

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B29C 44/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819687.7

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1273279C

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00819687.7
[86] 国际申请 PCT/NL2000/000384 2000.6.6
[87] 国际公布 WO2001/094092 英 2001.12.13
[85] 进入国家阶段日期 2002.12.26
[71] 专利权人 塞马弗莱克斯国际控股有限公司
地址 荷兰瓦尔韦克
[72] 发明人 E·J·H·M·范德文
H·W·鲍特 H·R·德拜尔
C·H·J·麦斯 G-J·巴尔斯
审查员 何文

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王杰

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

生产物理发泡聚烯烃泡沫塑料的方法及用其
制备的绝热泡沫塑料

[57] 摘要

本发明涉及一种用于生产具有更高耐温性的并包含聚丙烯和/或聚乙烯的聚烯烃泡沫塑料的方法。该方法包括：首先将一种或多种具有采用差示扫描量热法在 10℃/分钟的加热速率下测定的在 95℃至 170℃之间的熔程的聚烯烃，和可选的其它聚烯烃和/或添加剂混炼和熔融，由此形成一种均相的熔程在 120℃至 160℃之间的混合物；将上述均相混合物于一挤出机中熔融；将上述熔融态混合物与一种物理发泡剂混合，并随后将上述混合物冷却使熔融态混合物由液相转变成半结晶态；然后经冷却的混合物发泡成一种泡沫塑料。本发明还涉及一种由上述方法生产出的绝热泡沫塑料。

1. 一种用于生产具有更高耐温性的，并包含聚丙烯和/或聚乙烯的聚烯烃泡沫塑料的方法，该方法包括如下步骤：

a) 将采用差示扫描量热法在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度下测定熔程在 95°C 至 170°C 之间的聚烯烃，和至少一种其它聚烯烃和/或常规泡沫塑料添加剂进行混合和熔融，由此形成一种由单一相态组成的均相混合物，该混合物的熔融温度在 120°C 至 160°C 之间，采用差示扫描量热法在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度下测定；

b) 将由步骤 a) 获得的均相混合物供入一挤出机中，在挤出机的第一部分中，将上述混合物加热到足以有效熔融该混合物的温度；

c) 在挤出机第二部分中，将 b) 中获得的熔融混合物与一种发泡剂在增高的压力下混合，该发泡剂包含一种在挤出机的温度和压力下保持液态但压力下降后蒸发的物质，

d) 将 c) 中形成的熔融态混合物冷却至一定温度，使熔融混合物由液相转变成半结晶相；以及

e) 将 d) 中形成的经冷却的混合物通过挤出机模头挤出，于是发泡剂蒸发使得挤出后的混合物膨胀而形成一种聚烯烃泡沫塑料，并随即进一步冷却该泡沫塑料至环境温度。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中将一种熔程为 $140^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯作为熔程为 $95^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的聚烯烃。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 a) 中一种或更多种采用差示扫描量热法在 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度下测定熔程在 95°C 至 170°C 之间的聚烯烃的混合物，和一种或多种其它聚烯烃进行混合和熔融，形成均相混合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中将一种熔程为 $140^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的聚丙烯作为熔程为 $95^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 的聚烯烃，并将一种聚乙烯作为其它聚烯烃。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中将一种熔程为 $95^{\circ}\text{C} \sim 135^{\circ}\text{C}$ 的聚

乙烯作为熔程为 95℃ ~ 170℃ 的聚烯烃, 并将一种聚乙烯作为其它聚烯烃。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 a) 中一种或多种常规泡沫塑料添加剂与所述聚烯烃或聚烯烃的混合物进行混合和熔融, 形成均相混合物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中一种或多种常规泡沫塑料添加剂包括至少一种灭火剂。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 a) 中的混合在一个共捏混机中进行。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 a) 中熔融时的温度为 120℃ ~ 200℃。

10. 根据上述任一项权利要求的方法, 其中具有 3 ~ 8 个碳原子的链烷烃被用作发泡剂。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中泡沫塑料被挤出成中空的管状元件。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中泡沫塑料被挤出成板材。

13. 绝热泡沫塑料, 包含有:

a) 聚丙烯和/或聚乙烯,

b) 灭火剂, 和

c) 可选的一种或更多种其它聚烯烃、和/或一种或更多种其它泡沫塑料添加剂, 该绝热泡沫塑料根据权利要求 1-12 任一项的方法制备。

14. 根据权利要求 13 的绝热泡沫塑料, 包含有 40% ~ 95% 重量的熔程为 140℃ ~ 170℃ 的聚丙烯, 0% ~ 55% 重量的其它聚烯烃和至多 17% 重量的灭火剂和可选的其它添加剂。

15. 根据权利要求 9 的绝热泡沫塑料, 包含有 0% ~ 40% 重量的熔程为 140℃ ~ 170℃ 的聚丙烯, 55% ~ 95% 重量的其它聚烯烃和至多 17% 重量的灭火剂和可选的其它添加剂。

生产物理发泡聚烯烃泡沫塑料的方法及用其制备的绝热泡沫塑料

发明领域

本发明涉及一种用于生产具有更高耐温性的物理发泡聚烯烃泡沫塑料的方法，特别是这种聚烯烃泡沫塑料能够耐高达 160℃ 的高温。本发明还涉及了采用这种方法生产出的绝热泡沫塑料。

背景技术

聚烯烃泡沫塑料被人们所熟知，并在很多的领域中应用，参阅 David B. Todd 著作的 *Plastics Compounding, Equipment and Processing* 一书、1998 年由慕尼黑 Hanser 要 Publishers 出版，和 Friedhelm 著作的 *Plastics Extrusion Technology* 一书、1988 年由慕尼黑 Hanser Publishers 出版。

常规的聚烯烃泡沫塑料的生产过程包含有：将聚烯烃和可选的添加剂于一台挤出机中熔融，在高压下将一种物理发泡剂如惰性气体或惰性液体添加入挤出机中熔融物质里，然后通过挤出机模头挤出该熔融物质，由此，在挤出机外低压条件下，由于气体的膨胀或是液体的蒸发，该材料膨胀形成泡沫塑料。

美国专利说明书 5817705 公开了一种闭孔丙烯聚合物泡沫塑料的生产方法，该方法包括：将一种丙烯聚合物树脂加料入挤出机，在该树脂进料中加入一种成核剂，在挤出机中塑炼该混合物以形成一种聚合熔体，在该聚合熔体中掺入至少一种选自有机发泡剂、无机发泡剂和两者混合物的发泡剂成分，由此形成一种可发泡的组合物，将上述的可发泡组合物均匀混合并将该组合物冷却至一定温度，使低压丙烯聚合物泡沫能有效发泡，再在足够高的速率下将这种可发泡组合物由模头挤出或喷射出去，以形成一种低密度闭孔的丙烯聚合树脂泡沫塑料，其发泡指数超过 1.9 且发泡时间 (Ebullition Time) 少于 2.1×10^{-4} 秒。

美国专利说明书 5817705 说明了对借助于物理发泡剂使用常规方

法生产一种稳定的闭孔丙烯聚合物泡沫塑料，需要使用一种具有高熔体强度的聚丙烯（HMS-PP）。常规的丙烯聚合物具有很高的结晶性且较差的熔体强度。除了熔体的流变特性，在泡沫塑料的生产中，挤出速率也是一项重要因素。采用美国专利 5817705 的方法，有可能生产出发泡孔径尺寸和泡沫密度相结合的厚横截面、低密度丙烯聚合物泡沫塑料，在此以前在本领域中认为其不可行。

在发泡剂的实例中，提及的有无机发泡剂如氦气、二氧化碳、水和氮气，和有机发泡剂如链烷烃、特别是氟代烃。

已知的聚烯烃泡沫塑料都无法承受高温，也就是约 105℃ 或更高的温度。因此，该泡沫塑料不适于如热水管和蒸汽管等绝热材料的应用。

已知具有更高耐温性的发泡材料，例如经偶氮化合物发泡的弹性体和聚氨酯弹性体。但这些材料与聚烯烃相比都有许多缺点。例如，这些材料与烯烃材料相比不容易加工和回收。

因此，这就需要由可回收材料制备的耐高温发泡材料。

现已发现，通过一种方法能够生产这种泡沫塑料，在该方法中，先制备出一种均相的混合物，该混合物包含有优选自聚丙烯和聚乙烯的一种或更多种聚烯烃以及一种物理发泡剂，其熔程在 120℃ 至 160℃ 之间、由差示扫描量热法测定，然后，经过可选的冷却和造粒之后，将该混合物挤出成型。

发明内容

本发明提供了一种用于生产具有更高耐温性的、并包含聚丙烯和/或聚乙烯、及可选的一种或更多种其它聚烯烃、和/或一种或更多种常规泡沫塑料添加剂的聚烯烃泡沫塑料的方法，该方法包含有如下步骤：

a) 将一种熔程在 95℃ 至 170℃ 之间的聚烯烃，其熔程采用差示扫描量热法在 10℃/分钟的加热速度下测定，或是将一种或更多种此类聚烯烃的混合物，和可选的其它烯烃和/或添加剂进行混炼和熔融，由此形成一种由单一相态组成的均相混合物，该混合物的熔融温度在 120℃ 至 160℃ 之间，采用差示扫描量热法在 10℃/分钟的加热速度下测定；

b) 将由步骤 a) 获得的均相混合物添加进一挤出机中，在挤出机的第一部分中，将上述混合物加热到足以有效熔融该混合物的温度；

c) 在挤出机第二部分中, 将 b) 中获得的熔融混合物与一种发泡剂在增高的压力下混炼, 该发泡剂包含一种在挤出机的温度和压力下保持液态但压力下降后蒸发的物质。

d) 将 c) 中形成的熔融混合物冷却至一定温度, 使熔融混合物由液相转变成半结晶相; 以及

e) 将 d) 中形成的冷却的混合物通过挤出机模头挤出, 于是发泡剂蒸发使得挤出后的混合物膨胀而形成一种聚烯烃泡沫塑料, 并随即进一步冷却该泡沫塑料至环境温度。

采用本发明的方法生产出的泡沫塑料, 根据使用的聚烯烃的种类和含量不同, 其耐高温范围在 120℃ 至 160℃ 之间。这种泡沫塑料特别适合作为绝热材料, 例如用于分体式空调、高压和低压蒸汽管道、区域供暖、太阳能回收和加工行业。

在这些应用领域, 这种泡沫塑料与传统材料诸如褐块石棉和聚氨酯泡沫相比具有更好的可加工性能。该泡沫塑料有良好的生态性并可很好地回收。

本发明的方法在常规仪器上也能进行, 并不需要对这些仪器进行任何改进。

聚烯烃的熔程采用差示扫描量热法 (DSC) 在加热速率为 10℃/分钟 的条件下测定。

使用的聚烯烃的熔程在 95℃ 至 170℃ 之间, 一般具有一定的熔体流动指数 (MFI) 值, 在 190℃ 下测定, 不超过 8.5 克/10 分钟。

此处用到的术语 “聚烯烃” 包括有均聚物和共聚物。聚丙烯指的是丙烯的均聚物和丙烯与其它烯烃的共聚物。聚烯烃可以经过改性, 如侧基的交联。

至于聚烯烃具有的熔程在 95℃ 至 170℃ 之间的聚烯烃, 例如熔程范围在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯和熔程范围在 95℃ 至 135℃ 之间的聚乙烯都可以使用。这种熔程范围在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯的一个实例是由 Montell 公司提供的 HMS 聚合物。

熔程范围在 95℃ 至 170℃ 之间的聚烯烃可以和一种或更多种其它

聚烯烃混合。其它聚烯烃的非限制性实例包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和 EVA。

至于发泡剂，只要是在高压下尤其是在实施本方法时挤出机的压力下能呈现液态、但在低压下能蒸发的任何物质都可以使用。非限制性的发泡剂实例包括含有 3 到 8 个碳原子的链烷烃，如丙烷、丁烷、异丁烷和己烷。

聚烯烃可以与普通聚烯烃添加剂混合。其中非限制性实例有阻燃剂、着色剂、颜料、填料、成核剂和稳定剂。添加剂可以以不影响发泡沫塑料的性质的任何用量添加，但优选的添加剂用量根据泡沫塑料性能的需求、以该混合物的 0% 到 17% 重量加入。部分可选添加剂也能够挤出机中和聚烯烃混合。

在本发明方法的步骤 a) 中，进行聚烯烃和可选添加剂的混合以形成均相混合物时，释放小的摩擦能是非常重要的。混合可以在常规类型的混料机上进行，优选共捏混机 (co-kneader)。在混合时，该混合物会在 120℃ 至 200℃ 的熔化温度范围内熔融。通常在捏混时产生的热量足以使混合物熔融。可选地在开始捏混时加热混合物，稍后当摩擦热量被释放时，该混合物会被冷却。在搅拌机中的驻留时间应尽可能短，优选少于 6 分钟。当用差示扫描量热法 (DSC) 测定熔程时，在混合机中形成的均相在 DSC 图中 120℃ 至 160℃ 的温度范围内会显示出一个峰。DSC 图中显示出一个峰的均相聚烯烃混合物的形成，对于本发明取得的效果、也就是耐高温聚烯烃泡沫塑料的生产，起着至关重要的作用。混合和熔融的次序并不是关键的。熔程在 95℃ 至 170℃ 的聚烯烃和可选的其它聚烯烃可以先被熔融，然后再与添加剂一同混合。作为另一种选择，可以先将所有组分混合后再进行熔融。最终获得的均相混合物可以通过混合机上的造粒模头在冷却的状态下进行造粒。

本方法步骤 a) 中形成的均相混合物，随后将在具有许多单独温度控制区的常规发泡挤出机上进行熔融。适用的挤出机的实例可以是单螺杆挤出机。在从 45 巴到 300 巴的压力下，发泡剂将被注射入挤出机里的熔融态混合物中。在发泡剂注射点的下游，熔融态混合物会在挤

出机中被冷却到一定温度,以使熔融态混合物由液相转变成半结晶态。

这种从液相向半结晶态的转变由体密度的测定而测定,该转变具有体密度大幅度下降的特征。液相的密度超过 500 千克/立方米。半结晶态的密度应为 10 到 250 千克/立方米。随后,经过冷却的混合物通过挤出机模头挤出,于是发泡剂蒸发使得泡沫塑料形成。然后,该泡沫塑料被进一步冷却至环境温度。

该泡沫塑料可以被挤出成任何常规的形状如中空的管状元件和板材。挤出机的模头一般具有 10 至 500cm² 的横截面积。其发泡率一般从 22 到 50。

泡沫塑料的耐热性取决于使用的熔程在 95℃ 至 170℃ 之间的聚烯烃。由 40%~95% 重量的熔程在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯、0%~55% 重量的其它聚烯烃、以及至多 12% 重量的灭火剂和可选的其它添加剂制成的绝热泡沫,其耐热范围在 130℃ 至 160℃ 之间。由 0%~40% 重量的熔程在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯、55 至 95% 重量的其它聚烯烃、至多 12% 重量的灭火剂和可选的其它添加剂制成的绝热泡沫,其耐热范围在 110℃ 至 130℃ 之间。

制得的泡沫塑料的耐热性能还可通过差示扫描量热法来测定。

聚丙烯含量高的泡沫塑料虽然具有最好的耐热性能,但其柔性与聚丙烯含量较低的泡沫塑料相比有些差。上述包含有 40%~95% 重量、熔程在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯的泡沫塑料,根据 DIN 53577 的测量,一般说来,其柔性在 20% 的压痕下 (impression) 为 0.10 牛顿/平方毫米;同时上述包含有 0%~40% 重量、熔程在 140℃ 至 170℃ 之间的聚丙烯的泡沫塑料,根据 DIN 53577 的测量,其柔性在 20% 的压痕下为 0.06 牛顿/平方毫米。

具体实施方式

实施例

内径为 18 毫米、壁厚为 9 毫米的管状绝热型材的制备是首先生成一种均相混合物,该均相混合物由 30%~65% 重量的 Elenac 2426 F 低密度聚乙烯作为熔程在 95℃ 至 170℃ 之间的聚烯烃材料、30%~65% 重量的 Lupolen 4261 AG 高密度聚乙烯、5%~10% 重量的 Saytex 灭火剂、

0%~3.0%重量的 Alu 7417 绝缘添加剂以及 0%~2.0%重量的 PB 1850H 着色剂组成。这些原材料要在一台 BUSS 型 MDK 90 共捏混机中混合造粒。该捏混机加料区的温度应保持在 100℃。聚乙烯应在捏混机的第一个加料点处添加。均相混合物以 300~500 千克/小时生产。

由此获得的颗粒要被加入一台具有许多可独自调温区的单螺杆挤出机（由 Thermaflex 设计）。熔融段的温度应控制在 200℃~300℃ 的范围内。基于颗粒重量的 0%~3.0%重量的 Schullman TPE 50 滑石作为成核剂被加入，同时基于颗粒重量的 0%~5%重量的 Loxamide S 作为发泡剂也被加入。C₃~C₈ 链烷烃发泡剂以约 0.15 升/分钟的速度注射入熔融的混合物中。然后该混合物被冷却并由液相转化为半结晶态。挤出机中的质量压力（mass pressure）为 70~90 巴，质量温度为 115℃~130℃。经冷却的混合物在挤出机模头压力下（约 20~30 巴）膨胀，成为密度为 22~27 千克/立方米的泡沫塑料。泡沫塑料的 DSC 图显示在约 128℃ 有一个熔融单峰。