



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01811518.7

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188264C

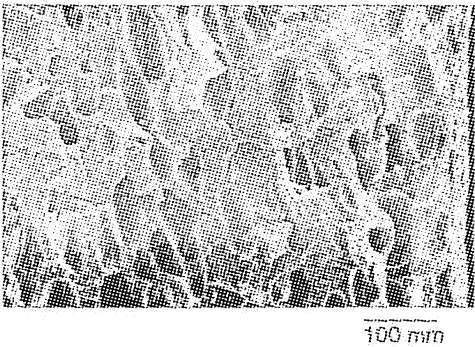
[22] 申请日 2001.6.21 [21] 申请号 01811518.7
[30] 优先权
[32] 2000. 6.23 [33] US [31] 09/602,032
[86] 国际申请 PCT/US2001/019989 2001.6.21
[87] 国际公布 WO2002/000412 英 2002.1.3
[85] 进入国家阶段日期 2002.12.20
[71] 专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 克里斯托弗·K·哈斯
马克·D·格尔森
萨拉·B·莫藤森
琼·M·斯特罗贝尔
拉维·K·苏拉 戴维·L·瓦尔
审查员 何 文

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 6 页

[54] 发明名称 泡沫及其制备方法
[57] 摘要

本发明涉及生产聚丙烯泡沫的方法，其步骤如下：将高熔体强度聚丙烯和发泡剂混合形成熔融混合物，将设备出口处熔融混合物的温度降低至出口温度，所述出口温度不高于纯净聚丙烯熔融温度之上 30℃，同时保持熔融混合物在足以防止发泡的压力下；使混合物通过所述出口成形孔并将混合物暴露在大气压下，由此发泡剂膨胀，使得泡孔形成，形成泡沫，和将所述泡沫取向。所述泡沫可用作磁带背层，隔热和隔音物，和作为漫反射器用于光学应用如计算机显示器。



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

1. 制备取向发泡制品的方法，包括：

5 (1) 将至少一种高熔体强度聚丙烯和至少一种发泡剂在具有出口成形孔的设备中混合，其温度和压力条件足以形成熔融混合物，其中发泡剂被均匀地分布到整个聚丙烯中；

(2) 将设备出口处熔融混合物的温度降低至出口温度，所述出口温度不高于纯净聚丙烯熔融温度之上 30℃，同时保持熔融混合物在至少 7MPa 的压力下以防止发泡；

10 (3) 使所述混合物通过所述出口成形孔，并将混合物暴露在大气压下，由此发泡剂膨胀而形成泡孔，导致泡沫形成，形成的泡沫平均泡孔尺寸小于 100 微米，和

(4) 将所述泡沫取向。

15 2. 权利要求 1 的方法，其中所述泡沫的取向在使所挤出泡沫的密度降低的条件下进行。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述取向是在等于或高于聚丙烯的 α 转变温度和低于聚丙烯熔融温度的温度下进行。

20

4. 权利要求 1 的方法，其中所述取向是单轴取向。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述取向是双轴取向。

25 6. 权利要求 5 的方法，其中所述取向是同时双轴取向。

7. 权利要求 6 的方法，其中所形成泡沫的横向拉伸强度为加工方向拉伸强度的 30%之内。

30 8. 权利要求 1 的方法，其中所述高熔体强度聚丙烯包含丙烯均

聚物和含 50 重量%或更多丙烯单体单元的共聚物，且在 190℃下的熔体强度为 25-60cN。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述聚丙烯共聚物选自丙烯和烯烃单体的无规、嵌段和接枝共聚物，所述烯烃单体选自乙烯、C3-C8 α -烯烃和 C4-C10 二烯。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述混合物包括发泡剂，以及由占主要量的高熔体强度聚丙烯和占少量的半晶或非晶聚合物构成的掺合物。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述挤出步骤包括在 ≥ 17.2 MPa 的压力下挤出所述混合物。

12. 权利要求 4 的方法，其中所述取向至少是 3X。

13. 权利要求 5 的方法，其中所述取向的总拉伸比是 3-50。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述发泡剂选自物理发泡剂和化学发泡剂。

15. 权利要求 14 的方法，还包括在步骤（2）前将熔融混合物温度提升至足以使所述化学发泡剂活化的步骤。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述泡沫在取向前包括 70%或更多的密闭泡孔。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述泡沫在取向前的平均泡孔尺寸为 50 微米或更小。

18. 多层制品，其包含至少一层取向的高熔体强度聚丙烯泡沫层，所述泡沫层在取向前的平均泡孔尺寸小于 100 微米。

5

19. 权利要求 18 的多层制品，其还包含至少一个热塑膜层。

20. 权利要求 19 的多层制品，其中所述膜层包含聚丙烯。

21. 权利要求 18 的多层制品，其还包含粘合剂层。

10

22. 权利要求 18 的多层制品，其中泡沫的横向拉伸强度为加工方向拉伸强度的 30%之内。

23. 权利要求 22 的多层制品，其还包括粘合剂层。

15

24. 由权利要求 1 或 7 所述方法制备的发泡制品。

泡沫及其制备方法

- 5 本发明涉及生产聚丙烯泡沫的方法。所述泡沫可用作磁带背层，隔热和隔音物，低介电物质，和作为漫反射器用于光学应用如计算机显示器。

发明概述

本发明涉及制备发泡制品的方法，该方法包括如下步骤：

- 10 (1) 将至少一种高熔体强度聚丙烯和至少一种发泡剂在具有出口成形孔的设备中混合，其温度和压力条件足以形成熔融混合物，其中发泡剂被均匀地分布到整个聚丙烯中；

- (2) 将设备出口处熔融混合物的温度降低至出口温度，所述出口温度不高于纯净聚丙烯熔融温度之上 30℃，同时保持熔融混合物在
15 至少 7MPa 的压力下以防止发泡；

(3) 使混合物通过所述出口成形孔并将混合物暴露在大气压下，由此发泡剂膨胀形成泡孔，导致泡沫形成，形成的泡沫平均泡孔尺寸小于 100 微米，和

- (4) 将所述泡沫取向。

20

- 在另一方面，本发明提供了一种制备发泡制品的方法，其中使用可发泡混合物，所述可发泡混合物包括占主要量的高熔体强度聚丙烯和占少量的第二聚合物组分，所述第二聚合物组分包括半晶或非晶热塑聚合物。包括高熔体强度聚丙烯和两种或更多种附加聚合物的聚合
25 物混合物也在本发明的范围内。

在另一方面，本发明提供了一种制备多层发泡制品的方法，该制品中包括至少一种高熔体强度聚丙烯泡沫。

- 30 当用在本发明中时，

α -转变温度, $T_{\alpha c}$, 指聚合物的结晶亚单元能在较大层状结晶单元中移动的温度。高于该温度时可发生层滑动, 和形成延伸的链结晶, 结果由于聚合物的非晶区被拉进层状结晶结构而使结晶度增大。

- 5 “小泡孔泡沫”指平均泡孔尺寸小于 100 微米 (μm)、优选为 5-50 μm (取向前) 的泡沫;

“密闭泡孔”指含有基本上不相连的从一个外表面经所述材料延伸到另一外表面的泡孔通道的泡沫;

- “操作温度”指在挤出工序中必须达到的使熔融混合物中所有聚合材料熔融的温度;

“出口温度”和“出口压力”指在挤出机的最终一个或数个区段中, 优选在模具中, 挤出物的温度和压力;

- “熔融溶液”或“熔融混合物”指一种或多种聚合材料、任何所需添加剂和发泡剂的熔融掺合混合物, 其中所述混合物的流动性足以使其经挤出机加工;

“纯净聚合物”指如下聚合物, 其含少量的典型热稳定添加剂, 但不含填料、颜料或其他着色剂、发泡剂、滑移剂、防粘连剂、润滑剂、增塑剂、助加工剂、抗静电剂、紫外光稳定剂或其他性能改良剂;

“泡沫密度”指指定体积泡沫的重量;

- 20 “密度降低值”指一种基于下式测量泡沫空隙容积的方法:

$$\rho_R = \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_o} \right] \times 100\%$$

- 25 其中 ρ_R 是密度降低值, ρ_f 是泡沫密度, ρ_o 是原始材料的密度;

“多分散度”指特定泡沫样品重均泡孔直径除以数均泡孔直径的值; 它是测量样品中泡孔尺寸均一性的量度;

“均一”指泡孔尺寸分布具有 1.0-2.0 的多分散度;

“球形”指通常的圆形状; 它可包括球形、椭圆形或环形;

- 30 “聚合物基质”指泡沫的聚合或“非泡孔”区;

“ α -烯烃”指具有三或更多个碳原子并具有 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团的烯烃；

“总拉伸比”指加工方向和横向拉伸比的乘积，即 $=\text{MD} \times \text{CD}$ 。

5 附图简要说明

图 1 和 2 是根据本发明制备泡沫的方法的示意图。

图 3 是比较实施例 1 的泡沫前视图的扫描电镜 (SEM) 数码图象。

图 4 是比较实施例 1 的泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 5 是比较实施例 3 的泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

10 图 6 是比较实施例 4 的泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 7 是实施例 5 的泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 8 是实施例 6 的泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 9 是实施例 9 的未取向泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 10 是实施例 9 的取向泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

15 图 11 是实施例 10 的未取向泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

图 12 是实施例 10 的取向泡沫侧视图的 SEM 数码图象。

详细描述

可用于本发明的高熔体强度聚丙烯包括均聚物和含 50 重量%或更多，优选至少 70 重量%丙烯单体单元的共聚物，且在 190℃下的熔体强度为 25-60cN。熔体强度可使用拉伸流变仪通过如下方法方便地测定：经直径 2.1mm、长 41.9mm 的毛细管在 190℃以 0.030cc/秒的速率挤出聚合物，然后，将聚合物束以恒定速率拉伸，同时测量拉伸至特定延长长度时的力。如 WO99/61520 所述，聚丙烯熔体强度优选为 25 30-55cN。

线形或直链聚合物如常规全同立构聚丙烯的熔体强度随温度快速降低。相反，高支化聚丙烯的熔体强度不随温度快速降低。一般认为熔体强度和拉伸粘度的差异可归于长支链的存在。可用的聚丙烯树脂是支化树脂或交联树脂。高熔体强度聚丙烯可使用本领域公知的方法 30

制备。可参见 U.S.4916198 (Scheve 等), 描述了一种高熔体强度聚丙烯, 其具有链硬化拉长粘度, 通过在控制氧环境下照射直链丙烯而制得。其他可用的方法包括将化合物加入熔融聚丙烯导致支化和/或交联的方法, 例如, U.S.4714716 (Park)、WO99/36466 (Moad 等) 和
5 WO00/00520 (Borve 等)。高熔体强度聚丙烯还可如 U.S.5605936 (Denicola 等) 所述通过照射树脂来制备。另一些可用的方法包括形成双极分子量分布, 如 J.I.Raukola, A New Technology To Manufacture Polypropylene Foam Sheet and Biaxially Oriented Foam Film, VTT Publications 361, Technical Research Center of Finland, 1998 和
10 U.S.4940736 (Altepping 和 Nebe) 所述, 这些文献引入本文作为参考。

可发泡聚丙烯可只由丙烯均聚物构成, 也可包括具有 50 重量%或更高丙烯单体含量的共聚物。此外, 可发泡丙烯可包括丙烯均聚物或共聚物与除丙烯均聚物或共聚物之外的均聚物或共聚物形成的混合
15 物或掺合物。

特别可用的丙烯共聚物是丙烯和一种或多种非丙烯单体形成的共聚物。丙烯共聚物包括丙烯和烯烃单体的无规、嵌段和接枝共聚物, 所述烯烃单体选自乙烯、C3-C8 α -烯烃和 C4-C10 二烯。丙烯共聚物
20 也可包括丙烯和选自 C3-C8 α -烯烃的 α -烯烃的三聚物, 其中所述三聚物的 α -烯烃含量优选小于 45 重量%。C3-C8 α -烯烃包括 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-C10 二烯的例子包括 1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、异戊二烯、1,5-己二烯和 2,3-二甲基己二烯等。

25

可加入到可发泡组合物的高熔体强度聚丙烯中的占少量 (50 重量%或更少) 的其他半晶聚合物包括高、中、低和线形低密度聚乙烯, 氟代聚合物, 聚(1-丁烯), 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,
30 乙烯/丙烯酸乙酯共聚物, 离聚物和热塑弹性体如苯乙烯/乙烯/丁烯/苯

乙烯（SEBS），以及乙烯/丙烯/二烯共聚物（EPDM）。

占少量（50 重量%或更少）的非晶聚合物可加入到可发泡组合物的高熔体强度聚丙烯中。合适的非晶聚合物包括，例如聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚丙烯酸类，聚甲基丙烯酸类，弹性体，如苯乙烯嵌段共聚物，例如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS），苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS），聚丁二烯，聚异戊二烯，聚氯丁二烯，苯乙烯和二烯的无规和嵌段共聚物（例如，苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）），乙烯-丙烯-二烯单体橡胶，天然橡胶，乙烯丙烯橡胶，聚乙烯-对苯二酸酯（PETG）。非晶聚合物的其他例子包括，例如聚苯乙烯-聚乙烯共聚物、聚乙烯环己烷、聚丙烯腈、聚氯乙烯、热塑聚氨酯、芳族环氧类、非晶聚酯、非晶聚酰胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）共聚物、聚苯醚合金、高冲击聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、氟化弹性体、聚二甲基硅氧烷、聚醚酰亚胺、非晶氟代聚合物、非晶聚烯烃、聚苯醚、聚苯醚-聚苯乙烯合金、含至少一种非晶组分的共聚物，以及它们的混合物。

采用单螺杆、双螺杆或串联挤出系统的挤出工艺可制备本发明的泡沫。该方法包括将一种或多种高熔体强度丙烯聚合物（和任何任选的用于形成丙烯聚合物掺合物的聚合物）和发泡剂如物理或化学发泡剂混合，加热形成熔融混合物。在挤出系统中的温度和压力条件优选足以维持聚合材料和发泡剂为均相溶液或分散体。聚合材料优选在不高于纯净聚丙烯熔融温度之上 30℃ 的温度下发泡，由此产生所需的性能如均一性和/或小泡孔尺寸。

25

当使用物理发泡剂如 CO_2 时，纯净聚合物初始维持在熔融温度之上。将物理发泡剂与熔融聚合物一起注入（或与之混合），并将熔融混合物在挤出机中冷却到出口温度，所述出口温度低于纯净聚丙烯熔融温度之上 30℃（ $T \leq T_m + 30^\circ\text{C}$ ），同时压力维持在 2000psi（13.8MPa）或之上。在这些条件下聚合物/发泡剂保持单相。当熔融混合物通过出

30

口/成形模具时，熔融体快速发泡和膨胀，产生小的、均一泡孔尺寸的泡沫。已发现，经加入物理发泡剂，聚丙烯可在大大低于可能需要的温度下加工和发泡。发泡剂可使聚合材料塑化，即降低其 T_m 。该较低的温度使得泡沫在出模具后能很快冷却和稳定，从而使其更容易阻止

5 泡孔生长和合并，使泡孔更小和更均一。

当使用化学发泡剂时，将发泡剂加入纯净聚合物中，混合，加热至高于聚丙烯 T_m 的温度以确保均匀混合，和进一步加热至化学发泡剂的活化温度，导致发泡剂分解。控制系统温度和压力以基本上维持

10 为单相。活化形成的气体基本上溶于或分散于熔融混合物中。通过在出口/模具之前使混合物通过挤出机冷却区段，使所得单相混合物冷却至不高于纯净聚合物熔融温度之上 30°C 的温度，同时压力维持在 2000psi (13.8MPa) 或之上。通常化学发泡剂在引入挤出机之前，例如在混合进料斗中与纯净聚合物干燥混合。

15

当熔融混合物与化学或物理发泡剂一起经成形模具排出挤出机时，它们接触较低的大气压，导致发泡剂（或其分解产物）膨胀。这使泡孔形成，导致熔融混合物发泡。当熔融混合物出口温度处于或低于纯净聚丙烯 T_m 之上 30°C 时，随发泡剂撤出溶液，聚合物 T_m 提高，

20 导致聚丙烯结晶，其反过来在数秒内，更常见在不到一秒内，阻止泡沫泡孔生长和合并。这优先导致小和均匀的空隙在聚合材料中形成。当出口温度不高于纯净聚丙烯 T_m 之上 30°C 时，随发泡剂撤出溶液和聚丙烯快速结晶，聚合物的拉伸粘度增加。这些因素在数秒内，更常见在不到一秒内，阻止泡沫泡孔生长和合并。在这些条件下，聚合材料

25 中优选形成小和均一的泡孔。当出口温度超过纯净聚合物 T_m 之上 30°C 时，聚合材料可能需要更长时间来冷却，导致泡孔非均一的、未受制的生长。除了 T_m 增大之外，随发泡剂膨胀可发生泡沫绝热冷却。

物理或化学发泡剂可使聚合材料塑化，即降低其 T_m 和 T_g 。添加

30 发泡剂后，熔融混合物可在大大低于可能需要的温度下加工和发泡，

有时可在低于聚丙烯熔融温度下加工。较低的温度能使泡沫冷却和稳定（即达到充分固化的点，以阻止泡孔进一步生长和产生较小且更均一的泡孔尺寸）。

- 5 可用于本发明的物理发泡剂可以是任何如下材料，其在泡沫排出模具时的温度和压力下为蒸气。物理发泡剂可以气体、超临界流体或液体引入即注入聚合材料中，优选以超临界流体或液体引入，更优选以液体引入。使用的物理发泡剂将取决于所需要的发泡制品的性能。在选择发泡剂时考虑的其他因素是发泡剂的毒性、蒸气压分布、处理
- 10 难易以及所用聚合材料的溶解性。可使用可燃发泡剂如戊烷、丁烷和其他有机材料，但优选不可燃、无毒、不消耗臭氧的发泡剂如二氧化碳、氮气、水、SF₆、一氧化二氮、氙气、氦气、惰性气体如氩气、空气（氮气和氧气掺合物），以及这些材料的掺合物，因为它们更易于使用，例如较少影响环境 and 安全性因素。其他合适的物理发泡剂包括，
- 15 例如 氟代烃（hydrofluorocarbons, HFC）、氯氟代烃（hydrochlorofluorocarbons, HCFC）以及全氟化或部分氟化的醚。

- 化学发泡剂在低于发泡剂分解温度的温度下加入聚合物中，一般加入在引入挤出机之前在室温下的聚合物原料中。然后，混合发泡剂，
- 20 使其以未分解形式分布到整个聚合物中，温度高于聚丙烯熔融温度，但低于化学发泡剂的活化温度。一旦被分散，可通过将混合物加热至高于试剂分解温度的温度而使化学发泡剂活化。发泡剂分解释放气体如 N₂、CO₂ 和/或 H₂O，而泡孔的形成受到系统温度和压力的限制。可用的化学发泡剂一般在 140℃或更高温度下分解。

- 25
- 这些材料的例子包括合成的偶氮、碳酸酯和酰肼基分子，包括偶氮二酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-羟苯磺酰基-氨基脒、对甲
- 30 苯磺酰基-氨基脒、偶氮二甲酸钡、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二酰胺和三肼基三嗪。这些材料的具体例子是 Celogen OT (4,4'-氧双(苯磺酰肼))、Hydrocerol BIF (碳酸酯化合物和聚碳酸的制剂)、Celogen AZ

(偶氮二酰胺)和 Celogen RA (对甲苯磺酰基-氨基脲)。

选择加入可发泡聚合物混合物中的发泡剂用量以产生空隙容积超过 10%，更优选超过 20%的泡沫，正如密度降低值所测；[1-泡沫密度与纯净聚合物密度之比]×100。通常，较大的泡沫空隙容量使最终使用产品的泡沫密度、重量和材料成本降低。

图 1 说明了用于制备本发明泡沫的串联挤出设备 10，并且是优选与物理发泡剂一同使用的方法。为形成熔融混合物，聚合材料初始由进料斗 12 加入第一挤出机 14，该挤出机熔融并输送聚合材料。可以任何方便的形式将聚合材料加入挤出机 14 中。添加剂一般与聚合材料一起加入，也可在下游加入。发泡剂一般以液体或超临界形式注入第一挤出机出口附近。由于所述挤出机中的条件，发泡剂一般在挤出机中处于超临界状态。

聚合物、添加剂和发泡剂在第一挤出机 14 中熔融混合。物理发泡剂一般在挤出机 14 的某一中间阶段借助流体处理装置 16 通过注入来引入。熔融混合步骤的目的是制备可发泡、可挤出组合物，其中发泡剂和其他添加剂就这方面而言均匀分布在整個熔融聚合材料中。基于特定加工组合物的性能和特征选择具体的操作条件，以达到所述均匀分布。挤出机 14 的操作和出口压力应足以阻止发泡剂在挤出机中膨胀。挤出机 14 的操作温度应足以熔融和/或软化熔融混合物中的所有聚合物。

然后，将熔融混合物经导管 18 加入第二挤出机 20（一般为单螺杆挤出机）。通常对挤出机 20 的操作条件（例如，螺杆转速、螺杆长度、压力和温度）进行选择以达到最佳混合和保持发泡剂为溶液。挤出机 20 一般具有递减的温度分布，其中最后一个区段或几个区段的温度使熔融溶液达到所需出口温度。

在挤出机 20 的出口末端，对进入模具 22 的可挤出组合物计量，所述模具具有成形/出口孔（例如，环型模、棒状模、缝模或成型模）。模具 22 内温度优选维持在与挤出机 20 最后区段基本上相同的温度，即维持在出口温度。挤出机 20 和模具 22 内较高的压力防止熔融混合物在挤出机和模具中形成泡孔和发泡。出口压力取决于模具孔尺寸、出口温度、发泡剂浓度、聚合物流动速率、聚合物粘度、螺杆转速和聚合物类型。出口压力一般通过调节模具孔尺寸来控制，但也可通过改变出口温度、发泡剂浓度和其他变量来调节。降低模具孔尺寸通常将增加出口压力。当组合物经模具成形孔排出模具 22 时，其接触环境压力。压力下降使得发泡剂膨胀，导致泡孔形成。当可发泡材料排出模具和接触环境压力，一般对泡沫 24 进行淬火，即达到低于聚丙烯 T_m 的温度，在模具出口 2-5 厘米之内进行，更典型和更优选在少于 2 厘米处进行。

模具出口孔的形状规定了泡沫 24 的形状。可生产各种形状，包括连续片层，包括具有构图外形的片层，管，绳等。

通常，当发泡剂从熔融混合物中分离时，其对聚合材料的增塑效果降低，聚合材料的拉伸粘度增大。粘度增加程度在 T_m 处比在 T_g 处更剧烈，使得对半晶聚合物发泡温度的选择与非晶聚合物相比更为严格。当聚合材料温度到达纯净聚合物的 T_m 和变得更粘时，泡孔不能轻易地膨胀或合并。当泡沫材料进一步冷却时，其固化为模具 22 出口成形孔的一般形状。

图 2 说明了可用于制备本发明泡沫的单级挤出设备 40，并且是优选与化学发泡剂一同使用的方法。可使用双螺杆挤出机 44（如所示）形成聚丙烯和发泡剂的熔融混合物，但应理解也可使用单螺杆挤出机。聚丙烯借助进料斗 42 引入挤出机 44 的区段 1 中。化学发泡剂一般与聚合材料一起加入，也可在下游加入。物理发泡剂可在聚合物熔融位置下游的位置利用流体处理装置 46 加入。

当使用物理发泡剂时，挤出机 44 一般可以递减的温度分布方式来操作。如果使用化学发泡剂，中间区段通常维持在已提升的足以引入化学发泡剂的温度，然后是后续冷却区段。挤出机初始一个或多个区段的温度必须足以熔融聚丙烯和提供与发泡剂的均匀熔融混合物。挤出机的最终一个或数个区段设置为达到所需挤出物出口温度。

与使用串联方法相比，使用单级挤出方法生产均匀可发泡混合物需要进行混合和在较短距离内由操作温度和压力转变为出口温度和压力。为获得合适的熔融混合物，挤出机差不多前半部分螺杆可具有混合和输送部件，这些部件揉捏聚合物并使聚合物移经挤出机。后半部分螺杆可具有分配混合部件，用以在冷却的同时将聚合物材料和发泡剂混合成均匀混合物。

在串联方法中，操作和出口压力（和温度）应足以阻止发泡剂在挤出机中形成泡孔。操作温度优选足以熔融聚合物材料，同时挤出机的最后一个区段或数个区段的温度优选使挤出物达到出口温度。

在挤出机的出口末端，对进入模具 48 的可发泡、可挤出组合物计量，所述模具具有成形出口孔。泡沫以与串联系统相同的方式形成。

发泡剂浓度、出口压力和出口温度可对所得泡沫的性能产生显著的影响，所述泡沫性能包括泡沫密度、泡孔尺寸和泡孔尺寸分布。通常，出口温度越低，发泡材料泡孔尺寸越均一和越小。这是因为出口温度越低，拉伸粘度越高，导致泡孔生长越慢。在低于正常挤出温度，即不高于纯净聚合材料熔融温度之上 30℃时挤出所述材料，产生泡孔尺寸小且均一的泡沫。

通常，当熔融混合物排出模具时，优选在短距离内压力下降幅度大。保持溶液在较高压力直至其排出模具有助于形成均一的泡孔尺

寸。在出口压力和环境压力间维持大的压力下降幅度，还可有助于熔融混合物的快速发泡。形成泡孔均一的泡沫的底限将取决于所用发泡剂的临界压力。通常，对于本发明中使用的高熔体强度聚丙烯，形成均一度可接受的泡孔的出口压力底限为约 7 MPa (1000psi)，优选 10 MPa (1500psi)，更优选 14 MPa (2000psi)，或者 17.2MPa (2500psi)。在低出口温度和高发泡剂浓度下可产生最小的泡孔尺寸。然而，在任何给定温度和压力下，存在这样一种发泡剂浓度，在该浓度或高于该浓度时多分散度将增大，这是因为聚合物已被发泡剂过饱和并且形成了两相体系。

10 对于特定熔融混合物的最佳出口温度、出口压力和发泡剂浓度将取决于多种因素，如所用聚合物的类型和用量；聚合物的物理特性，包括粘度；聚合物和发泡剂的互溶度；所用添加剂的类型和用量；要生产的泡沫厚度；所希望的密度和泡孔尺寸；泡沫是否将与另一泡沫或非发泡材料共挤出；和模具缝及模具孔设计。

15 本发明提供平均泡孔尺寸小于 100 微米的泡沫，并可有利地提供平均泡孔尺寸小于 50 微米的泡沫。此外，所生产的泡沫具有 70%或更高的密闭泡孔含量。作为挤出的结果，泡孔可在加工方向上伸长。

20 为了优化泡沫的物理特性，需要沿至少一个主轴（单轴）将聚合物链取向，并可沿两个主轴（双轴）将聚合物链取向。分子取向度通常由拉伸比来定义，所述拉伸比即为最终长度与初始长度之比。

~25 在取向后，赋予泡沫聚丙烯组分较大的结晶度，且泡沫泡孔尺寸改变。典型的泡孔具有 X 和 Y 主方向，分别与加工方向和横向的取向度成比例。次方向 Z 与泡沫平面垂直，与取向前泡孔剖面尺寸相比保持基本上相同（或可能稍小）。

30 选择合适的取向条件以使泡沫完整性得以维持。由此，当在加工方向和 / 或横向上拉伸时，选择取向温度从而避免连续相的实质性撕

裂或碎裂并保持泡沫完整性。当取向温度过低或取向比过高时，泡沫特别容易撕裂、泡孔破裂或甚至严重受损。通常泡沫在玻璃化转变温度和纯净聚丙烯熔融温度之间的温度下取向。取向温度优选高于纯净聚合物的 α 转变温度。这样的温度条件使得能在不损失泡沫完整性的情况下获得在 X 和 Y 方向上的最佳取向。

出乎意料地，发现泡沫取向降低了泡沫密度，从而可生产比单独使用发泡剂得到的泡沫密度更低的泡沫。结果观察到密度降低高达 60%。对于可用于制备泡沫的发泡剂的用量有实际的限制，特别是对于在聚合基质分解时留下有机残留物的化学发泡剂而言。本发明为发泡制品提供了附加优点，例如在重量基础上较低的制造成本和材料成本、较好的绝缘性能、较大的表面积、容易制造、增强的漫反射性、减小的介电常数、受控的易撕裂性和加强的拉伸强度。

在取向后，泡孔形状相对较平，具有明显的边界。泡孔通常与泡沫的主要表面共平面，主轴为加工方向（X）和横向（Y）方向（取向方向）。泡孔尺寸均一且与发泡剂的浓度、挤出条件和取向度成比例。当使用高熔体强度聚丙烯时，密闭泡孔的百分比在取向后没有显著变化。相比之下，常规聚丙烯泡沫的取向导致泡孔坍塌和泡沫撕裂，降低了密闭泡孔的百分比。泡沫基质中的泡孔尺寸、分布和含量可由扫描电镜等技术来测定。

在取向步骤中，泡沫在加工方向上拉伸，并可同时或随后在横向方向上拉伸。当首先在加工方向上拉伸时，聚丙烯球晶的单根原纤与膜加工方向（取向方向）基本上平行地拉伸并在膜平面中拉伸。取向原纤因具有绳样外观而可被目测到。依据加工方向和横向方向上的取向度，膜在横向方向上的随后或进一步取向导致原纤的再取向，同样在膜平面内，沿 X、Y 和中间轴总体有变化。

选择拉伸条件以增加聚合基质的结晶度和泡沫的空隙容积。已发

现，与未取向的泡沫相比，取向泡沫的拉伸强度显著提高而空隙容积相对较小。

可在相互垂直方向上，在高于 α 转变温度和低于聚丙烯熔融温度的温度下通过拉伸将泡沫双轴取向。通常，泡沫首先在一个方向上拉伸，然后在与第一方向垂直的第二方向上拉伸。然而，如果需要，可在两个方向上同时进行拉伸。如果希望双轴取向，优选同时沿两个主轴将泡沫取向，而不是顺序进行。已发现，同时双轴取向与顺序双轴取向相比可产生更大的密度降低幅度和改善物理性能如拉伸强度。同时双轴取向还提供更各向同性的拉伸撕裂性能。同时取向有利地提供了取向高熔体强度聚丙烯泡沫，其中泡沫的横向拉伸强度在加工方向拉伸强度的 30%之内。包含同时双轴取向泡沫的多层制品也在本发明的范围之内。

在典型的顺序取向方法中，泡沫首先在一组旋转辊上在挤出方向上拉伸，然后在横向方向上利用拉幅机装置来拉伸。此外，泡沫也可在拉幅机装置中在加工方向和横向方向上双方向拉伸。泡沫可在一个或两个方向上以 3-50 倍的总拉伸比（ $MD \times CD$ ）进行拉伸。通常使用小泡孔尺寸的泡沫可获得较大的取向；泡孔尺寸大于 100 微米的泡沫取向不容易大于 20 倍，而泡孔尺寸为 50 微米或更小的泡沫能拉伸至高达 50 倍总拉伸比。此外，平均泡孔尺寸小的泡沫表现出更大的拉伸强度和在拉伸后断裂的伸长长度。

在第一取向（或拉伸）步骤聚合物泡沫的温度影响泡沫性能。通常，第一取向步骤是在加工方向上进行。取向温度可如本领域公知的通过加热辊温度或通过加入辐射能如利用红外灯进行控制。可联合使用多种温度控制方法。取向温度过低会导致撕裂泡沫和泡孔破裂。取向通常在玻璃化转变温度和纯净聚丙烯熔融温度之间的温度下进行，或在约 110-170°C，优选在 110-140°C 进行。在与第一取向垂直方向上的第二取向可能是所希望的。第二取向的温度通常类似于或高于第一

取向的温度。

在泡沫拉伸后，其可进一步加工。例如，可通过使泡沫达到足以进一步使聚丙烯结晶的温度，同时限制泡沫在两个拉伸方向上收缩，

5 对泡沫进行退火或热定形。

泡沫最终厚度部分地由挤出厚度、取向度和任何附加加工来确定。本发明提供比通常可由现有技术方法获得的泡沫更薄的泡沫。多数泡沫的厚度受泡孔尺寸的限制。在本发明中，小泡孔尺寸（<50 微米）
10 连同取向可使泡沫厚度为 2-100mils(0.05-0.25mm)或更小，可容易地制备 10-80mils(0.025-0.2mm)的泡沫。

本发明可用于生产含至少一个高熔体强度泡沫层的多层制品，其中所述泡沫层在取向前的平均泡孔尺寸小于 100 微米。本发明的泡沫
15 可与加工温度实质上高于或低于所述泡沫的材料共挤出，而仍得到所需结构和泡孔尺寸。应理解，使泡沫在挤出时接触相邻热聚合物，可能导致泡沫泡孔，特别是直接与较热材料接触的泡孔连续生长和合并而超出其所希望的尺寸，或者可能导致泡沫材料熔融或破裂。

20 本发明的共挤出方法可用于制备含两层或更多层的泡沫材料。层状材料或制品可如下制备：给模具 22 或 50 装上适宜的供料头如多层供料头，或使用多叶片或多歧管模具，例如可得自 Cloeren, Orange, Texas 的 3 层叶片模具。具有多层泡沫层的材料或制品可用包括相同或不同材料的泡沫层来制备。本发明的泡沫制品可包括一个或多个内
25 和/或外泡沫层。在这种情况下，各可挤出材料，包括高熔体强度聚丙烯可发泡材料在内，可使用上述挤出方法之一进行加工，其中将熔融混合物加入多层供料头的不同进口或多歧管模具中，在排出模具前混合在一起。在挤出方法中，所述各层通常以与上述相同的方式发泡。也可使用多层加工来挤出本发明泡沫和其他类型材料如热塑膜和粘合
30 剂。当生产多层制品时，优选使用具有相似粘度和提供层间粘合性的

材料形成相邻层。当多层制品包括泡沫层和膜层（在一个或两个表面上）时，可得到比单层泡沫更大的取向度、改善的拉伸性能和更小的泡孔尺寸。

- 5 如果将相邻材料层加热到实质不同的温度，可使用用以热分离不同材料直至恰到好处材料排出模具之前的模具，例如美国专利 5599602 图 4 中公开的模具，该专利引入本文作为参考。这样可减小或消除接触不同材料所带来的负面作用，负面作用例如使泡沫熔融或坍塌，或导致连续泡孔膨胀合并。

10

多层泡沫制品也可如下制备：将聚合物或非聚合物层层压至泡沫芯；或当所挤出的泡沫排出其各自的成形孔时借助一些粘连工具如粘合剂使其成层。有用的层压结构包括具有热塑膜层或稀松无纺织物 (scrim) 层如非织造层的高熔体强度聚丙烯泡沫。其他可用的技术包括
15 挤出涂敷和包埋共挤出，如引入本文作为参考的美国专利 5429856 所述。多层制品可如前所述进行取向。

- 20 由于聚合物基质的高模量和拉伸强度，取向泡沫特别可用作磁带背层或带，以得到极其坚固的磁带。当用作磁带背层时，膜可用任何传统的热熔融物涂敷，溶剂涂敷，或类似适用于膜的粘合剂涂敷。可涂敷任一个或两个表面。当使用本发明的双轴取向泡沫时，可容易地在纵向或横向上撕开由此制备的粘性磁带。

- 25 可使用多种粘合剂。所述粘合剂可包括热熔融涂敷的制剂，移膜涂敷的制剂，溶剂涂敷的制剂，水基和胶乳制剂，以及层压、热活化和水活化的粘合剂。这些粘合剂可使用常规技术施用，例如利用逆转辊、辊衬刀、凹版、金属丝缠杆、浮刀或气刀等方法进行溶剂涂敷，以适宜的涂层重量通过槽孔涂布机、辊式涂布机或挤出涂布机等进行热熔融涂敷。

30

可用于本发明的粘合剂例子包括基于如下物质的一般组合物的粘合剂：聚丙烯酸酯；聚乙烯基醚；含二烯的橡胶如天然橡胶，聚异戊二烯，和聚异丁烯；聚氯乙烯；丁基橡胶；丁二烯-丙烯腈聚合物；热塑弹性体；嵌段共聚物如苯乙烯-异戊二烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，乙烯-丙烯-二烯聚合物，和苯乙烯-丁二烯聚合物；聚 α -烯烃；非晶聚烯烃；硅酮；含乙烯的共聚物如乙烯-乙酸乙烯酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯；聚氨酯；聚酰胺；环氧类；聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮共聚物；聚酯；和上述物质的混合物。此外，
5 粘合剂可含添加剂如增稠剂、增塑剂、填料、抗氧化剂、稳定剂、颜料、扩散颗粒、固化剂和溶剂。
10

根据本发明可用的粘合剂可以是压敏粘合剂。压敏粘合剂在室温下一般是发粘的，可通过施加最常见的轻指压使其粘附到表面上。可用的压敏粘合剂的一般描述可参见 Encyclopedia of Polymer Science and
15 Engineering, Vol.13, Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988)。其他有关可用压敏粘合剂的描述参见 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.1, Interscience Publishers (New York, 1964)。

压敏粘合剂涂覆到所述背层的一侧，并任选在相反侧涂覆隔离涂料层（低粘性背部涂胶（LAB）涂料），以使所得磁带在缠绕成卷情况下可自行解缠绕，或者在垫片形式下剥离。
20

在使用隔离涂层组合物时，该组合物应与粘合剂组合物相容，且在例如移至粘合剂组合物时也不降低磁带的粘合性能。
25

用于磁带 LAB 层的隔离涂层组合物可包括硅酮、烷基或含氟化合物组成组分，或者组合作为隔离的组分。可用于本发明的脱模涂料组合物包括含硅酮聚合物，例如硅酮聚氨酯、硅酮聚脲和硅酮聚氨酯/脲，例如美国专利 5214119、5290615、5750630 和 5356706 所述的那些，以及如美国专利 5032460、5202190 和 4728571 中所述的硅酮丙
30

5 烯酸酯接枝共聚物。其他可用的隔离涂层组合物包括含有含氟化合物的聚合物，例如美国专利 3318852 中描述的那些，和含长烷基侧链的聚合物如美国专利 2532011 中描述的聚乙烯基 N-烷基氨基甲酸酯（例如聚乙烯基 N-十八烷基氨基甲酸酯），以及含丙烯酸高级烷基酯（例如丙烯酸十八烷基酯或丙烯酸二十二烷基酯）的聚合物，例如美国专利 2607711 中描述的那些，或者含甲基丙烯酸烷基酯（例如甲基丙烯酸十八烷基酯）的聚合物，例如美国专利 3502497 和 4241198 中描述的那些，其中所述烷基侧链包括 16-22 个碳原子。

10 这些隔离聚合物可彼此掺合，以及与热固树脂或热塑成膜聚合物掺合形成隔离涂层组合物。此外，在脱模涂料组合物中可使用其他添加剂，如填料、颜料、润湿剂、粘度调节剂、稳定剂、抗氧化剂和交联剂。

15 可向磁带中加入许多其他层，例如加入底涂层以增加粘合剂层对背层的粘性。也可改变背层的隔离性能以使所述背层和粘合剂协作达到所希望的解缠绕特性。背层的隔离性能可通过施用低表面能组合物、打底、电晕放电、火焰处理、磨毛、蚀刻和其结合来调节。

20 实施例

测试方法

泡沫密度（ASTM D792-86）

25 泡沫样品切成 12.5mm×12.5mm 样本，并在高精度天平（型号 AG245，可由 Mettler-Toledo 公司（Greifensee,Switzerland）购得）上称重。在室温下（25±1℃）通过测量排出水的质量得到各样品的体积。假定 25℃水的密度为 1 g/cm³，用阿基米德原理计算各样品的体积。用质量比体积的商得到泡沫的密度。该测量的精度为±0.01 g/cm³。

30 泡沫泡孔尺寸

用扫描电子显微镜（型号 JSM-35C，可由 JEOL USA, Inc.

(Peabody,MA)购得)), 在 5 至 10 kV 下对所有泡沫样品进行扫描电子显微测量。通过在液氮中冷冻 2-5 分钟并破碎来制备样品。在样品上蒸发镀以钨-金薄膜以形成导电表面。用数字 SEM 显微图和 UTHSCSA Image Tool for Windows Software (版本 1.28, University of Texas, San Antonio, Texas) 来测量泡沫的泡孔直径。测量并记录 100 个以上泡孔的直径。用 Image Tool Software 计算平均泡孔尺寸。

机械特性

用 Instron Testing Device (Instron Corp.,Canton,MA) 在大约 23℃ 以拉伸模式测量泡沫的机械特性。先在 23℃和 50%的湿度下对样品进行调湿两天。然后用八字试块模具 (dogbone die) 制作样品, 测试区域尺寸为 2.54cm×0.32cm, 测量并记录样本的厚度。用 3M 纤维磁带缠绕八字试块的非测试区域以使其在夹具中更好地夹持。以 25.4 cm/分钟的拉伸速度测试样品直到断裂, 测量其应力作为拉伸的函数。记录其平均值。

实施例 1

在设有 Saxton 单级螺杆的 1.25"(3.2cm)单螺杆挤出机 (Killion Extruders Div., Davis-Standard Corp.,Cedar Grove,NJ)中以 40rpm 和 160 至 221 至 182℃的温度分布制备高熔体强度聚丙烯 (PF814™, Montell North America, Inc., Wilmington, DE; 熔融流速为大约 2 至 4 dg/分钟) 和 2 重量%化学发泡剂 (柠檬酸/碳酸氢钠混合物, 来自 Reedy International Corp., Keyport, NJ) 的熔融混合物。出口温度为 180℃, 使出口压力为 13.8Mpa。该熔融混合物通过 15.2cm 泡沫模具 (Extrusion Dies Inc., Canfield, OH) 挤出, 所得泡沫板在 150°F (65.5℃) 在铬铸辊上冷却, 接着以 1.5 m/分钟的牵伸速率收集。泡沫为白色不透明物, 密度为 0.56g/cc, 厚度为 0.6mm。如图 3 和 4 中所示, 沿加工方向 (MD) 泡沫泡孔略微伸长, 其平均尺寸在 50 至 200 μm 之间变化, 通常大于 100 μm。在实验室规模的批量取向仪 (batch orienter) 中在大约 135-140℃下对泡沫进行同时双轴取向 (3.5x 乘 3.5x), 得到密度为 0.37g/cc

的银色漫反射材料。

实施例 2（比较实施例）

从熔融流速为大约 2 至 4 dg/分钟的低熔体强度全同立构聚丙烯
5 （PP3374TM, Fina Inc., Dallas, TX）制备泡沫样品。聚合物在直径 25mm
的双螺杆挤出机（Berstorff Corp., Florence, KY）以 80rpm 与 2 重量%
偶氮碳二酰胺发泡剂（FM1307HTM, 来自 Ampacet Co., Cincinnati, OH）
混合。温度和压力分布与铸造条件基本上与实施例 1 中所述相同。所
得微黄色不透明泡沫厚度为 0.7mm，密度为 0.66g/cc。在实验室规模
10 的批量取向仪中在大约 135-140℃下对泡沫进行同时双轴取向（4x 乘
4x），得到密度为 0.62g/cc 的几乎是不透明的材料。在取向后观察到
明显的泡孔坍塌。当在 2.5x 乘 2.5x 取向时，泡沫密度为 0.54g/cc。

实施例 3（比较实施例）

15 在设有 Saxton 单级螺杆的 2.5 英寸(6.3cm)单螺杆挤出机（Davis-
Standard）中以 45rpm，和从 127 至 216 至 204℃的温度分布制备高熔
体强度聚丙烯（PF814TM）和 3 重量%FM1307HTM 化学发泡剂的熔融
混合物。出口温度为 188℃，使出口压力为 9.0MPa。该熔融混合物通
过 25.4cm 泡沫模具（Extrusion Dies Inc., Canfield, OH）挤出，所得泡
20 沫板在 18℃在铬铸辊上冷却，接着以 9 m/分钟的牵伸速率收集。泡沫
密度为 0.37g/cc，厚度为 0.9mm。如图 5 中所示，沿加工方向泡沫泡
孔显著伸长，大约 100-150 微米，通常较大，测得 CD 方向为 60-80
微米。试图将该低密度、大泡孔泡沫取向，没有成功。

25 实施例 4（比较实施例）

只使用 1 重量%化学发泡剂重复实施例 3 的过程，试图增加泡沫
密度。泡沫以 4.5m/分钟拉伸。所得泡沫密度为 0.60g/cc，厚度为
1.13mm。如图 6 中所示，泡沫泡孔的尺寸和形状不均一，没有均匀分
布，测得尺寸大约 60-100 微米。

实施例 5

除了将出口温度降至 141℃，使出口压力为 12.4MPa，如实施例 3 中所述制备泡沫。泡沫以 3.1m/分钟拉伸。未取向泡沫如图 7 中所示，密度为 0.68g/cc，厚度为 1.1mm。泡孔的尺寸均一，大约 30-50 微米。

5 泡沫在 130℃使用多辊长取向仪（LO）在加工方向 3.5X 拉伸，接着在约 145℃在拉幅机炉中在横向方向 3X 拉伸。发现取向泡沫的 MD 方向断裂拉伸强度为约 5.0kpsi，伸长 27%，CD 方向断裂拉伸强度为约 2.1kpsi，伸长 12%。取向泡沫密度为 0.46g/cc。

10 实施例 6

在 25mm Berstorff 双螺杆挤出机中以 82rpm 用 3 重量%FM1307H 化学发泡剂由高熔体强度聚丙烯（Montell PF814™）制备泡沫。挤出机中的温度分布为 160 至 235 至 180℃（175℃出口温度），导致出口压力为 13.8MPa。该熔融混合聚合物通过 15cm 泡沫模具挤出，挤出

15 物在两个都处于 77℃和 276kPa 下的铬铸辊之间挤压，接着以 3 m/分钟的牵伸速率收集。所得泡沫如图 8 所示，密度为 0.56g/cc，厚度为 0.7mm。泡孔的尺寸均一（30-50 微米），沿加工方向泡沫泡孔显著伸长。

20 对泡沫进行如下三类取向：顺序双轴取向、同时双轴取向和单轴取向。来自相等同时双轴和单轴拉伸的泡沫性能如表 1 所示。在表中，拉伸比以总拉伸比（TD）显示，以 MD×CD 乘积计算。

表 1

样品	同时双轴 TD	密度, g/cc	样品	单轴 TD	密度, g/cc
6-1	1	0.56	6-1	1	0.56
6-2	4	0.38	6-7	3.5	0.49
6-3	6.25	0.36	6-8	4	0.48
6-4	9	0.31	6-9	5	0.43
6-5	12.25	0.27	6-10	6	0.38
6-6	20.25	0.25			

数据显示本发明的泡沫具有与众不同的性能，其密度降低，拉伸或取向增大。泡沫可承受同时双轴拉伸时较大的总拉伸比，因此在拉伸时有较大的密度降低幅度。注意样品 6-4 即便密度显著低于比较实施例 2 的 2.5x 乘 2.5x 样品，其机械性能也得到改善。泡沫样品 6-11 和 6-12 的密度分别为 0.24 和 0.22g/cc。

取向泡沫的性能如表 2 所示。

表 2

样品	取向	MD 拉伸应力, kpsi	MD 抗拉应变, %伸长	CD 拉伸应力, kpsi	CD 抗拉应变, %伸长
6-4	Sim3x3	5.0	42	4.8	30
6-9	Uni5x1	11	26	1.4	10
6-11	Seq3x3.5	6.5	37	4.7	24
6-12	Sim4x4	6.4	33	6.0	28

- 10
- Sim=同时双轴取向
Uni=单轴取向
Seq=顺序双轴取向：MD，接着 CD

表 2 数据显示，随取向度增加，拉伸强度略微增加。同时双轴取向比顺序双轴取向产生更具各向同性的泡沫。单轴取向的泡沫在加工方向上十分坚固，在横向方向上显著较弱。

实施例 7

除使用 6 重量%FM1307H 发泡剂外，如实施例 6 所述制备泡沫，得到低密度、高厚度泡沫，密度为 0.43g/cc，厚度为 0.9mm。对泡沫进行同时双轴取向或单轴取向。结果如表 3 所示。

表 3

样品	同时双轴 TD	密度, g/cc	样品	单轴 TD	密度, g/cc
7-1	1	0.43	7-1	1	0.43
7-2	4	0.27	7-8	3	0.29
7-3	6.25	0.25	7-9	3.8	0.29
7-4	9	0.19	7-10	4.5	0.32
7-5	12.25	0.17	7-11	5.5	0.34
7-6	16	0.17			
7-7	20.25	0.16			

表 3 数据显示，泡沫密度因单轴取向达到表观最小值，而没有因双轴取向达到最小值。由于使用化学发泡剂而具有小于 0.2g/cc 密度的泡沫（挤出过程中活化）非常稀少，但容易通过本发明的方法获得。

得到由本实施例的方法制备的两种泡沫的拉伸性能，如表 4 所示。泡沫样品 7-12 的密度为 0.37g/cc。

表 4

样品	取向	MD 拉伸应力, kpsi	MD 抗拉应变, %伸长	CD 拉伸应力, kpsi	CD 抗拉应变, %伸长
7-4	Sim3x3	3.5	25	2.8	20
7-12	Uni4x1	4.5	26	0.9	10

Sim=同时双轴取向

Uni=单轴取向

表 4 数据显示，与表 2 数据相比，初始密度较低的泡沫通常显示较低的拉伸应力性能。

实施例 8

在 25mm Berstorrf 双螺杆挤出机中，以 82rpm 和 160 至 235 至 162 °C 的温度分布（出口温度为 174°C）制备如下组成的熔融混合物：67 重量%高熔体强度聚丙烯（Montell PF814™、30 重量%金属茂聚合的半晶聚乙烯/聚辛烯共聚物（Engage™ 8200, Dupont Dow Elastomers

LLC, Wilmington, DE) 和 3 重量%化学发泡剂 (FM1307H)。所得泡沫厚度为 0.75mm, 密度为 0.56g/cc,并观察到与前例如实施例 6 所述的未掺合泡沫相比, 其更软和更易折。

5 发泡掺合材料的取向产生具有如图 5 中所示性能的膜。泡沫样品 8-2 的密度为 0.41g/cc。

表 5

样品	取向	MD 拉伸应 力, kpsi	MD 抗拉应 变, %伸长	CD 拉伸应 力, kpsi	CD 抗拉应 变, %伸长
8-1	Sim3.5x3.5	4.0	32	2.8	18
8-2	Uni5x1	6.7	25	0.77	23

Sim=同时双轴取向

10 Uni=单轴取向

表 5 数据显示, 与表 2 数据相比, 聚合物掺合物制得的泡沫与均匀组合物制得的泡沫相比具有明显较低的拉伸性能。

15 实施例 9

在 Davis-Standard 的 2.5”(6.3cm)单螺杆挤出机中, 以 40rpm 和从 127 至 216 至 204℃的温度分布 (出口温度为 175℃) 制备组成与实施例 8 所述相同的熔融混合物, 出口压力为 13.8MPa。该熔融混合物通过 25.4cm 泡沫模具挤出到冷却至 49℃的铬铸辊上 (收集牵伸速率为 20 3m/分钟), 产生的泡沫密度为 0.66g/cc, 厚度为 1.1mm。图 9 代表未取向泡沫的电子显微照片, 显示出均一的泡孔, 尺寸大约 30-50 微米, 沿加工方向泡沫泡孔略微伸长。

将泡沫按实施例 5 所述先以纵向 3x, 接着横向 2.3x 的比率连续 25 取向。图 10 代表取向泡沫的显微照片, 显示取向后泡孔在 MD 方向 (底部到顶部) 伸长。取向泡沫的密度为 0.56g/cc, 厚度为 0.1mm。泡沫性能如表 6 所示。

表 6

样品	取向	MD 拉伸应 力, kpsi	MD 抗拉应 变, %伸长	CD 拉伸 应力, kpsi	CD 抗拉应 变, %伸长
9-1	Seq3x2.3	4.8	24	2.5	21

Seq=顺序双轴取向：MD，接着 CD

5 表 6 数据可与实施例 5 中所示的数据相比，显示这一特定掺合物的泡沫的拉伸性能基本上与纯聚丙烯相同，因为在该实施例中取向泡沫密度大于实施例 5 中取向泡沫的密度（0.56 对 0.47g/cc）。

实施例 10

10 制备在泡沫各表面具有非泡沫、共挤出聚合物表皮的泡沫材料。在 Killion 单螺杆挤出机中，以 82rpm 和温度分布为 171 至 221 至 185 °C（204°C 出口温度）制备如下组成的熔融混合物：48.9 重量%高熔体强度聚丙烯（Montell PF814™）、48.9 重量%全同立构聚丙烯（Fina PP3374™）和 2.2 重量%化学发泡剂（FM1307H），出口压力为 18.6MPa。

15 全同立构聚丙烯（Fina PP3374™）的单组分表皮借助以 171rpm 和 243 °C 工作的 Killion 单螺杆挤出机共挤出到泡沫熔融混合物的各面上。泡沫熔融混合物通过 15cm 泡沫模具挤出，在 46°C 的铬铸辊上冷却，以 0.6 m/分钟的牵伸速率收集，得到的泡沫构造厚度为 2.13mm，密度为 0.53g/cc。泡沫的显微照片如图 11 所示，其中观察到约 50-100 微

20 米的泡孔尺寸。

将上述泡沫构造顺序 5×5 双轴取向（多辊 LO，接着拉幅机）产生如图 12 所示的泡沫，其密度为 0.45g/cc，厚度为 0.28mm。顺序 5×5 双轴取向产生具有如表 7 所示性能的泡沫。

25

表 7

样品	取向	MD 拉伸应 力, kpsi	MD 抗拉应 变, %伸长	CD 拉伸应 力, kpsi	CD 抗拉应 变, %伸长
10-1	Seq4x3	7.0	22	4.0	15

Seq=顺序双轴取向：MD，接着 CD

该实施例的共挤出取向泡沫可与实施例 5 中的非共挤出泡沫相比，显示共挤出泡沫更坚固，即使共挤出泡沫的泡孔尺寸更大时，破裂拉伸应力也较高。

实施例 11

制备在泡沫各表面具有非泡沫、共挤出聚合物表皮的泡沫材料。
在 65mm Berstorff 双螺杆挤出机中，以 84rpm 和温度分布为 180 至 230 至 150℃（167℃出口温度）制备如下组成的熔融混合物：98.2 重量% 高熔体强度聚丙烯（Montell PF814™）和 2.2 重量%化学发泡剂（FM1307H），出口压力为 116bar。全同立构聚丙烯（Fina PP3374™）单组分表皮分别借助以 41 和 75rpm 以及 240℃工作的两 Davis Standard 2.5”和 2”单螺杆挤出机共挤出到泡沫熔融混合物的各面上。泡沫熔融混合物通过 14”三层 Cloeren 模具挤出，在 20.1℃ 的铬铸辊上冷却，以 3.1 m/分钟的牵伸速率收集，得到的泡沫构造厚度为 2.6mm，密度为 0.63g/cc。泡沫的显微照片类似于图 11 所示，只是泡孔尺寸在 30-50 微米范围内。

将得到的泡沫构造顺序 5.4×6 双轴取向（Berstorff LISIM 拉幅机）产生的泡沫密度为 0.5g/cc，厚度为 0.13mm，性能如表 8 所示。

表 8

样品	取向	MD 拉伸应力，MPa	MD 抗拉应变，%伸长	CD 拉伸应力，Mpa	CD 抗拉应变，%伸长
11-1	Simo5.4x6	74N/mm²	57	68N/mm²	43

该实施例的共挤出取向泡沫与实施例 10 中的共挤出泡沫相比，显示同时双轴取向使两个方向上具有更均衡的多种性能。此外，同时取向样品显示出较低的收缩率。

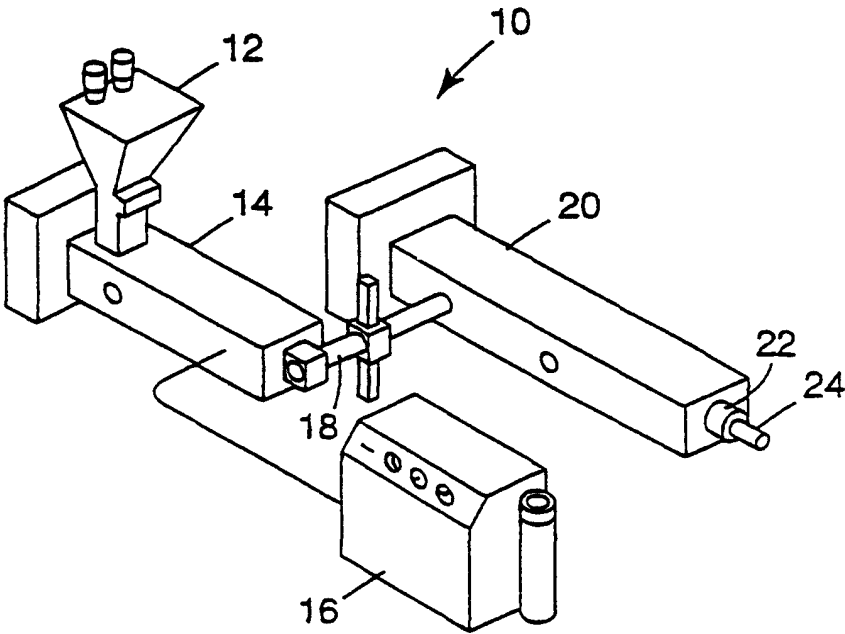


图1

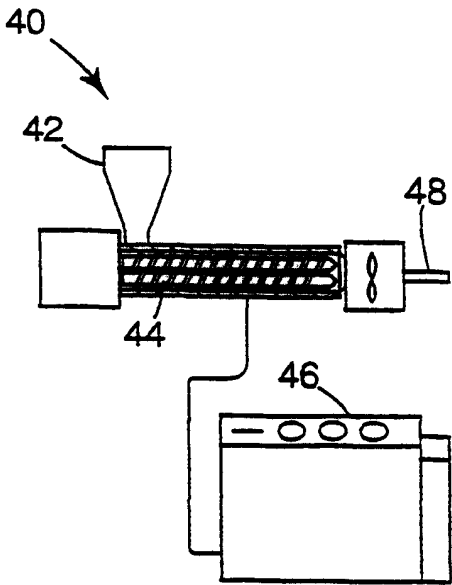


图2

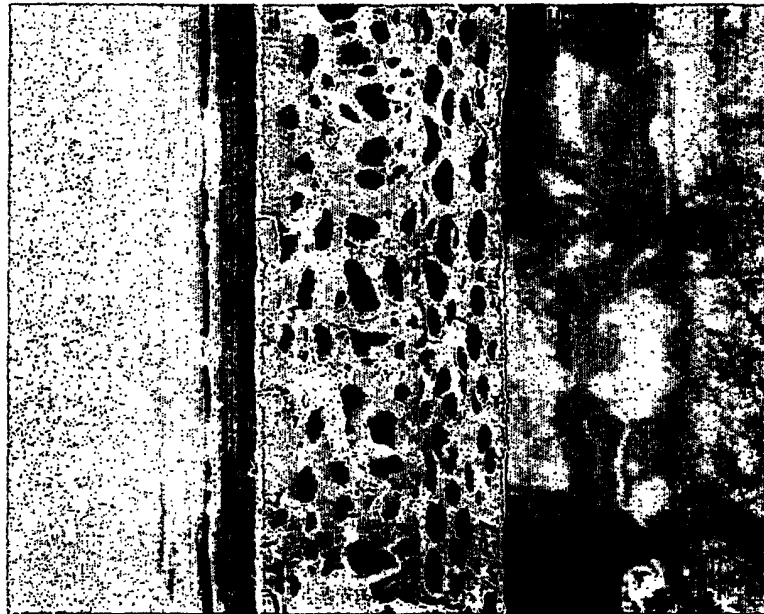


图3

100 mm



图4

100 mm

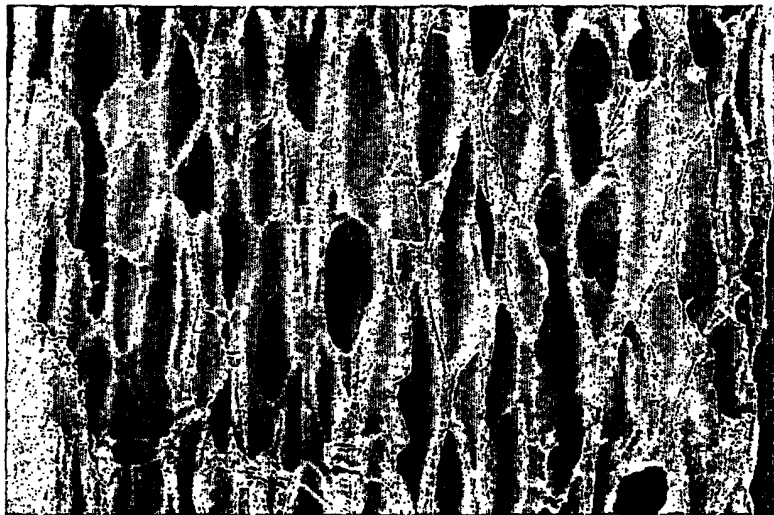


图5

100 mm

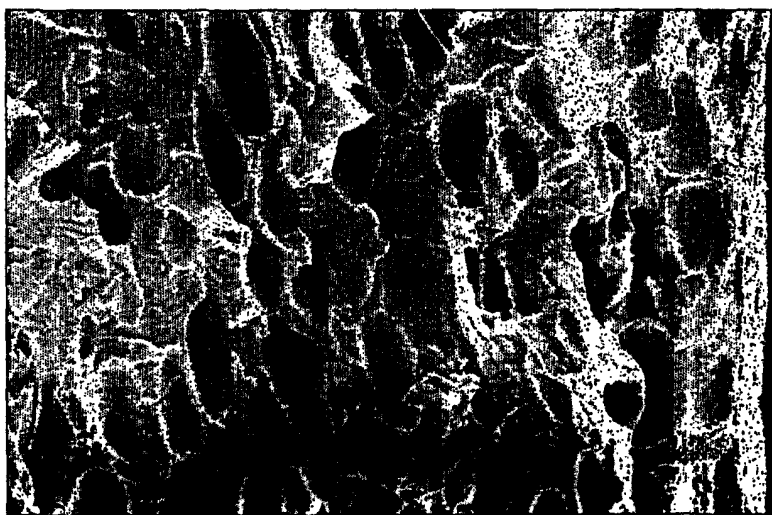


图6

100 mm

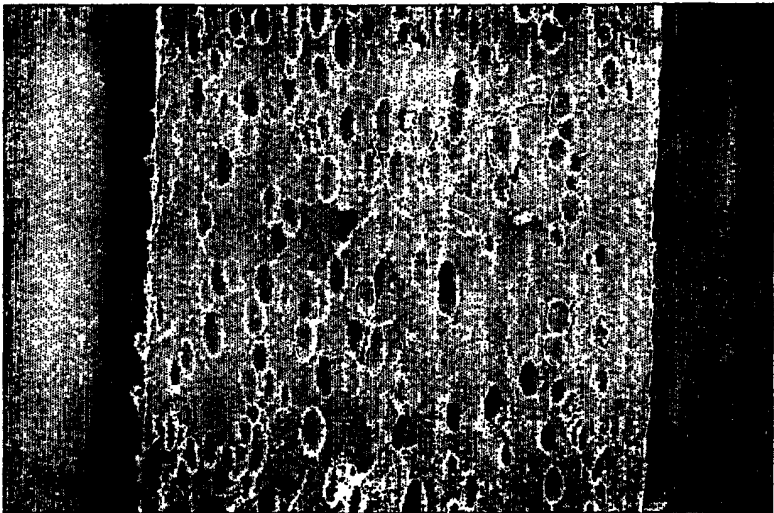


图7

100 mm

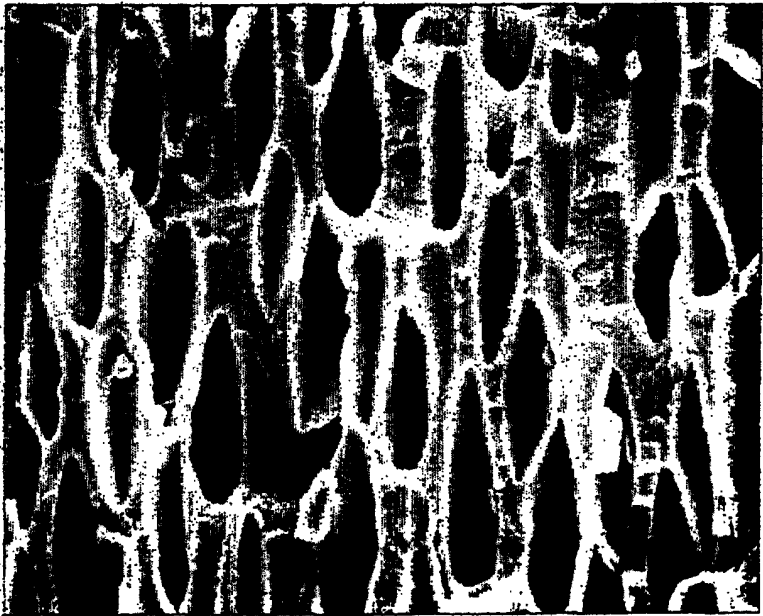
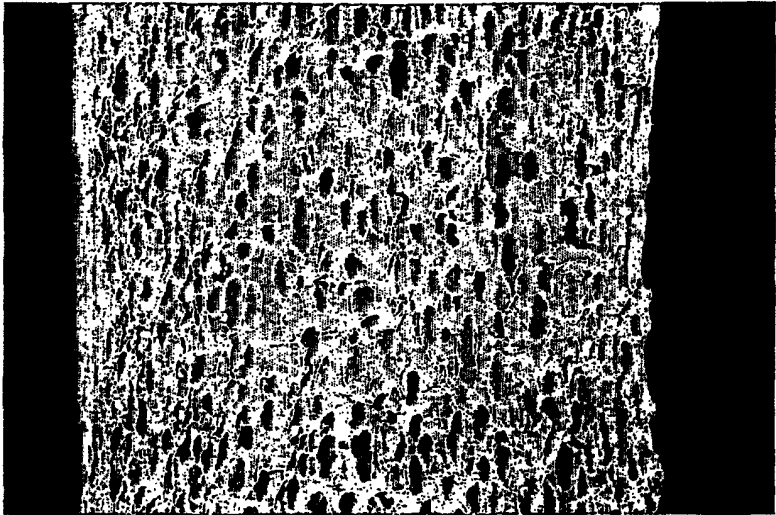


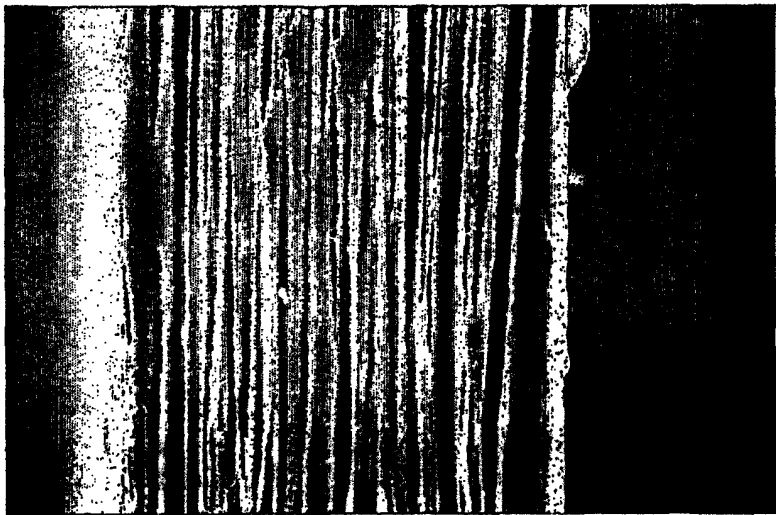
图8

100 mm



100 mm

图9



10 mm

图10

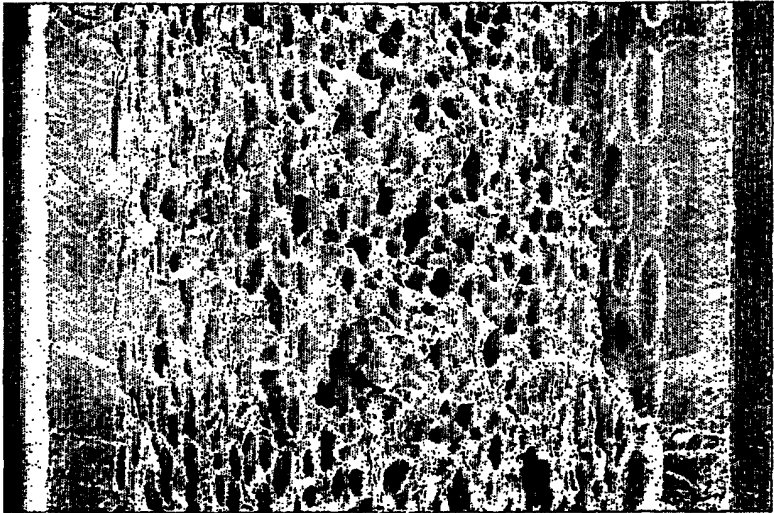


图11 100 mm

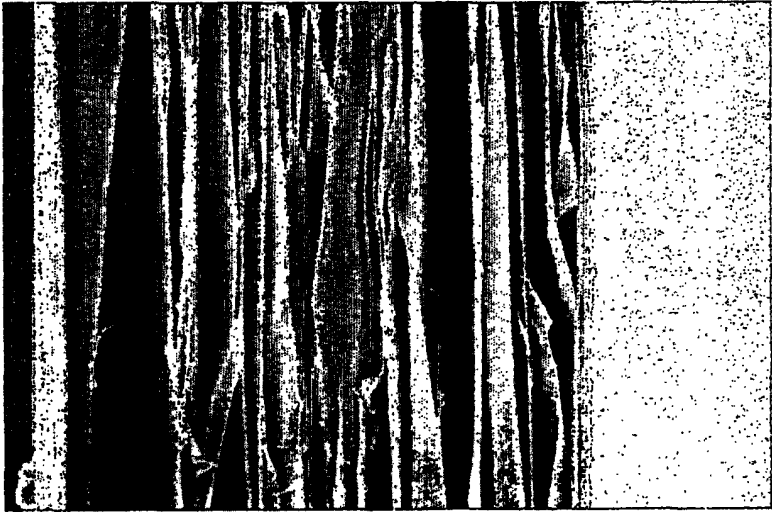


图12 10 mm