中,为120-350kg/m³;以及还在其它实施方式中,为150-300kg/m³。在所选的实施方式中,泡沫体的孔度可为约0.1-6mm;在其它实施方式中,为0.2-4.5mm;以及还在其它实施方式中,为0.2-3mm。

[0164] 本申请公开的交联泡沫体可具有低开孔体积,以避免吸收水。在一些实施方式中,本申请公开的交联泡沫体的开孔体积可为35%或更低;在其它实施方式中,为30%或更低;以及还在其它实施方式中,为25%或更低。

[0165] 在一些实施方式中,可对泡沫层穿孔以促进排水。在下雨或包括本申请公开的泡沫体的人造草皮的其它变湿情况下,可能需要排水,使得水可从运动场表面排出。

[0166] 在一些实施方式中,上述泡沫体可用作合成草皮的吸振层。此外,可进行测试以分析温度性能和老化,以及所得到的草皮的反弹和旋转性质。简单地说,通过FIFA Quality Concept Manual(2006年3月版)指定的人造草皮性能的重要测试和期望结果示于下表。本领域普通技术人员将理解,这只是本申请所述泡沫体的一种用途,并且本申请所述的人造草皮和泡沫体可用于多种其它应用和多种其它运动,例如橄榄球和曲棍球场。

[0167]

实验测试—球/表面相互作用							
性质	测试方法	测试方法	测试条件			要求	
			制备	温度	条件	推荐的 FIFA** (最佳等级)	推荐的 FIFA *
垂直球回弹	FIFA 01/05-01 & FIFA 09/05-01		预先调适	23℃	干	0.60m-0.85m	0.60m-1m
					湿		-
吸振	FIFA 04/05-01 & FIFA 10/05-01	平足 (Flat foot) 平均第2次/第3次冲击	预先调适	23℃	干	60%-70%	55%-70%
			模拟磨损		23℃		干
			-	40℃	干	-	-
		平足第1次冲击	-	-5℃	冷冻	60%-70%	-
垂直变形	FIFA 05/05-01 & FIFA 10/05-01	平足平均第2次/第3次冲击	预先调适	23℃	干	4mm-8mm	4mm-9mm
					湿		-
			模拟磨损	23℃	干	4mm-9mm	

[0168] 在一类实施方式中,本申请公开的交联泡沫体可具有足以满足 FIFA* 要求的性质。在另一类实施方式中,本申请公开的交联泡沫体可具有足以满足 FIFA** 要求的性质。

[0169] 吸振

[0170] 原理:重物(20Kg)下落,正如 FIFA Quality Concept Manual(2006年3月版本)所讨论,在此通过参考全文引入。记录所施加的最大力。相对于在具体表面上测量的最大力,这一力的下降%记录为“力下降”。力下降的 FIFA 要求如下所示:

[0171] FIFA** :60% -70%

[0172] FIFA* :55% -70%

[0173] 垂直变形

[0174] 原理:使重物落在静置的弹簧上并测量表面的最大变形力。垂直变形的 FIFA 要求如下所示:

[0175] FIFA** :4mm-8mm

[0176] FIFA* :4mm-9mm

实施例

[0177] 在以下实施例中,组合物可包括生坯母料 (green masterbatch),该生坯母料用于为所得到的组合物或产品增加颜色。所有涉及“生坯母料”是指具有以下配方的组合物:

[0178]

组分	描述	量(wt%)
载体	低密度PE, I ₂ = 9 dg/分钟	65
颜料	YE42 (氧化铁)	35
颜料	GN7 (talocianine)	
颜料	BK7 (炭黑)	

[0179] 样品 1-9

[0180] 研究具有所选泡沫密度和高填充量的聚烯烃树脂的有用性。具体地,研究可商购自 The Dow Chemical Company, Midland, MI 的多种聚乙烯树脂。表 1 说明用于生产具有

10mm 厚度的交联泡沫体吸振垫的多种配制物。硬脂酸为 LOXIOL G20, 碳酸钙为 OMYALITE 95T。

[0181] 表 1

[0182]

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
组分	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份
ENGAGE ENR 7256	60	60	60	60	80	40	20	0	0
LDPE PG 7004	40	40	40	40	20	60	80	100	0
LDPE 302E	0	0	0	0	0	0	0	0	100
AFFINITY GA 1900	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H-TEMPO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PERKADOX 14-40	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CELOGEN AZ130	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
氧化锌	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬脂酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0
碳酸钙	40	60	80	100	60	60	60	60	60
生坯母料	3	3	3	3	3	3	3	3	3
总份数	156.7	176.7	196.7	216.7	176.7	176.7	176.7	176.7	176.6

[0183] 筛分数据表明, 200kg/m³ 和 10mm 厚度的泡沫体满足期望的 FIFA 标准。由表 1 所示配制物制成的泡沫体的机械性质在表 2 中给出。用作吸振垫的交联聚乙烯泡沫体的性能结果示于表 3。如下进行样品测试。

[0184] 根据用于泡沫塑料板密度的阿基米德方法测量密度。根据 ISO 868 (肖氏 A/3 秒) 测量硬度。根据 SATRA PM70 (70°C /1h) 测量收缩率。根据 SATRATM64 (50% /23°C /24h-50% /50°C /6h) 测量压缩变定。

[0185] 从泡沫塑料板切下 2.5-5cm 宽 ×5cm 厚的样品。为了测量压缩应力 - 应变性质, 将样品插入压缩板的中央。调整泡沫体的厚度方向与十字头移动平行。以 5mm/ 分钟施加 2.5N 预载荷, 并且使十字头位置再归零。随后以 10mm/ 分钟压缩样品, 直至载荷接近测力传感器的载量。通过将测量的压缩力除以泡沫体宽度和宽度的乘积来计算应力。将应力量化, 单位为兆帕 (MPa)。通过用十字头位移除以泡沫体的起始厚度再乘以 100 来计算应变, 单位%。

[0186] 为了测量压缩滞后性质, 以上述相同的方式将泡沫样品负载于 Instron 中。以 5mm/ 分钟施加 2.5N 预载荷, 并且使十字头位置再归零。随后以 10mm/ 分钟压缩样品, 直至应力达到 0.38MPa, 指定为压缩步骤。立即, 随后将十字头反向, 直至达到 0.0038MPa 载荷, 指定为减压。不间断地将样品压缩和减压 10 个循环。

[0187] 为了测量压缩蠕变性质, 以上述相同的方式将泡沫样品负载于 Instron 中, 不同之处在于将环境腔室安装好并预热至 65°C 的温度。于 65°C 下, 将样品放置在压缩板之间。将泡沫样品在环境腔室内平衡 1 小时后, 以 5mm/ 分钟施加 2.5N 预载荷, 并且使十字头位置再归零。随后在 0.16MPa 下施加载荷。随后通过 Instron 计算机自动调节十字头位置, 维持 0.16MPa 的应力 12 小时。测量压缩应变与时间的关系, 结果示于图 3 和图 3c。12 小时

后,十字头返回到其起始位置。在另外两小时后,将泡沫体移除,并冷却至环境条件(20℃,50%相对湿度)。随后再次测量泡沫体厚度。相应的应变指定为“脱模应变,2小时”。压缩蠕变性质测试结果示于图4。

[0188] 为了测量泡沫体的能量吸收性质,采用在“March 2006 FIFA Quality Concept Requirements for Artificial Turf Surfaces”中所述的FIFA质量概念方法,对人造足球草皮的试验方法和要求的FIFA手册,该文献在此全文并入作为参考。

[0189] 表2

[0190]

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
密度(g/cc)	0.1342	0.1473	0.1619	0.1742	0.1599	0.1404	0.1273	0.1258	0.1428
肖氏A (w. skin), 3秒	31.3	31.6	33.3	34.6	29.7	25.9	38.5	42.4	49.4
%收缩率, 70℃, 1小时	3.2	2.9	2.6	2.1	4.3	1.6	1.1	0.7	1.1
压缩应变, 室温 (24小时)	50.1	51.1	52.2	52.3	54.2	47.9	47	42.4	38.6

[0191] 表3吸振垫性能

[0192]

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸振,力下降(%)	52	49	51	50	48	52	53	53	51
弹性回复(%)	52	52	49	47	58	45	41	39	38
垂直变形(%)	6.1	5.8	5.4	5.1	6.1	5.1	4.5	3.8	3.3

[0193] 使用本发明实施方式的合成草皮示于图1。具体地,提供具有高填充量的交联聚乙烯泡沫体作为吸振层,该吸振层可与背衬粘接。人造草与背衬附着,草之间的空间可填充有填充物。此外,本发明的实施方式可用于可使用人造草皮的任何运动场,例如橄榄球和曲棍球场。

[0194] 还研究了用于人造草皮体系的交联聚乙烯泡沫体的性能,结果示于表4。如上所述进行样品测试。

[0195] 表4草皮体系中泡沫体的性能

[0196]

样品编号	2	3	4	5	7	9
吸振,力下降(%)	64	63	62	65	62	54
弹性回复(%)	45	44	45	48	42	46
垂直变形(%)	6.2	5.9	5.9	6.8	5	4

[0197] 上表2和3归纳了ENGAGE/LDPE/填料含量对所得到的吸振垫性质的影响。如

果 ENGAGE 为 80phr 或更高 (样品 5), 则垂直变形太高 (有弹性的泡沫体)。如果不存在 ENGAGE (样品 8 和 9), 则泡沫体太硬且在第一次冲击后永久变形。根据 FIFA 测试, 样品 1-4 和 6-7 在应用中表现良好。

[0198] 采用应力受控模式进行周期加载测试, 以模拟 0.9MPa 的重复载荷, 该载荷类似于 FQC 测试施加的载荷。使用约 120min^{-1} 的高应变速率。在配备有控制器和数据读取卡的 100kN 载荷框的 MTS 810 (得自 MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN) 上进行周期加载测试。使用在 0.5mm 范围内校准的线性变量微分变压器 (LVDT) (-150 至 +150mm) 来测量样品位移。使用在 10kN 范围内校准的测力传感器 (MTS 25kN) 测量施加于样品的载荷。接触器 (将载荷施加于样品的载荷活塞) 为直径 70mm 的圆柱体, 半球的曲率半径为 500mm。一旦将样品放置在合适的位置, 将载荷活塞移动至尽可能接近样品以测量零位, 从该位置测量变形。当将 200N 载荷放置在样品上时确定零位 (与 FIFA 零位调整法相比, 将 20kg 重物静置在样品上)。随后将样品置换为期望的载荷, 例如 3500N, 测量总位移, 将载荷从样品中撤掉, 计算样品释放和储存的能量。以所选的频率 (例如 1/s) 反复加载和卸载期望的循环次数。由于永久性位移和经过多次循环的位移变化, 在每个循环过程中以规范化方式进行加载, 使得样品不会过载。可在约 15°C 至约 70°C 的任何温度下进行周期加载测试, 并且在这些实验中于室温和 55°C 下进行周期加载测试。

[0199] 如上所述, 周期加载测试观察到在高应变速率下反复冲击后泡沫样品的永久压痕和释放能量。在图 2 中比较样品 6 的泡沫体与非交联泡沫体的性能 (均在室温下)。

[0200] 如图 2 所示, 泡沫体密度为驱动永久压痕的关键参数, 具有 $64\text{kg}/\text{m}^3$ 密度的非交联 PE 泡沫体“PE(p)64-10”坍塌并且在 200 次循环后不能达到 0.9MPa, 而“PE(p)144-10” (具有 $144\text{kg}/\text{m}^3$ 密度的非交联 PE 泡沫体) 持续时间较长。由样品 6 形成的泡沫体显示较小的永久压痕, 在 1200 次循环后达到稳定状态。泡沫样品 PE(x,p,r)144-15 为市售可得且目前安装在节距 (pitch) 中的泡沫样品。因此, 样品 6 与每一个对比泡沫样品性能类似或更好 (永久压痕越低, 则泡沫体的应用越好), 特别是在高循环次数后。

[0201] 样品 10-12 和对比样品 13

[0202] 配制物和材料: 样品 10-12 是基于 LLDPE 塑料和 LLDPE 弹性体的聚合物共混物。以下陈述用于形成样品 10-12 的泡沫体的聚乙烯和其它材料。此外, 对比样品 13 由 EVA 化合物形成。表 5 显示用于交联泡沫体的不同配制物, 包括其在注塑的试验样片上测量的材料性质。这些样品显示填料的含量不同。

[0203] 用于形成样品 10-12 和对比样品 13 的泡沫体的材料如下所示: DOWLEX2035G, 密度为约 $0.919\text{g}/\text{cc}$ 且熔体指数为约 6 的 LLDPE; DOWLEX 2045S, 密度为约 $0.920\text{g}/\text{cc}$ 且熔体指数为约 1 的 LLDPE; ENGAGE 8100, 密度为约 $0.870\text{g}/\text{cc}$ 且熔体指数为约 1 的 LLDPE 弹性体; ENGAGE ENR 7256, 密度为约 $0.885\text{g}/\text{cc}$ 且熔体指数为约 2 的 LLDPE 弹性体; AFFINITY GA 1900, 密度为约 $0.870\text{g}/\text{cc}$ 且 350°F 的布鲁克菲尔德粘度 (ASTM D1084) 为约 8200cP 的低分子量聚烯烃; 上述每一种树脂均得自 The Dow Chemical Company, Midland, Michigan。其它材料包括: ELVAX 460, 具有约 18% 乙酸乙烯酯的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (得自 DuPont, 密度为 $0.941\text{g}/\text{cc}$, 熔体指数为 2.5); PERKADOX[®] 14-40b-pd, 过氧化物固化剂, 40% 在载体上 (得自 AkzoNobel, 由 Hercules, Wilmington, DE 提供); CELOGEN[®] AZ130, 偶氮二甲酰胺化学发泡剂, 得自 Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CN; 氧化

锌 (ZnO), 发泡剂促进剂 (100 % 活性物质), 得自 Schweizerhall Chemie AG, Basel, Switzerland; H-TEMPO, 加工助剂和防焦剂, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基, 得自 A. H. Marks and Company Ltd.; LOXIOI[®] G20, 硬脂酸, 加工助剂, 得自 Cognis, Germany; 和 OMYALITE[®] 95T, 矿物填料, 经表面处理的碳酸钙 (CaCO₃), 得自 Omya Inc., Florence, Italy。

[0204] 使用配备有 L/D 比为 15 的直径为 46mm 的螺杆的 MDK 型 BUSS 捏合机, 通过将表 5 中给出的各种成分混合, 进行用于样品 10-12 和对比样品 13 的材料的混配。螺杆温度设定为 50°C, 三个加热区设定为 70°C、75°C 和 75°C。聚合物从第一进料口供应, 而所有其它成分通过还在下游的第二供应孔加入。生产率速率设定为 10kg/h。在混配过程中记录到的最高聚合物温度为 140°C。使用热刀片切割机 (hot-blade cutter) 将从混配机出来的熔体流造粒。

[0205] 随后, 使用配备有 22×15×0.8cm 大小长方形模具的用于交联泡沫体的 E166S 型 MAIN group S. P. A. 注塑机注塑至热模具中来制备泡沫体。为了注射, 分别设定 1 区、2 区、3 区和 4 区的注射螺杆机筒 (injector screw barrel) 的温度为 110°C、115°C、120°C 和 130°C。模具温度保持在 185°C, 其中模具提供 1500kN 的合模力。

[0206] 注射后, 将熔体在模具中保持使可交联组合物固化和使发泡剂分解的特定的一段时间。如表 5 中所给出的, 将样品在模具中保持 4-12 分钟固化时间。通过打开模具, 使得快速气泡成核和泡沫膨胀, 将泡沫样片顶出。随后在环境条件下将泡沫体冷却。24 小时后, 泡沫样片的期望膨胀率为 60±2%。模塑后, 在不早于 48 小时测量泡沫体的性质。使用描述于表 6 的方法测量泡沫体的性质, 且测量结果在表 7 中给出。

[0207] 表 5 样品配制物 [phr]

[0208]

	对比样品 13	样品 10	样品 11	样品 12
Elvax 460	100			
Engage 8100				50
Dowlex 2035E				50
Engage ENR 7256		60	40	
Dowlex 2045S		40	60	
Affinity GA 1900		5	5	
Perkadox 14-40	1.8	2.5	2.9	1.4
Celogen AZ130	2.4	3.6	3.5	2.25
ZnO	3	2	2	3

H-Tempo	0.25	0.5	0.75	
Loxiol G20	0.1	0.1	0.1	0.2
Omyalite 95T	5	60	30	10
固化时间 [分钟]	10	4	12	16

[0209] 表 6 样品测试方法

[0210]

物理性质	方法
密度 (g/cc)	ASTM D 3575/W/B
肖氏 A, 3 秒	ISO 868
磨耗 [mm ³]	ISO 4649/DIN 53516
%收缩率, 50°C, 24h	Satra PM70
%收缩率, 75°C, 6h	Satra PM70
压缩变定, 室温 (RT)/50°C /75°C, 50%, 24h	Satra TM64
剖层撕开力 [N/mm]	Satra TM65
回弹性	落球法
拉伸 [MPa], 伸长率 [%]	ASTM D-412

[0211] 表 7 实施例配制物的物理性质

[0212]

物理性质	对比样品 13	样品 10	样品 11	样品 12
密度 (g/cc)	0.26	0.26	0.246	0.228
肖氏 A(w. skin), 3 秒	51.8	49.6	54.7	46.8
磨耗 [mm ³] (w. skin)	380	353	404	348
剖层撕开力 [N/mm]	1.76	2.09	2.4	2.55
拉伸 [Mpa]	2.8	N/A	3.4	3.2
伸长率 [%]	178	N/A	210	260

%收缩率, 50°C, 24h	2.1	N/A	0.8	0.03
%收缩率, 75°C, 6h	14.0	2.7	3.6	1.8
压缩变定, RT, 24h	19.2	N/A	27.7	27.1
压缩变定, 50°C, 24h	85.2	86.6	70.7	78.5
压缩变定, 75°C, 24h	99.8	N/A	86.7	88.6
回弹	31	N/A	29.3	32.0

[0213] 与对比样品 13 相比较: 样品 10 具有类似的密度和相当的性质, 但是具有多得多的填料含量; 使用与样品 10 相同的体系但不同的组合, 样品 11 显示性质 (泡沫硬度, 等等) 的变化; 对于具有相同填料含量和较低密度的样品 12, 样品 12 具体改进的性质, 特别是收缩率、撕开力和高温压缩变定。

[0214] 样品 14-17

[0215] 表 8 显示用于生产具有 12mm 厚度的交联泡沫吸振垫的多种配制物。LDPE PG 7004 为密度为约 0.9215g/cc 且熔体指数 (I_2 , 190°C, 2.16kg) 为约 4.1g/10 分钟的聚乙烯; Engage 7256 为密度为约 0.885g/cc 且熔体指数 I_2 为约 2g/10 分钟的乙烯共聚物。OBC1 为密度为约 0.887g/cc 且熔体指数 I_2 为约 5g/10 分钟的链烯烃嵌段共聚物, 总辛烯含量为约 10.4mol%, 软链段 C8 含量为约 17.6mol%, 硬链段 C8 含量为约 0.8mol%, 软链段百分数为 67% 且硬链段百分数为 33%。OBC2 为密度为约 0.877g/cc 且熔体指数 I_2 为约 1g/10 分钟的链烯烃嵌段共聚物, 总辛烯含量为约 13.2mol%, 软链段 C8 含量为约 19.7mol%, 硬链段 C8 含量为约 1mol%, 软链段百分数为 74% 且硬链段百分数为 26%。OBC3 为密度为约 0.866g/cc 且熔体指数 I_2 为约 1g/10 分钟的链烯烃嵌段共聚物, 总辛烯含量为约 15.4mol%, 软链段 C8 含量为约 18.4mol%, 硬链段 C8 含量为约 0.9mol%, 软链段百分数为 89% 且硬链段百分数为 11%。由表 8 所示配制物制备的泡沫体的机械性质在表 9 中给出, 其中如上所述测试样品。

[0216] 表 8

[0217]

样品编号	14	15	16	17
组分	重量份	重量份	重量份	重量份
Engage 7256	20	0	0	0
LDPE PG 7004	80	80	80	80
OBC1	0	20	0	0
OBC2	0	0	20	0

OBC3	0	0	0	20
Affinity GA 1900	5	5	5	5
H-Tempo	0.5	0.5	0.5	0.5
Perkadox 14-40	2.5	2.5	2.5	2.5
Celogen AZ130	3.6	3.6	3.6	3.6
氧化锌	2	2	2	2
硬脂酸	0.1	0.1	0.1	0.1
碳酸钙	60	60	60	60
生坯母料	3	3	3	3
总份数	176.7	176.7	176.7	176.7

[0218] 表 9

[0219]

样品编号	14	15	16	17
密度 (g/cc)	0.127	0.144	0.142	0.143
肖氏 A(w. skin), 3 秒	38.5	43.5	41.6	40
%收缩率, 70°C, 1 小时	1.09	0.76	1.09	0.98
压缩变定, 室温 (24 小时)	47	49.3	50	50.6
压缩变定, 50°C (6 小时)	--	70.8	74.2	75

[0220] 对样品 14-17 进行周期加载测试, 且与市售可得的 PE 泡沫样品 PE(x, p, r) 144-15 (市售可得的样品, Schmitfoam ProPlay-NF, 密度为 144kg/m^3 且厚度为 15mm) 以及聚氨酯泡沫样品 (RECTICEL N250, 密度为 250kg/m^3 且厚度为 10mm) 相比较。图 3 和 5 呈现分别在 20°C 和 55°C 下的周期加载永久压痕测试结果。图 4 和 6 呈现分别在 20°C 和 55°C 下的周期加载能量恢复 (energy restitution) 测试结果。

[0221] 如图 3-6 所示, 样品 14-17 与每一个对比泡沫样品的性质类似或更好 (永久压痕越低且能量恢复越高, 则泡沫体的应用越好), 特别是在多次循环后。

[0222] 如上所述, 根据本申请所述的实施方式的具有较高填充量的交联泡沫体可用于地毯、地面材料、人造草皮体系、鞋用制品、和其它应用。本申请所述的交联泡沫体由于其高填充量而具有良好的尺寸稳定性, 且可在低成本下生产。此外, 本申请公开的实施方式由于通过使用防焦剂而可承受的高加工温度使得循环次数减少。用于制备本申请所述泡沫体的聚

合物共混物可提供宽分子量分布、不同的结晶度、和其它性质,与现有技术的泡沫组合物相比,可为最终产品提供改进的性质。在一些实施方式中,本申请所述的交联泡沫体可再循环作为原料用于其它最终用途。

[0223] 虽然已描述了有限数量的实施方式,但是受益于本发明公开的本领域技术人员将理解,在不偏离本申请公开的本发明的范围的情况下可想到其它实施方式。因此,本发明的范围应仅局限于所附权利要求。

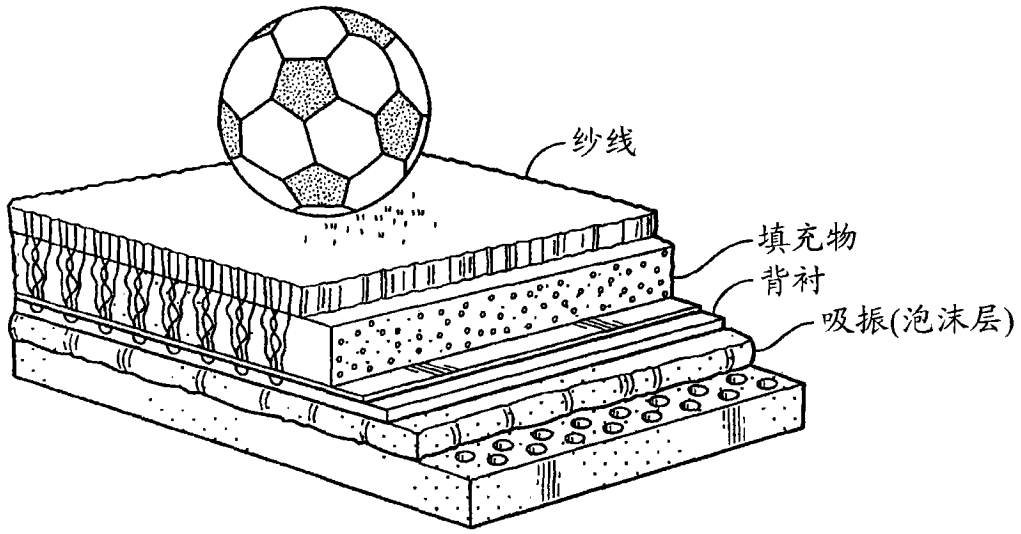


图 1

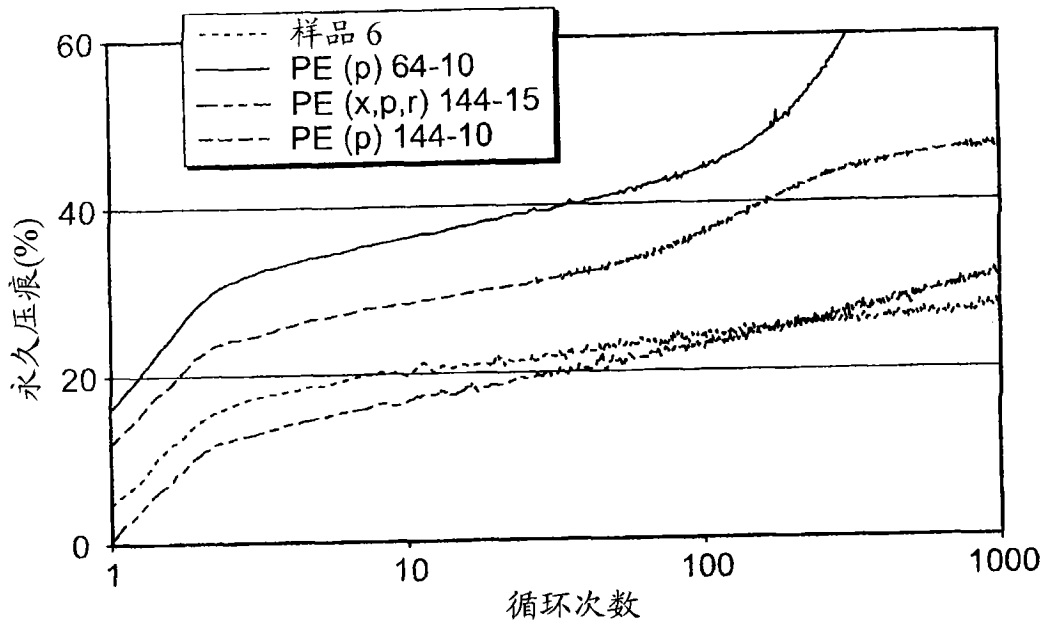


图 2

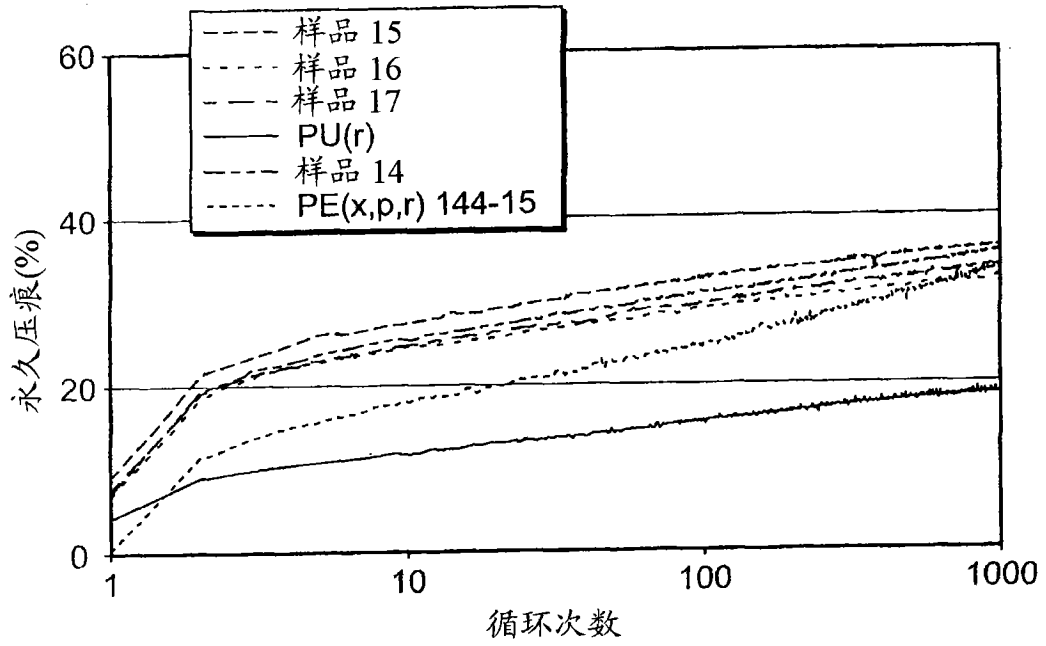


图 3

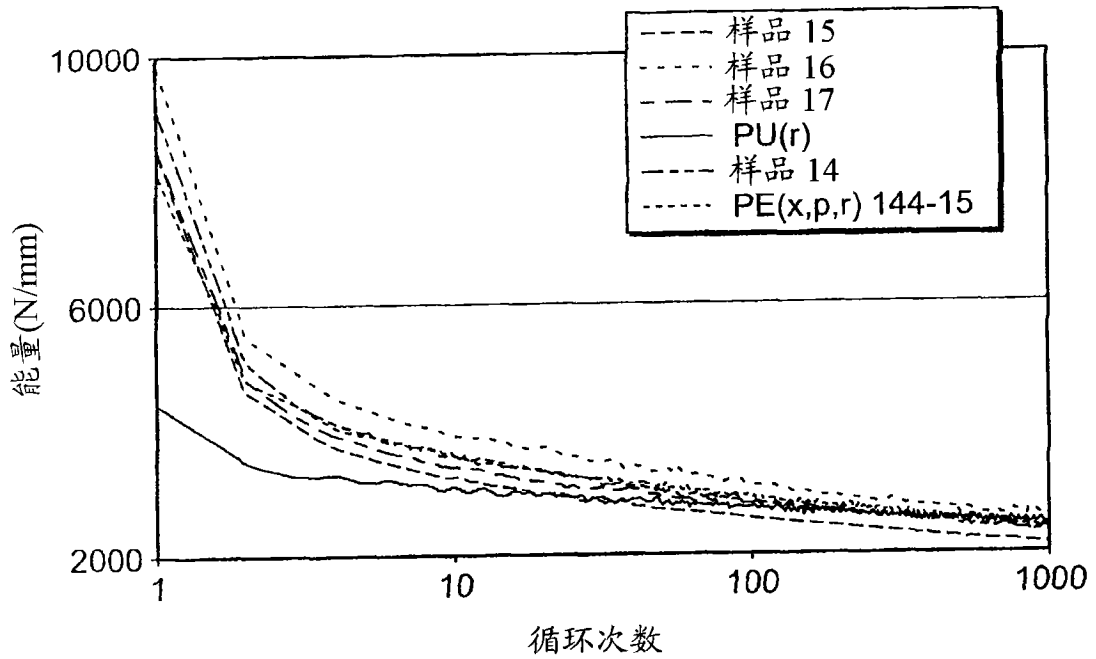


图 4

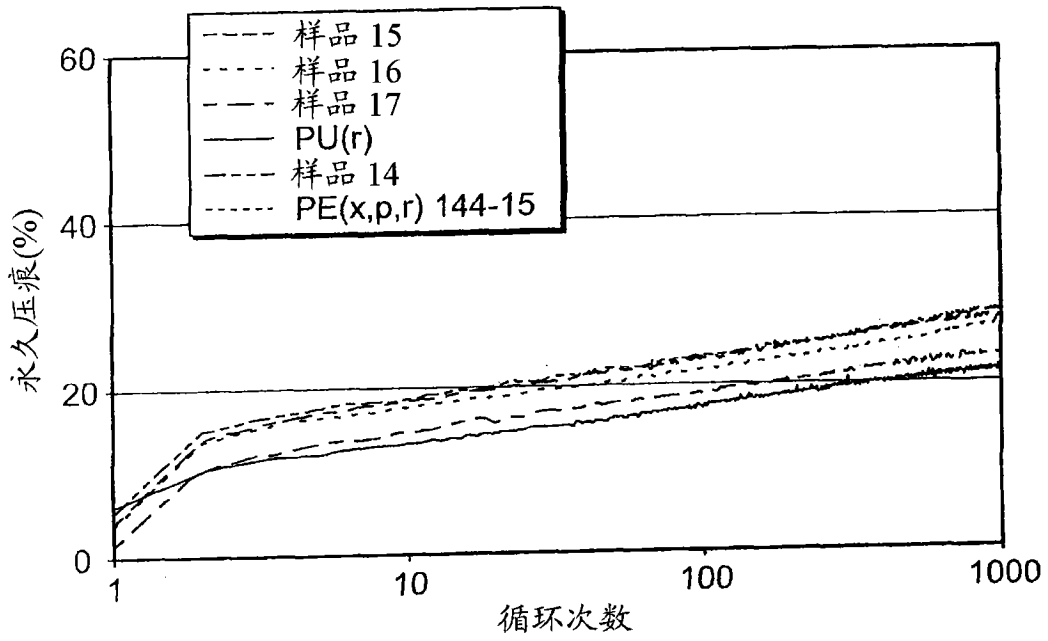


图 5

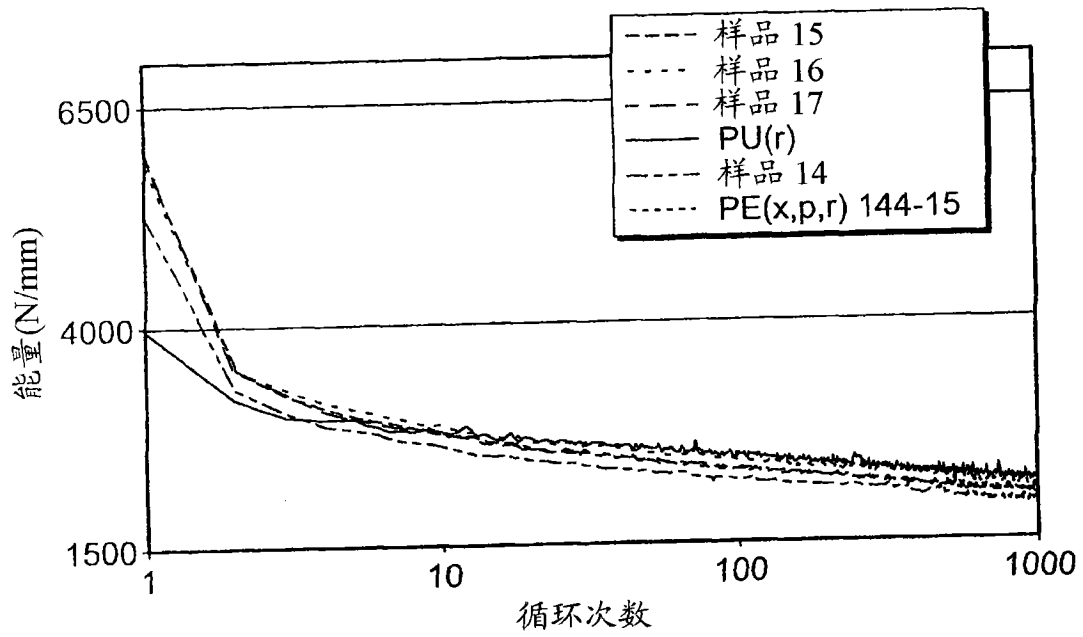


图 6