



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107405845 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201580071862.6

(22)申请日 2015.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107405845 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据
14/586,721 2014.12.30 US
14/586,745 2014.12.30 US
14/586,781 2014.12.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/067875 2015.12.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/109544 EN 2016.07.07

(73)专利权人 东丽塑料美国股份有限公司
地址 美国罗得

(72)发明人 J·鲍德温 K·M·伯克
P·斯尔阿答兹基

(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 11038
代理人 张钦

(51)Int.Cl.
B29D 11/00(2006.01)

审查员 郭晓贝

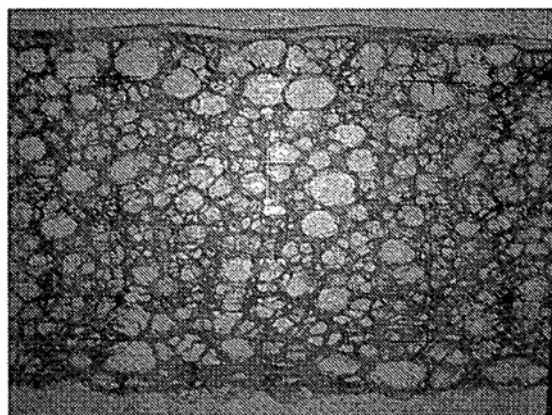
权利要求书5页 说明书27页 附图8页

(54)发明名称

来自循环的聚烯烃材料的共挤出的交联的
多层聚烯烃泡沫结构体及其制造方法

(57)摘要

获得含至少一种聚丙烯/聚乙烯共挤出泡沫层的物理交联、闭孔的连续多层泡沫结构体。通过共挤出含至少一种发泡组合物层的多层结构体,用电离辐射线辐照该共挤出的结构体和连续发泡该辐照过的结构体,获得所述多层泡沫结构体。



1. 一种形成多层结构体的方法,其包括共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层,其中第一层包含聚丙烯或聚乙烯以及第一化学发泡剂,第二层包含5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料、25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出第三层,其中第三层包含聚丙烯或聚乙烯以及第三化学发泡剂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中第一层和第三层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中循环的金属化聚烯烃材料足够小,以通过0.375英寸的标准筛。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中循环的金属化聚烯烃材料在循环利用之前具有总厚度为0.003-100 μm 的一层或多层金属层。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中第一层包含在230 $^{\circ}\text{C}$ 下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚丙烯。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中第一层包含在190 $^{\circ}\text{C}$ 下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚乙烯。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中第一层和第三层包含聚丙烯和聚乙烯。

9. 根据权利要求2所述的方法,其中第一、第二和第三层包含交联剂。

10. 根据权利要求2所述的方法,其中第一、第二和第三化学发泡剂包括偶氮二碳酰胺。

11. 一种形成多层泡沫结构体的方法,其包括:

共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层,其中第一层包含聚丙烯或聚乙烯以及第一化学发泡剂,第二层包含5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料、25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂;

用电离辐射线辐照共挤出的层;和

使辐照过的共挤出的层发泡。

12. 根据权利要求11所述的方法,进一步包括在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出第三层,其中第三层包含聚丙烯或聚乙烯以及第三化学发泡剂。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中第一层和第三层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中电离辐射线选自 α 射线、 β 射线、 γ 射线或电子束。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中辐照共挤出的结构体最多单独4次。

16. 根据权利要求14所述的方法,其中电离辐射线是加速电压为200-1500kV的电子束。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所吸收的电子束剂量为10-500kGy。

18. 根据权利要求11所述的方法,其中电离辐射线使挤出的结构交联到20-75%的交联度。

19. 根据权利要求11所述的方法,其中发泡包括用熔融盐加热辐照过的结构体。

20. 根据权利要求11所述的方法,其中多层泡沫结构体的密度为20-250kg/m³。

21. 根据权利要求11所述的方法,其中多层泡沫结构体的平均闭孔尺寸为0.05-1.0mm。

22. 根据权利要求11所述的方法,其中多层泡沫结构体的厚度为0.2-50mm。

23. 根据权利要求11所述的方法,其中第一层的平均表面粗糙度为小于80 μm 。

24. 根据权利要求12所述的方法,其中第一层和第三层包含聚丙烯和聚乙烯。
25. 一种多层泡沫结构体,其包括:
包含聚丙烯或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层;和
在第一泡沫层的一侧上的共挤出的第二泡沫层,其中第二泡沫层包含5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料和25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。
26. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,进一步包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层,其中第三泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯。
27. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中第一泡沫层和第三泡沫层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。
28. 根据权利要求26所述的多层泡沫结构体,其中第一和第三泡沫层包含聚丙烯和聚乙烯。
29. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中第一泡沫层包含在230℃下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚丙烯。
30. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中第一泡沫层包含在190℃下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚乙烯。
31. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中多层泡沫结构体的密度为20-250kg/m³。
32. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中多层泡沫结构体的交联度为20-75%。
33. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中多层泡沫结构体的平均闭孔尺寸为0.05-1.0mm。
34. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中多层泡沫结构体的厚度为0.2-50mm。
35. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中第一泡沫层的平均表面粗糙度为小于80μm。
36. 根据权利要求25所述的多层泡沫结构体,其中狭缝切割、摩擦锯、剪切、热切割、激光切割、等离子体切割、水柱切割、冲切、机械切割或人工切割泡沫结构体,以形成制品。
37. 一种层压体,其包括:
多层泡沫结构体,所述多层泡沫结构体包括共挤出的第一泡沫层以及在第一泡沫层的一侧上的共挤出的第二泡沫层,其中第一泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯,第二泡沫层包含5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料和25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯;和
在与第二泡沫层相对的第一泡沫层的一侧上的层压体层。
38. 根据权利要求37所述的层压体,其中层压体层选自膜、织物、纤维层和皮革。
39. 根据权利要求37所述的层压体,其中第一泡沫层的平均表面粗糙度为小于80μm。
40. 根据权利要求37所述的层压体,其中多层泡沫结构体进一步包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层,其中第三泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯。
41. 根据权利要求40所述的层压体,其中第一泡沫层和第三泡沫层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。
42. 根据权利要求40所述的层压体,进一步包括在与第二泡沫层相对的第三泡沫层的

一侧上的基底,其中在基底上热成形所述层压体。

43. 根据权利要求40所述的层压体,其中第一和第三泡沫层包含聚丙烯和聚乙烯。

44. 一种形成多层结构体的方法,其包括:

共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层,其中第一层包含聚丙烯或聚乙烯以及第一化学发泡剂,第二层包含5-50wt%的循环的交联的聚烯烃泡沫材料、50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂,其中所述循环的交联的聚烯烃泡沫材料包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料。

45. 根据权利要求44所述的方法,进一步包括在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出第三层,其中第三层包含聚丙烯或聚乙烯以及第三化学发泡剂。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中第一层和第三层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

47. 根据权利要求44所述的方法,其中低温粉碎的聚烯烃泡沫材料足够小以通过3.5U.S.标准筛孔。

48. 根据权利要求44所述的方法,其中第一层包含在230℃下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚丙烯。

49. 根据权利要求44所述的方法,其中第一层包含在190℃下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚乙烯。

50. 根据权利要求45所述的方法,其中第一、第二和第三层包含交联剂。

51. 根据权利要求45所述的方法,其中第一、第二和第三化学发泡剂是偶氮二碳酸盐。

52. 根据权利要求45所述的方法,其中第一层和第三层包含聚丙烯和聚乙烯。

53. 一种形成多层泡沫结构体的方法,其包括:

共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层,其中第一层包含聚丙烯或聚乙烯以及第一化学发泡剂,第二层包含5-50wt%的循环的交联的聚烯烃泡沫材料、50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂,其中所述循环的交联的聚烯烃泡沫材料包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料;

用电离辐射线辐照共挤出的层;和

使辐照过的共挤出的层发泡。

54. 根据权利要求53所述的方法,进一步包括在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出第三层,其中第三层包含聚丙烯或聚乙烯以及第三化学发泡剂。

55. 根据权利要求54所述的方法,其中第一层和第三层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

56. 根据权利要求53所述的方法,其中电离辐射线选自 α 射线、 β 射线、 γ 射线或电子束。

57. 根据权利要求53所述的方法,其中辐照共挤出的结构体最多单独4次。

58. 根据权利要求56所述的方法,其中电离辐射线是加速电压为200-1500kV的电子束。

59. 根据权利要求58所述的方法,其中所吸收的电子束剂量为10-500kGy。

60. 根据权利要求53所述的方法,其中电离辐射线使挤出的结构交联到20-75%的交联度。

61. 根据权利要求53所述的方法,其中发泡包括用熔融盐加热辐照过的结构体。

62. 根据权利要求53所述的方法,其中多层泡沫结构体的密度为20-250kg/m³。

63. 根据权利要求53所述的方法, 其中多层泡沫结构体的平均闭孔尺寸为0.05-1.0mm。

64. 根据权利要求53所述的方法, 其中多层泡沫结构体的厚度为0.2-50mm。

65. 根据权利要求53所述的方法, 其中第一层的平均表面粗糙度为小于80 μm 。

66. 根据权利要求54所述的方法, 其中第一层和第三层包含聚丙烯和聚乙烯。

67. 一种多层泡沫结构体, 其包括:

包含聚丙烯或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层; 和

在第一泡沫层的一侧上的共挤出的第二泡沫层, 其中第二泡沫层包含5-50wt%的循环的交联的聚烯烃泡沫材料和50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯, 其中所述循环的交联的聚烯烃泡沫材料包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料。

68. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 进一步包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层, 其中第三泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯。

69. 根据权利要求68所述的多层泡沫结构体, 其中第一泡沫层和第三泡沫层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

70. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中第一层包含在230 $^{\circ}\text{C}$ 下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚丙烯。

71. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中第一层包含在190 $^{\circ}\text{C}$ 下熔体流动指数为0.1-25g/10min的聚乙烯。

72. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中多层泡沫结构体的密度为20-250kg/ m^3 。

73. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中多层泡沫结构体的交联度为20-75%。

74. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中多层泡沫结构体的平均闭孔尺寸为0.05-1.0mm。

75. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中多层泡沫结构体的厚度为0.2-50mm。

76. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中第一泡沫层的平均表面粗糙度为小于80 μm 。

77. 根据权利要求68所述的多层泡沫结构体, 其中第一和第三泡沫层包含聚丙烯和聚乙烯。

78. 根据权利要求67所述的多层泡沫结构体, 其中狭缝切割、摩擦锯、剪切、热切割、激光切割、等离子体切割、水柱切割、冲切、机械切割或人工切割泡沫结构体, 以形成制品。

79. 一种层压体, 其包括:

多层泡沫结构体, 所述多层泡沫结构体包括共挤出的第一泡沫层和在第一泡沫层的一侧上的共挤出的第二泡沫层, 其中第一泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯, 第二泡沫层包含5-50wt%的循环的交联的聚烯烃泡沫材料和50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯, 其中所述循环的交联的聚烯烃泡沫材料包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料; 和

在与第二泡沫层相对的第一泡沫层的一侧上的层压体层。

80. 根据权利要求79所述的层压体, 其中层压体层选自膜、织物、纤维层和皮革。

81. 根据权利要求79所述的层压体, 其中第一泡沫层的平均表面粗糙度为小于80 μm 。

82. 根据权利要求79所述的层压体, 其中多层泡沫结构体进一步包括在与第一泡沫层

相对的第二泡沫层的一侧上的第三泡沫层,其中第三泡沫层包含聚丙烯或聚乙烯。

83.根据权利要求82所述的层压体,其中第一泡沫层和第三泡沫层包含小于5%的循环的聚烯烃材料。

84.根据权利要求82所述的层压体,进一步包括在与第二泡沫层相对的第三泡沫层的一侧上的基底,其中在该基底上热成形层压体。

85.根据权利要求82所述的层压体,其中第一和第三泡沫层包含聚丙烯和聚乙烯。

来自循环的聚烯烃材料的共挤出的交联的多层聚烯烃泡沫结构体及其制造方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求2014年12月30日提交的美国专利申请No.14/586,721,2014年12月30日提交的美国专利申请No.14/586,745和2014年12月30日提交的美国专利申请No.14/586,781的权益,其内容在本文中通过参考全文引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及多层聚烯烃泡沫结构体。更特别地涉及共挤出的交联的聚烯烃多层泡沫结构体。

[0004] 发明背景

[0005] 过去三十多年来,制造业已成功地回收利用许多类型的废物:报纸、纸板、铝、钢、玻璃、各种塑料、膜、泡沫体等。在塑料情况下,存在不容易循环成商业上可行的新产品的某些类型的塑料废物。一种这一类型的废物是金属化的聚烯烃材料。

[0006] 金属化聚烯烃在食品包装工业常见作为阻挡膜。例如,金属化聚烯烃膜用作薯片袋,快餐店包装纸等。金属化聚烯烃膜(尤其是聚丙烯膜)的其他应用包括包装电子和医疗器件,以及电子膜电容器内的介电材料。

[0007] 金属化聚烯烃(尤其是聚丙烯)的另一应用是在电镀工业中。常常在家庭和家用电器上以及在其他耐久和非-耐久物品的组件上发现注塑聚丙烯的装饰性镀铬(三价铬)。另外,同样常见的是装饰性真空金属化聚丙烯和聚乙烯模塑部件和热成形片材,其中包括例如糖果托盘。

[0008] 聚丙烯模塑件的金属镀敷也不限于装饰性应用。工程要求,如EMI和RFI屏蔽、静电耗散、耐磨性、耐热性以及热和化学阻挡层有时需要聚丙烯模塑件的金属镀敷。

[0009] 目前存在再生和回收利用各种膜、泡沫体(其中包括含金属化聚烯烃的膜和泡沫体)的各种方法与体系。另外,由于制造者连续尝试在该制造工艺中使用“更加绿色”的技术,因此这些循环的材料商业用途在需求上正增加。然而,当在制造工艺中使用循环的材料时,出现各种问题。

[0010] 发明概述

[0011] 申请人已发现,使用循环的材料生成泡沫结构体可引起在泡沫体上不想要的表面变化。这些不想要的表面变化尤其可包括不想要的表面粗糙度,不想要的表面柔软度,不想要的表面牢固度,不想要的表面能和不要的表面粘合剂相容性。在某些商业应用中,例如在机动车内饰工业中,泡沫体的表面性能是关键的。当用于机动车内饰时,压膜机通常层压膜、织物、纤维层或皮革到泡沫体上。该泡沫层压体然后典型地可在硬的聚丙烯、ABS或木纤维复合基底上热成形。为了使泡沫层压体成形和/或泡沫层压体热成形成功地进行,泡沫体表面应当一致。泡沫体表面上的表面变化可负面影响层压强度和品质。

[0012] 在图5A和5B中示出了非所需的表面特征的一个实例。在图5A和5B中的泡沫体含有8%PPHR(份/100份树脂)的切碎(但并非低温粉碎)的工厂交联的聚丙烯/聚乙烯共混泡沫

废料。如图5A-5B中所示,暗点和“凝胶”可以被视为没有完全分解、分散和在以其他方式再掺入到这些泡沫片材上的黑色着色的循环泡沫。这些点和“凝胶”可引起压膜机附着膜、织物、纤维层或皮革到这些泡沫体上的问题。具体地,在“凝胶”处粘合可能更差且可在诸如热成形之类的辅助操作过程中脱层,从而在膜、织物、纤维层或皮革上引起可视的砂眼-状缺陷。

[0013] 申请人已发现,共挤出的多层泡沫结构体包括由原始(非-循环的)聚烯烃材料衍生的表面泡沫层和由一种或多种循环的聚烯烃材料衍生的内部泡沫层。另外,这些泡沫结构体可包括夹在或包埋在两层非-循环的泡沫层之间的循环泡沫层。因此,这些多层泡沫结构体可允许制造者继续使用循环的材料,生产较低成本和更加环境友好的产品,这些产品可发挥与完全由非-循环的的材料制造的泡沫结构体相同的标准。

[0014] 描述了多层泡沫结构体和制造与使用这些结构体的方法。更特别地,描述具有闭孔形貌的物理交联的共挤出连续多层泡沫结构体的配制剂。这些配制剂可使用循环的聚烯烃材料并将其掺入到层内。正如本文中引述的,“结构”包括但不限于层、膜、网状物、片材或其他类似结构。

[0015] 一些实施方案包括通过共挤出泡沫层和在泡沫层一侧上的膜层而形成多层结构体的方法。泡沫层可包括聚丙烯和/或聚乙烯和化学发泡剂。泡沫层也可包括交联剂和化学发泡剂可以是偶氮二碳酰胺。膜层可包括聚丙烯和/或聚乙烯。在任意层内的聚丙烯的熔体流动指数在230℃下可以是0.1-25g/10min。在任意层内的聚乙烯在190℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。

[0016] 在一些实施方案中,这些共挤出的结构体可用电离辐射线辐照。共挤出的结构体可以被辐照最多单独4次。电离辐射线可以是α射线、β射线、γ射线或电子束。此外,电离辐射线可以是加速电压为200-1500kV的电子束。电子束的剂量可以是10-500kGy。电离辐射线可交联共挤出的结构体到20-75%的交联度。

[0017] 在一些实施方案中,辐照过的共挤出的结构体也可以发泡。发泡工艺可以继续以形成泡沫结构体。发泡可包括用熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或其组合加热辐照过的结构体。

[0018] 多层发泡结构体的密度可以是20-250kg/m³和厚度为0.2-50mm。另外,泡沫层可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸和小于80μm的平均表面粗糙度。

[0019] 一些实施方案包括通过共挤出第一泡沫层和在第一泡沫层一侧上的第二泡沫层而形成多层结构体的方法。第一泡沫层可包含聚丙烯和/或聚乙烯以及第一化学发泡剂。第二泡沫层可包括聚丙烯和/或聚乙烯和第二化学发泡剂。在任意层内的聚丙烯在230℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。在任意层内的聚乙烯在190℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。第一和/或第二泡沫层也可包括交联剂。此外,第一和/或第二化学发泡剂可以是偶氮二碳酰胺。

[0020] 在一些实施方案中,这些共挤出的结构体可用电离辐射线辐照。共挤出的结构体可辐照最多单独4次。电离辐射线可以是α射线、β射线、γ射线或电子束。此外,电离辐射线可以是加速电压为200-1500kV的电子束。电子束的剂量可以是10-500kGy。电离辐射线可交联共挤出的结构体到20-75%的交联度。

[0021] 在一些实施方案中,辐照过的共挤出的结构体也可以发泡。发泡工艺可以继续以

形成泡沫结构体。发泡可包括用熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或其组合加热辐照过的结构体。

[0022] 多层发泡结构体的密度可以是20-250kg/m³和厚度为0.2-50mm。另外,多层泡沫结构体可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸。此外,第一泡沫层和/或第二泡沫层可具有小于80μm的平均表面粗糙度。

[0023] 一些实施方案包括通过共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层而形成多层结构体的方法。第一层可包含聚丙烯和/或聚乙烯以及第一化学发泡剂。第二层可包含5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料、25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂。此外,第三层可在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯和第三化学发泡剂。另外,第一和/或第三层可以基本上不含循环的聚烯烃材料。此外,第一、第二或第三层中任何一层或者所有可包括交联剂。另外,第一、第二或第三化学发泡剂中的任何一种或者所有可以是偶氮二碳酰胺。在任何层内的聚丙烯在230℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。在任何层内的聚乙烯在190℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。

[0024] 循环的金属化聚烯烃材料可以足够小到能通过0.375英寸的标准筛。此外,循环的金属化聚烯烃材料在循环利用之前可具有总厚度为0.003-100μm的金属层。

[0025] 在一些实施方案中,这些共挤出的结构体可用电离辐射线辐照。共挤出的结构体可以辐照最多单独4次。电离辐射线可以是α射线、β射线、γ射线或电子束。此外,电离辐射线可以是加速电压为200-1500kV的电子束。电子束的剂量可以是10-500kGy。电离辐射线可交联共挤出的结构体到20-75%的交联度。

[0026] 在一些实施方案中,辐照过的共挤出的结构体也可以发泡。发泡工艺可以继续以形成泡沫结构体。发泡可包括用熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或其组合加热辐照过的结构体。

[0027] 多层发泡结构体可具有20-250kg/m³的密度和可具有0.2-50mm的厚度。另外,多层泡沫结构体可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸。此外,第一泡沫层和/或第三泡沫层可具有小于80μm的平均表面粗糙度。

[0028] 一些实施方案包括多层泡沫结构体,所述多层泡沫结构体具有包含聚丙烯和/或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层以及在第一泡沫层一侧上的共挤出的第二泡沫层。第二泡沫层可包括5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料和25-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。多层泡沫结构体也可包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层一侧上的共挤出的第三泡沫层。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯。第一泡沫层和/或第三泡沫层可以基本上不含循环的聚烯烃材料。在任何一层内的聚丙烯在230℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。在任何一层内的聚乙烯在190℃下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。

[0029] 多层发泡结构体可具有20-250kg/m³的密度和可具有0.2-50mm的厚度。另外,多层泡沫结构体可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸。多层泡沫结构体也可具有20-75%的交联度。此外,第一泡沫层和/或第三泡沫层可具有小于80μm的平均表面粗糙度。另外,在一些实施方案中,可以狭缝切割(slitting)、摩擦锯、剪切、热切割、激光切割、等离子体切割、水柱切割、冲切、机械切割或人工切割多层泡沫结构体,以形成制品。

[0030] 一些实施方案包括含多层泡沫结构体和层压体层的层压体。多层泡沫结构体可包

括包含聚丙烯和/或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层和在第一泡沫层的一侧上的第二共挤出的泡沫层。第二泡沫层可包括5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料和25-95wt%聚丙烯和/或聚乙烯。层压体层可以是在与第二泡沫层相对的第一泡沫层的一侧上。该层压体层可以是膜、织物、纤维层或皮革。第一泡沫层可具有小于80 μ m的平均表面粗糙度。多层泡沫结构体也可包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯。第一和/或第三层可以基本上不包含循环的聚烯烃材料。另外,可将层压体进一步热成形到在基底上,使得基底在与第二泡沫层相对的第三泡沫层的一侧上。

[0031] 一些实施方案包括通过共挤出第一层和在第一层的一侧上的第二层而形成多层结构体的方法。第一层可包含聚丙烯和/或聚乙烯以及第一化学发泡剂。第二层可包含5-50wt%的循环的交联聚乙烯泡沫材料、50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯以及第二化学发泡剂。此外,第三层可以在与第一层相对的第二层的一侧上共挤出。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯和第三化学发泡剂。另外,第一和/或第三层可以基本上不包含循环的聚烯烃材料。此外,第一、第二或第三层中任何一层或所有可包括交联剂。另外,第一、第二或第三化学发泡剂中的任何一种或所有可以是偶氮二碳酰胺。在任何层内的聚丙烯在230 $^{\circ}$ C下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。在任何层内的聚乙烯在190 $^{\circ}$ C下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。

[0032] 循环的交联聚乙烯泡沫材料可以是低温粉碎的聚烯烃泡沫材料。低温粉碎的聚烯烃泡沫材料可以足够小到能通过3.5U.S.标准筛孔。

[0033] 在一些实施方案中,这些共挤出的结构体可用电离辐射线辐照。共挤出的结构体可以辐照最多单独4次。电离辐射线可以是 α 射线、 β 射线、 γ 射线或电子束。此外,电离辐射线可以是加速电压为200-1500kV的电子束。电子束的剂量可以是10-500kGy。电离辐射线可交联共挤出的结构体到20-75%的交联度。

[0034] 在一些实施方案中,辐照过的共挤出的结构体也可以发泡。发泡工艺可以继续以形成泡沫结构体。发泡可包括用熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或其组合加热辐照过的结构体。

[0035] 多层发泡结构体可具有20-250kg/m³的密度和可具有0.2-50mm的厚度。另外,多层泡沫结构体可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸。此外,第一泡沫层和/或第三泡沫层可具有小于80 μ m的平均表面粗糙度。

[0036] 一些实施方案包括多层泡沫结构体,其具有包含聚丙烯和/或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层以及和在第一泡沫层上的共挤出的第二泡沫层。第二泡沫层可包括5-50wt%的循环的交联聚乙烯泡沫材料和50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。多层泡沫结构体也可包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯。第一泡沫层和/或第三泡沫层可以基本上不包含循环的聚烯烃材料。在任何层内的聚丙烯在230 $^{\circ}$ C下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。在任何层内的聚乙烯在190 $^{\circ}$ C下的熔体流动指数可以是0.1-25g/10min。循环的交联聚乙烯泡沫材料可包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料。

[0037] 多层发泡结构体可具有20-250kg/m³的密度和可具有0.2-50mm的厚度。另外,多层泡沫结构体可具有0.05-1.0mm的平均闭孔尺寸。多层泡沫结构体也可具有20-75%的交联

度。此外,第一泡沫层和/或第三泡沫层可具有小于80 μm 的平均表面粗糙度。另外,在一些实施方案中,可以狭缝切割、摩擦锯、剪切、热切割、激光切割、等离子体切割、水柱切割、冲切、机械切割或人工切割多层泡沫结构体,以形成制品。

[0038] 一些实施方案包括含多层泡沫结构体和层压体层的层压体。多层泡沫结构体可包括包含聚丙烯和/或聚乙烯的共挤出的第一泡沫层以及在第一泡沫层的一侧上的第二共挤出的泡沫层。第二泡沫层可包括5-50wt%的循环的交联聚乙烯泡沫材料和50-95wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。层压体层可以在与第二泡沫层相对的第一泡沫层的一侧上。层压体层可以是膜、织物、纤维层或皮革。第一泡沫层可具有小于80 μm 的平均表面粗糙度。循环的交联的聚烯烃泡沫材料可包括低温粉碎的聚烯烃泡沫材料。多层泡沫结构体也可包括在与第一泡沫层相对的第二泡沫层的一侧上的共挤出的第三泡沫层。第三层可包含聚丙烯和/或聚乙烯。第一层和/或第三层可以基本上不包含循环的聚烯烃材料。另外,可将该层压体进一步热成形到基底上,使得基底在与第二泡沫层相对的第三泡沫层的一侧上。

[0039] 要理解,本文描述的本发明的方面和实施方案包括“由各方面和实施方案组成”和/或“基本上由各方面和实施方案组成”。对于本文描述的所有方法、体系、组合物和器件来说,该方法、体系、组合物和器件可以任意地包括所列举的组分或步骤,或者可以由所列举的组分或步骤组成或者基本上由其组成。当一个体系、组合物或器件被描述为“基本上由所列举的组分组成”时,该体系、组合物或器件含有所列举的组分,且可含没有实质上影响该体系、组合物或器件性能的其他组分,除了明确地列举的那些组分以外,也不含显著影响该体系、组合物或器件性能的任何其他组分;或者不含足够浓度或者用量的额外组分,以显著影响该体系、组合物或器件的性能。当一种方法被描述为“基本上由所列举的步骤组成”时,该方法含有所列举的步骤,且可含没有实质上影响该方法结果的其他步骤,但除了明确地列出的那些步骤以外,该方法不含显著影响该方法结果的任何其他步骤。

[0040] 在本发明的公开内容中,在各种实施方案中,“基本上不具有”某一具体的组分、具体的组合物、具体的化合物或具体的成分是指小于约5%、小于约2%、小于约1%、小于约0.5%、小于约0.1%、小于约0.05%、小于约0.025%或小于约0.01%的该具体的组分、具体的组合物、具体的化合物或具体的成分,以重量计。优选地,“基本上不具有”某一具体的组分、具体的组合物、具体的化合物或具体的成分”表示以重量计小于约1%的具体的组分、具体的组合物、具体的化合物或具体的成分。

[0041] 根据下述详细说明,本发明的额外优点对本领域技术人员来说是非常显而易见的。正如所意识到的,本发明能实施其他和不同的实施方案和它的细节能在各个明显的方面上改性,且所有这些没有脱离本发明。因此,实施例和说明书在性质上被视为阐述性而不是限制性的。

[0042] 附图简述

[0043] 现参考附图,描述本发明的例举实施方案,其中:

[0044] 图1A是实施例1的泡沫体的背光放大照片;

[0045] 图1B是实施例1的泡沫体的外打光非-放大照片;

[0046] 图1C是未发泡的实施例1的背光放大照片;

[0047] 图2A是实施例2的泡沫体的背光放大照片;

[0048] 图2B是实施例2的泡沫体的外打光非-放大照片;

[0049] 图2C是未发泡的实施例2的背光放大照片；

[0050] 图3A是实施例3的泡沫体的第一背光放大照片；

[0051] 图3B是实施例3的泡沫体的第二背光放大照片；

[0052] 图3C是实施例3的泡沫体的第一外打光非-放大照片；

[0053] 图3D是实施例3的泡沫体的第二外打光非-放大照片；

[0054] 图3E是未发泡的实施例3的背光放大照片；

[0055] 图4A是实施例4的泡沫体的背光放大照片；

[0056] 图4B是实施例4的泡沫体的外打光非-放大照片；

[0057] 图4C是未发泡的实施例4的背光放大照片；

[0058] 图5A是含有粉碎的循环的交联的聚烯烃泡沫的泡沫体的第一照片；

[0059] 图5B是含有粉碎的循环的交联的聚烯烃泡沫的泡沫体的第二照片。

[0060] 发明详述

[0061] 描述了生产交联的闭孔共挤出的多层泡沫结构体的方法。多层泡沫结构体中的一层或多层可衍生自循环的聚烯烃材料。生产含循环的聚烯烃泡沫层的交联的闭孔共挤出的多层泡沫结构体的方法可包括 (a) 共挤出、(b) 辐照和 (c) 发泡的步骤。

[0062] 共挤出是同时挤出多层材料。这类挤出利用两个或更多个挤出机，以递送稳定体积的材料量到挤出头(模头)中，挤出头可以以所需形式挤出材料。

[0063] 在共挤出步骤中，可将发泡组合物进料到多个挤出机中，以形成未发泡的多层结构体。例如，可将“A”发泡组合物进料到一个挤出机中和可将“B”发泡组合物进料到第二挤出机中。将各成分进料到挤出机内的方法可基于挤出机的设计和可获得的材料处理设备。可视需要预共混发泡组合物的各成分，以促进它们的分散。可使用Henshel混合器用于这种预共混。可预共混所有成分并通过单一端口进料到挤出机内。也可将各成分独立地进料通过每一成分的单独指定的端口。例如，若交联促进剂或任何其他添加剂是液体，则该促进剂和/或添加剂可通过挤出机上的一个或多个进料门加入，或者通过挤出机上的通风口加入(若配有通风孔的话)，而不是与固体成分预共混。也可使用“预共混”和单独的成分端口进料的组合。

[0064] 每一挤出机可递送稳定量的每一组合物到一个或多个歧管，接着挤片模头内，以生成未发泡的共挤出的多层片材。存在共挤出材料的两种常见方法：(1) 供料区歧管；和(2) 模头内的多歧管。供料区歧管的元件可包括：(a) 上层、中间层和下层的入口端口；(b) 流线形熔体层压区域，该区域将在供料区内的单独的流体物流引入为一个层压的熔体物流；(c) 在供料区和挤片模头之间的连接板；和/或(d) 挤片模头(类似于单层模头)，其中层压的熔体物流进入到模头中心，并沿着歧管向外铺开，从而作为独特的多层挤出物流出模头出口。多歧管模头的元件可以是：(a) 类似于单层模头，所不同的是存在大于一个供料道；(b) 每一熔体料道具有它自己的调节排以供流动控制；和/或(c) 熔体物流在靠近出口处的模头内部会集并作为独特的多层挤出物出现。

[0065] 可通过歧管和模头的设计来确定层厚。例如，80/20供料区歧管可递送约4:1比值的组合物，当每一挤出机的速度和尺寸因此匹配时。可通过例如下述变化来改变这一比值：(a) 在一个挤出机和另一个之间的相对挤出速度；(b) 每一挤出机的相对尺寸；和/或(c) 单独层的组成(即，粘度)。

[0066] 可通过总的模头间隙,控制总的多层片材的厚度。然而,可例如通过拉伸(即,“牵拉”)熔融的多层挤出物和/或使熔融的多层挤出物压平通过辊隙,进一步调节总的多层片材厚度。

[0067] 多层结构体可包括由不同组合物制成的至少2层。在一些实施方案中,多层结构体包括由不同发泡组合物制成的至少2层。在一些实施方案中,多层结构体包括至少一层非循环的聚烯烃层和至少一层循环的聚烯烃层。例如,所述结构体可以是A/B层状结构,A/B/A层状结构,A/B/C层状结构,或者可以具有多个其他层。在一些结构中,B层可包括循环的聚烯烃材料和A层可以包括非循环的聚烯烃材料。然而,A、B二者和其他层可同样由非循环的聚烯烃材料或循环的聚烯烃材料制成。此外,多层结构体可尤其包括额外的层,例如衔接层、膜层和/或额外的泡沫层(其中包括额外的循环和/或非循环层)。

[0068] 进料到挤出机内形成非循环层的发泡组合物可包含至少一种聚丙烯,至少一种聚乙烯,或其组合。这些聚丙烯和/或聚乙烯包括以下针对循环的金属化聚烯烃材料描述的同类型。也就是说,聚丙烯包括但不限于聚丙烯,冲击改性的聚丙烯,聚丙烯-乙烯共聚物,冲击改性的聚丙烯-乙烯共聚物,茂金属聚丙烯,茂金属聚丙烯-乙烯共聚物,(具有控制嵌段序列的)茂金属聚丙烯烯烃嵌段共聚物,聚丙烯基聚烯烃塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹性-塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹性体,聚丙烯基热塑性聚烯烃共混物和聚丙烯基热塑性弹性体共混物。此外,聚丙烯可用马来酸酐接枝。另外,聚乙烯包括但不限于LDPE,LLDPE,VLDPE,VLLDPE,HDPE,聚乙烯-丙烯共聚物,茂金属聚乙烯,茂金属乙烯-丙烯共聚物和(具有控制嵌段序列的)茂金属聚乙烯烯烃嵌段共聚物,其中的任何一种可含有含乙酸酯和/或酯基的接枝的增容剂或共聚物。这些聚乙烯可用马来酸酐接枝。这些聚乙烯也可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物和三元共聚物,且可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物和三元共聚物共聚物。进料到挤出机内形成非循环层的发泡组合物可包含至少约75wt%的非循环的聚丙烯和/或聚乙烯,优选至少约90wt%,更优选至少约95wt%和甚至更优选至少约98wt%。另外,进料到挤出机内形成非循环层的发泡组合物可基本上不包含循环的聚烯烃材料。进料到挤出机内形成非循环层的发泡组合物也可以是100wt%原始或非循环的材料。

[0069] 由于宽范围的多层泡沫制品和层压体可以用所公开的发泡组合物生产,因此可在所述发泡组合物中使用宽范围的聚丙烯和聚乙烯,以满足所述结构体、制品和层压体的各种最终使用要求。

[0070] 进料到挤出机内形成循环层的发泡组合物可包含循环的材料,其中包括但不限于循环的聚烯烃材料,循环的金属化聚烯烃材料,循环的聚烯烃膜材料,循环的聚烯烃金属化膜材料,循环的聚烯烃泡沫材料,循环的聚烯烃金属化泡沫材料,或其组合。进料到挤出机内形成循环层的发泡组合物可包含至少约5wt%的循环的材料,优选至少约10wt%和更优选至少约15wt%。另外,进料到挤出机内形成循环层的这些发泡组合物可包含至少约25wt%、优选至少约30wt%和更优选至少约40wt%聚丙烯和/或聚乙烯。

[0071] 当进料到挤出机内形成循环层的发泡组合物包括循环的金属化聚烯烃材料时,所述发泡组合物可包含约5-75wt%的循环的金属化聚烯烃材料,优选约10-70wt%和更优选约20-60wt%。另外,这些循环的金属化聚烯烃发泡组合物可包含约25-95wt%、优选约30-90wt%和更优选约40-80wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。

[0072] 循环的金属化聚烯烃材料以各种形式可获得。实例包括但不限于粒料,颗粒,小

片,薄片,珠粒,柱体,棒状,绒毛状和粉末。在一些实施方案中,可以使用W0 2013057737 A2中公开的方法,以均匀粒料形式获得循环的金属化聚烯烃材料,在本文中通过参考将其全文引入。在一些实施方案中,循环的金属化聚烯烃材料的小片或薄片可以获自于用于降低废型材、注塑片等尺寸的塑料切片机或粉碎机。在第三实例中,粉碎的金属化聚烯烃材料可以获自于商业粉碎设备或低温粉碎。

[0073] 与形式无关,可优选的是循环的材料片的尺寸应当下降,以通过约0.375英寸(9.5mm)的标准筛。没有通过约0.375英寸(9.5mm)的标准筛的循环片可能在挤出机内难以充分地剪切并与其他成分混合。因此,不可能获得均匀结构。

[0074] 金属化聚烯烃的主要来源是金属化和金属涂布工业。这些工业使用各种技术以获得金属化聚烯烃,其中包括真空金属化,电弧或火焰喷镀,无电镀,或无电镀接着电镀。该涂层常常不限于一层金属层。可在所公开的发明中使用利用不同技术沉积的不同金属的多层的涂布的聚烯烃。

[0075] 可通过真空金属化、电弧或火焰喷镀、无电镀或无电镀接着电镀,获得金属化聚烯烃。获得金属化聚烯烃的每一技术简要地如下所述:

[0076] 在真空金属化中,在真空腔室内蒸发金属。然后蒸汽在基底表面上冷凝,从而留下金属涂层的薄层。这一沉积工艺也常常称为物理蒸汽沉积(PVD)。

[0077] 在火焰喷镀中,使用手持器件,在基底上喷镀金属涂层的层。在沉积后面的主要的力是由氧气和气体驱动的燃烧的火焰。加热金属粉末并熔融。燃烧的火焰加速该混合物并使之以喷雾形式释放。

[0078] 电弧喷镀类似于火焰喷镀,但动力源不同。电弧喷镀从电弧中得到其能量,而不是取决于燃烧的火焰。由金属涂层材料组成且携带DC电流的两根电线在其尖端处一起接触。当两根电线接触时释放的能量加热并熔融该电线,同时气体流沉积熔融金属在基底表面上,从而产生金属层。

[0079] 在无电镀中,使用氧化性溶液,蚀刻掉塑料表面。氧化性溶液的结果是,该表面变得对氢键键合极端敏感,且典型地在涂层施加过程中增加。当聚烯烃组分(后-蚀刻)浸渍在含金属离子的溶液内时,发生涂布,然后金属离子作为金属层键合到塑料表面上。

[0080] 为了成功地电镀(电解镀敷),聚烯烃表面必须首先变得导电,这可通过无电镀来实现。一旦聚烯烃表面导电,则将基底浸渍在溶液内。在该溶液中,金属盐与电流的正源(阴极)相连。阳极(荷负电)的导体也置于该浴内,与荷正电的盐一起产生电路。金属盐被电吸引到基底上,在此它们生成金属层。当这一工艺发生时,典型地由与金属盐相同类型的金属制成的阳极导体溶解在该溶液内,并置换金属盐源,所述金属盐源在沉积过程中被耗尽。

[0081] 可通过每一技术沉积的涂层的量是变化的。取决于最终的使用要求,一种技术可优于另一种。尽管如此,通过这些技术沉积的金属涂层范围从单一层的约0.003 μm 到多层涂层的100 μm ,优选从单一层的0.006 μm 到多层涂层的75 μm 和更优选从单一层的0.01 μm 到多层涂层的50 μm 。在循环的金属化聚烯烃内的金属从约0.05wt%变化到约5wt%。

[0082] 施加到聚烯烃上的最常见的金属涂层是铝。不那么常见的涂层是三价铝、镍和铜。甚至更加不那么常见的涂层是但不限于锡、六价铬、金、银,以及共沉积的金属,例如镍-铬。本领域技术人员要理解,这些金属涂层不一定是纯的元素涂层。例如,“镍”可以是镍-磷或镍-硼合金和“铜”可以是铜-锌合金(黄铜)和铜-锡合金(青铜)。与金属是否合金化无关,特

定的金属仍然是涂层的主要组分。可优选的是金属涂层含有70-100%所提到的金属,更优选80-100%所提到的金属和甚至更优选85-100%所提到的金属。本领域技术人员还要理解,金属层的表面可以被氧化和一些金属可以失去光泽。

[0083] 可在膜金属化工业中,真空金属化聚丙烯和聚乙烯膜二者。因此应当预期,任何循环的金属化聚烯烃可以含有至少一种聚丙烯、至少一种聚乙烯、或二者的混合物。对于阻挡应用(而不是装饰性应用)来说,聚丙烯和聚乙烯膜二者可与其他阻挡层材料,例如EVOH和PVOH一起共挤出。在这种情况下,这些多层膜可具有粘合性“衔接层”,以粘结EVOH和PVOH到聚丙烯或聚乙烯上。在聚烯烃内,这些衔接层的范围从OBC到具有乙酸酯或酯基的聚乙烯到聚乙烯离聚物。

[0084] 同样,还在该工业中使用马来酸酐接枝的聚丙烯和聚乙烯,以改进不仅与相邻的EVOH或PVOH而且与金属涂层的粘合性。

[0085] 在金属涂层工业中,聚丙烯可能常常优于聚乙烯。然而,由于在这一工业中生产的制品的较宽的最终使用要求,聚丙烯可与其他烯烃共混,以满足例如柔软度要求、冲击性要求或粘合性要求等。因此,应当预期,来自这一工业的任何循环的金属化聚烯烃可以是共混的聚烯烃。

[0086] 包括循环的聚烯烃的聚烯烃组分的聚丙烯可含有弹性或软化组分,典型地乙烯, α -烯烃,或橡胶组分。因此,在本发明公开内容中术语“聚丙烯”包括但不限于聚丙烯,冲击改性的聚丙烯,聚丙烯-乙烯共聚物,冲击改性的聚丙烯-乙烯共聚物,茂金属聚丙烯,茂金属聚丙烯-乙烯共聚物,(具有控制的嵌段序列的)茂金属聚丙烯烯烃嵌段共聚物,聚丙烯基聚烯烃塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹性-塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹性体,聚丙烯基热塑性聚烯烃共混物和聚丙烯基热塑性弹性体共混物。

[0087] “聚丙烯”的非限制性实例是全同立构均聚丙烯。可商购的实例包括但不限于来自Braskem的FF018F,来自Total Petrochemicals的3271和来自Conoco的COPYLENE CH020。

[0088] “冲击改性的聚丙烯”的非限制性实例是具有乙烯-丙烯(EP)共聚物橡胶的均聚丙烯。橡胶可以是无定形或半晶的,但量不足以赋予该材料任何塑性或弹性性能。可商购的“冲击改性的聚丙烯”的若干非限制性实例是来自Braskem的TI4015F和TI4015F2,以及来自LyondellBasell的**Pro-fax®** 8623和**Pro-fax®** SB786。

[0089] “聚丙烯-乙烯共聚物”是具有无规乙烯单元的聚丙烯。可商购的“聚丙烯-乙烯共聚物”的若干非限制性实例是来自Total Petrochemicals的6232,7250FL和Z9421,以及来自Braskem的TR3020F。

[0090] “冲击改性的聚丙烯-乙烯共聚物”是具有无规乙烯单元和具有乙烯-丙烯(EP)共聚物橡胶的聚丙烯。该橡胶可以是无定形或半晶的,但其量不足以赋予材料任何塑性或弹塑性的性能。可商购的冲击改性的聚丙烯-乙烯共聚物的非限制性实例是来自Braskem的PRISMA 6910。

[0091] “茂金属聚丙烯”是茂金属间同立构均聚丙烯,茂金属无规立构均聚丙烯和茂金属全同立构均聚丙烯。“茂金属聚丙烯”的非限制性实例是以商品名METOCENE可商购于LyondellBasell的那些和获自ExxonMobil的ACHIEVE。茂金属聚丙烯也可商购于Total Petrochemicals,且包括但不限于等级M3551,M3282MZ,M7672,1251,1471,1571和1751。

[0092] “茂金属聚丙烯-乙烯共聚物”是茂金属间同立构,茂金属无规立构和具有无规乙

烯单元的茂金属全同立构聚丙烯。可商购的实例包括但不限于获自Total Petrochemicals的**Lumicene®**MR10MX0和**Lumicene®**MR60MC2以及获自LyondellBasell的**Purell®**SM170G。

[0093] “茂金属聚丙烯烯烃嵌段共聚物”是具有交替的可结晶硬“嵌段”和无定形软“嵌段”的聚丙烯,它们没有无规分布—也就是说,具有控制的嵌段序列。“茂金属聚丙烯烯烃嵌段共聚物”的实例包括但不限于获自Dow Chemical Company的INTUNE产品系列。

[0094] “聚丙烯基聚烯烃塑性体”(POP)和“聚丙烯基聚烯烃弹塑性体”是具有塑性和弹塑性性能的茂金属和非-茂金属丙烯基共聚物二者。非限制性实例是以商品名VERSIFY(茂金属)可商购于Dow Chemical Company的那些,获自ExxonMobil的VISTAMAXX(茂金属)和获自LyondellBasell的KOATTRO(非-茂金属)(丁烯-1基塑性体聚合物系列—某些等级是丁烯-1均聚物基和其他是聚丙烯-丁烯-1共聚物基材料)。

[0095] “聚丙烯基聚烯烃弹性体”(POE)是具有弹性性能的茂金属和非-茂金属丙烯基共聚物二者。丙烯基聚烯烃弹性体的非限制性实例是以商品名THERMORUN和ZELAS(非-茂金属)商购于Mitsubishi Chemical Corporation的那些聚合物,获自LyondellBasell的ADFLEX和SOFTTELL(二者均是非-茂金属),获自Dow Chemical Company的VERSIFY(茂金属)和获自ExxonMobil的VISTAMAXX(茂金属)。

[0096] “聚丙烯基热塑性聚烯烃共混物”(TPO)是聚丙烯,聚丙烯-乙烯共聚物,茂金属均聚丙烯和茂金属聚丙烯-乙烯共聚物,其具有的乙烯-丙烯共聚物橡胶量大到足以使热塑性聚烯烃共混物(TPO)得到塑性、弹塑性或弹性的性能。聚丙烯基聚烯烃共混物聚合物的非限制性实例是以商品名EXCELINK可商购于JSR Corporation的那些聚合物共混物,获自Mitsubishi Chemical Corporation的THERMORUN和ZELAS,获自Ferro Corporation的FERROFLEX和RxLOY,以及获自Teknor Apex Company的TELCAR。

[0097] “聚丙烯基热塑性弹性体共混物”(TPE)是聚丙烯,聚丙烯-乙烯共聚物,茂金属均聚丙烯和茂金属聚丙烯-乙烯共聚物,它们具有用量大于足以使热塑性弹性体共混物(TPE)得到塑性、弹塑性或弹性性能的二嵌段或多嵌段热塑性橡胶改性剂(SEBS,SEPS,SEEPS,SEP,SERC,CEBC,HSB和类似物)。聚丙烯基热塑性弹性体共混物聚合物的非限制性实例是以商品名**DYNAFLEX®**和**VERSAFLEX®**可商购于GLS Corporation的那些聚合物共混物,获自Teknor Apex Company的**MONPRENE®**和**TEKRON®**,以及获自Advanced Polymers Alloys(Ferro Corporation的子公司)的**DURAGRIP®**。

[0098] 所有上述聚丙烯可以用马来酸酐接枝。非限制性实例是获自Mitsui Chemicals的**ADMER®**QF500A和**ADMER®**QF551A。应当注意,大多数商业酸酐接枝的聚丙烯还含有橡胶。

[0099] 术语“聚乙烯”包括但不限于LDPE,LLDPE,VLDPE,VLLDPE,HDPE,聚乙烯-丙烯共聚物,茂金属聚乙烯,茂金属乙烯-丙烯共聚物和(具有控制的嵌段序列的)茂金属聚乙烯烯烃嵌段共聚物。

[0100] “茂金属聚乙烯”是具有范围从非弹性到弹性的性能的茂金属基聚乙烯。茂金属聚乙烯的非限制性实例以商品名ENGAGE可商购于Dow Chemical Company,获自ExxonMobil的ENABLE和EXCEED,以及获自Borealis的EXACT。

[0101] “VLDPE”和“VLLDPE”是含有弹性或软化组分(典型地 α -烯烃)的非常低密度聚乙烯和非常低密度线性聚乙烯。VLDPE和VLLDPE的非限制性实例以商品名FLEXOMER 可商购于Dow Chemical Company和获自Borealis的特殊等级的STAMYLEX。

[0102] “茂金属聚乙烯烯烃嵌段共聚物”是具有交替可结晶硬“嵌段”和无定形软“嵌段”的聚乙烯,它们没有无规分布—也就是说,具有控制的嵌段序列。“茂金属聚乙烯烯烃嵌段共聚物”的实例包括但不限于获自Dow Chemical Company的INFUSE产品系列。

[0103] 所有上述聚乙烯可用马来酸酐接枝。非限制性可商购的实例是获自Mitsui Chemicals的**ADMER®**NF539A,获自DuPont的**BYNEL®** 4104和获自Arkema的**OREVAC®** 18360。应当注意,大多数商业酸酐-接枝的聚乙烯还含有橡胶。

[0104] 这些聚乙烯也可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物和三元共聚物。共聚单体基团包括但不限于乙酸乙烯酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸。非限制性实例以商品名**BYNEL®**, **ELVAX®**和**ELVALOY®**商购于DuPont;获自Arkema的**EVATANE®**, **LOTADER®**和**LOTRYL®**;获自ExxonMobil的ESCORENE, ESCOR和OPTEMA。

[0105] 这些聚乙烯也可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物和三元共聚物离聚物。常见的共聚单体基团是但不限于甲基丙烯酸。非限制性实例以商品名**SURLYN®**商购于DuPont;获自ExxonMobil的IOTEK和获自Dow Chemical Company的AMPLIFY IO。

[0106] 循环的聚烯烃中的聚合物组分也可含有EVOH和/或PVOH(“PVA”)。“EVOH”是乙烯和乙烯醇的共聚物。非限制性实例以商品名EVAL和EXCEVAL商购于Kuraray和获自Nippon Gohsei的SOARNOL。“PVOH”是聚乙烯醇。非限制性实例以商品名**ELVANOL®**商购于DuPont,以及获自Kuraray的**POVAL®**, **MOWIOL®**和**MOWIFLEX®**。

[0107] 用于形成循环层的循环的聚烯烃泡沫材料包括但不限于低温粉碎的工厂废料,交联泡沫体,其中包括聚丙烯泡沫体,聚乙烯泡沫体,或聚丙烯/聚乙烯共混泡沫体。当进料到挤出机内形成循环层的发泡组合物包括循环的聚烯烃泡沫材料时,所述发泡组合物可包含约5-50wt%的循环的聚烯烃泡沫材料,优选约10-45wt%和更优选约15-40wt%。另外,这些循环的聚烯烃泡沫材料的发泡组合物可包含约50-95wt%、优选约55-90wt%和更优选约60-85wt%的聚丙烯和/或聚乙烯。

[0108] 低温粉碎(也称为低温破碎)是有效且高效地将热敏、可氧化和/或“难以研磨”的材料降低为细粉可使用的方法。交联的聚烯烃泡沫是完全不适合于环境研磨体系的一种这样的材料的实例。在低温粉碎工艺中,在研磨之前和/或之中,可使用低温液体例如氮气或二氧化碳来冷却该材料,以辅助防止其熔融和/或实现脆化。低温粉碎的工厂废料交联的泡沫(其中包括聚丙烯泡沫,聚乙烯泡沫和聚丙烯/聚乙烯共混泡沫)以各种粒度和分布商购于商业低温粉碎机。

[0109] 粉碎研磨典型地含有靠近卸料斜槽的筛子,以确保正在粉碎的材料可降低到至少最大的所需粒度。研磨筛可以是至少3.5U.S.标准筛孔,优选至少6U.S.标准筛孔和更优选至少30U.S.标准筛孔。可优选的是循环的泡沫材料片的尺寸应当下降,以通过至少3.5U.S.标准筛孔(5.6mm开口),优选至少6U.S.标准筛孔(3.35mm开口)和更优选至少30U.S.标准筛

孔(0.600mm开口)。

[0110] 微细粉碎的循环工厂废料交联的聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯/聚乙烯共混泡沫的非限制性实例是由Midwest Elastomers, Inc. (Wapakoneta, OH) 生产的那种。来自Midwest Elastomers的这种循环的泡沫可采用在靠近卸料斜槽处安装的30U.S.标准筛孔筛粉碎。

[0111] 循环的聚烯烃泡沫材料也可包括已经含循环的聚烯烃材料的泡沫材料。正因为如此,循环的聚烯烃泡沫材料可以是再-循环的聚烯烃材料。例如,循环的聚烯烃泡沫材料可以已经含有金属化聚烯烃材料和/或低温粉碎的工厂废料交联的泡沫的循环内容物。另外,循环的聚烯烃泡沫材料可包括在美国申请No. 14/144,986中公开的由循环的金属化聚烯烃材料衍生的泡沫,在本文中通过参考将其全文引入。

[0112] 进料到挤出机内形成各种泡沫层的发泡组合物可包含在230℃下熔体流动指数为约0.1-25g/10min的至少一种聚丙烯和/或在190℃向下熔体流动指数为约0.1-25g/10min的至少一种聚乙烯。在一些实施方案中,聚丙烯和/或聚乙烯的熔体流动指数分别在230℃和190℃下可以优选为约0.3-20g/10min和分别在230℃和190℃下更优选为约0.5-15g/10min。

[0113] 可根据ASTM D1238,针对聚丙烯和聚丙烯基材料在230℃下,和针对聚乙烯和聚乙烯基材料在190℃下,使用2.16kg活塞10分钟,定义并测量聚合物的“熔体流动指数”(MFI)值。对于相对高熔体流动的树脂来说,可减少试验时间。

[0114] MFI提供聚合物的流动特征的量度,且是聚合物材料的分子量和可加工性的指示。若MFI值太高,它对应于低的粘度,则可能无法满意地进行根据本发明公开内容的挤出。与太高的MFI值有关的问题包括在挤出过程中低的压力,设定厚度分布的问题,因低熔体粘度导致的不均匀的冷却曲线,差的熔体强度,机器问题,或其组合。与太低的MFI值有关的问题包括在熔体加工过程中高的压力,片材品质和轮廓问题和较高的挤出温度,这会引起发泡剂分解和活化的危险。

[0115] 上述MFI范围对于发泡工艺来说也是重要的,因为它们反映了材料的粘度和该粘度对发泡具有影响。在不束缚于任何理论的情况下,认为具有若干理由为何特定的MFI值比其他更加有效。较低MFI的材料可改进某些物理性能,因为分子链长度较大,从而当施加应力时产生链流动所需的更多能量。此外,分子链(MW)越长,则该链可结晶的晶体实体越多,进而通过分子间连接提供更大的强度。然而,在太低的MFI下,粘度太高。另一方面,具有较高MFI值的聚合物具有较短的链。因此,在具有较高MFI值的特定体积的材料中,相对于具有较低MFI的聚合物,在微观水平上具有更多的链端,它们可旋转且因这种旋转所需的空间导致产生自由体积(例如,在聚合物的T_g或者玻璃化转变温度以上发生旋转)。这会增加自由体积且在应力下使得能容易流动。

[0116] 在形成泡沫多层结构体中任何一层可使用的具有特定MFI值的这些聚丙烯和/或聚乙烯包括与前面描述的相同的类型。也就是说,聚丙烯包括但不限于聚丙烯,冲击改性的聚丙烯,聚丙烯-乙烯共聚物,冲击改性的聚丙烯-乙烯共聚物,茂金属聚丙烯,茂金属聚丙烯-乙烯共聚物,(具有控制的嵌段序列的)茂金属聚丙烯烯烃嵌段共聚物,聚丙烯基聚烯烃塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹塑性体,聚丙烯基聚烯烃弹性体,聚丙烯基热塑性聚烯烃共混物和聚丙烯基热塑性弹性体共混物。此外,聚丙烯可用马来酸酐接枝。另外,聚乙烯包括但不限于LDPE,LLDPE,VLDPE,VLLDPE,HDPE,聚乙烯-丙烯共聚物,茂金属聚乙烯,茂金属乙烯-丙

烯共聚物和(具有控制的嵌段序列的)茂金属聚乙烯烯烃嵌段共聚物,它们中任何一种可含有含乙酸酯和/或酯基的接枝的增容剂或共聚物。如前所讨论的,这些聚乙烯可用马来酸酐接枝。这些聚乙烯也可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物 and 三元共聚物,且可以是含有乙酸酯和/或酯基的共聚物 and 三元共聚物离聚物。

[0117] 当相对大或厚的金属片(相对于泡孔尺寸)存在于多层泡沫结构体的循环层内时,可出现非所需的“孔隙”和“大孔”。因此,可要求包括具有含乙酸酯和/或酯基的接枝增容剂或共聚物的聚丙烯和/或聚乙烯,以防止形成这些非所需的“孔隙”和“大孔”。

[0118] 另外,进料到挤出机内的发泡组合物也可含有与生产所公开的多层泡沫结构体相容的进一步的添加剂。常见的添加剂包括但不限于有机过氧化物,抗氧化剂,挤出加工助剂,其他润滑剂,热稳定剂,着色剂,阻燃剂,抗静电剂,成核剂,增塑剂,抗微生物剂,抗真菌剂,光稳定剂,UV吸收剂,防粘连剂,填料,除味剂,增稠剂,泡孔尺寸稳定剂,金属失活剂,及其组合。

[0119] 与所有成分如何进料到挤出机内无关,剪切力和在挤出机内混合加工循环的聚烯烃材料应当足以生产均匀的层(由于进料到挤出机内的循环的聚烯烃材料是均匀的)。同向旋转的双螺杆挤出机可提供充足的剪切力并混合通过挤出机机筒,以挤出具有均匀性能的层。

[0120] “比能”是在挤出各成分过程中施加多少功和挤出工艺如何强烈的指示。“比能”可定义为施加到通过挤出机加工的材料上的能量,将其归一化为每千克基础。可以以相对每千克/小时进料的全部材料施加的能量(单位: kW),来量化比能。可根据下式计算比能:

[0121] 比能 = KW(施加的)/进料速度(kg/hr),其中

[0122] $KW(\text{施加的}) = KW(\text{电动机额定值}) * (\% \text{最大可允许的扭矩}) * RPM(\text{实际运行的RPM}) / \text{最大RPM}(\text{挤出机的容量}) * 0.97(\text{变速箱效率})$

[0123] 可使用比能,量化在挤出机内剪切和混合各成分的量。本发明所使用的挤出机可以产生至少0.090kW · hr/kg的比能,优选至少0.105kW · hr/kg和更优选至少0.120kW · hr/kg。

[0124] 多层结构体中每一层的挤出温度可以比化学发泡(“起泡”)剂的热分解起始温度低至少10℃。若挤出温度超过发泡剂的热分解温度,则发泡剂将分解,从而导致非所需的“预发泡”。

[0125] 发泡组合物可包含各种不同的化学发泡剂。化学发泡剂的实例包括但不限于偶氮化合物,肼化合物,卡巴肼类,四唑类,亚硝基化合物和碳酸盐。另外,可单独或以任何结合形式使用化学发泡剂。一般地,化学发泡剂的用量在各层内可以大致相同。例如,若一层比另一层具有显著更多PPHR的化学发泡剂(假设相同的化学发泡剂),则较少发泡的层可阻碍较多发泡的层的膨胀。因此,当加热多层结构体并发泡时,可出现多层结构体卷曲、翘曲和/或折叠到自身上的问题。

[0126] 在一些实施方案中可使用的一种化学发泡剂是偶氮二碳酰胺(“ADCA”)。在泡沫层组合物内ADCA的用量可以小于或等于约40%PPHR。ADCA的热分解典型地在约190至230℃的温度下发生。为了防止ADCA在挤出机内分解,挤出温度可以维持在等于或低于190℃。在一些实施方案中可使用的另一化学发泡剂是对甲苯磺酰肼(“TSH”)。在泡沫层组合物内的TSH用量可以小于或等于77%PPHR。在一些实施方案中可使用的另一化学发泡剂是对甲苯磺酰

基氨基脒 (“TSS”)。在泡沫层组合体内的TSS用量可以小于或等于63%PPHR。化学发泡剂的用量尤其可以取决于未发泡的片材厚度,所需的泡沫厚度,所需的泡沫密度,正挤出的材料,交联百分比,化学发泡剂的类型(不同的发泡剂可显著生成不同量的气体)。然而,应当选择在每一层内的发泡剂用量,以便每一层的发泡相对相等。

[0127] 若可热分解的发泡剂的分解温度和具有最高熔点的聚合物的熔点之间的差值高,则可使用用于发泡剂分解的催化剂。例举的催化剂包括但不限于氧化锌,氧化镁,硬脂酸钙,甘油和脒。

[0128] 挤出的温度下限可以是具有最高熔点的聚合物的熔融温度。若挤出温度下降到低于具有最高熔点的聚合物的熔融温度,则在该结构内可出现非所需的“未熔体”。一旦发泡,则在这一温度下限以下挤出的挤出层可显示出不均匀的厚度,不均匀的泡孔结构,瘪泡夹气和其他非所需的特性。

[0129] 挤出未发泡的多层片材(本申请中所描述的)不同于挤出发泡的多层片材(常常称为“挤出发泡”)。可采用物理发泡剂、化学发泡剂或其组合进行挤出发泡。物理发泡剂的实例是在高压下可直接注入到聚合物熔体内的无机气体和有机气体(例如,氮气,二氧化碳,戊烷,丁烷等)。当聚烯烃熔体离开挤出模头时,这些气体可成核并膨胀,生成发泡聚合物。化学发泡剂的实例(例如,在本发明公开内容中前面描述的那些)是当分解温度时可放热或吸热分解以生成气体的固体。从化学发泡剂中生成的典型气体尤其包括氮气,二氧化碳,一氧化碳和氨气。为了使用化学发泡剂挤出发泡,可在聚烯烃熔体内分散化学发泡剂,并可加热该熔体到化学发泡剂的分解温度以上,且同时仍然在挤出机和模头内。正因为如此,当聚烯烃熔体离开挤出模头时,可制造发泡的聚合物。

[0130] 与发泡剂是物理发泡剂、化学发泡剂或其组合无关,典型的挤出发泡生成的聚烯烃泡沫结构体的表面比由首先共挤出未发泡的多层片材的公开方法(其中在后挤出中发生发泡)生产的相当的泡沫结构体显著更粗糙。挤出发泡结构体的比较粗糙的表面通常由较大尺寸的泡孔引起,当与由首先共挤出未发泡的多层片材的所公开的方法生产的泡沫体相比时。尽管泡沫结构体的泡孔尺寸和尺寸分布在一些商业应用中可能不是关键的,单因为表面粗糙度是泡孔尺寸的函数,对于要求光滑泡沫体表面的应用来说,与具有较小泡孔的泡沫结构体相比具有较大泡孔的泡沫体可能不那么所需。

[0131] 如上所述,在许多应用中,泡沫结构体的表面轮廓是关键的和因此挤出发泡结构体可能对于这些应用来说不是所需的。相反,这些应用要求光滑的泡沫结构体表面,以获得所需的性能,尤其例如容易层压到膜、织物、纤维层和/或皮革上,在层压中的接触百分比,和视觉美感。可在以下实施例部分中发现挤出发泡片材和通过本文描述的方法生产的非-挤出发泡片材的表面粗糙度之间的比较。通过本文描述的方法生产的泡沫体的平均表面粗糙度可以小于约80 μm ,小于约70 μm ,小于约50 μm ,小于约40 μm ,小于约30 μm ,小于约25 μm ,小于约20 μm ,小于约15 μm 和小于约10 μm 。通过本文描述的方法生产的泡沫体的表面的最大高度(在最高峰和最深谷之间的高度)可以小于约700 μm ,小于约600 μm ,小于约300 μm ,小于约250 μm ,小于约200 μm ,小于约150 μm 和小于100 μm 。

[0132] 未发泡的共挤出多层结构体的厚度可以是约0.1-30mm,优选约0.2-25mm,更优选约0.3-20mm和甚至更优选约0.4-15mm。另外,在未发泡的共挤出的多层结构体内的包括循环层和非-循环的层在内的任何单独层的厚度可以是至少约0.05mm,优选至少约0.1mm,更

优选至少约0.15mm和甚至更优选至少约0.2mm。

[0133] 在其中多层结构体中的一层打算发泡(例如其中一层是“表皮”或“膜”层)的实施方案中,非-发泡层可以是薄的,且当熔融时容易弯曲,以便在发泡工艺过程中没有显著阻碍泡沫层的膨胀。可能阻碍泡沫层膨胀的非-发泡层的物理性能包括但不限于非-发泡层的厚度,挠性,熔体强度和交联百分比。类似地,泡沫层的厚度、挠性、熔体强度和交联百分比以及泡沫层的最终厚度和密度也可影响非-发泡层是否抑制泡沫层的膨胀。

[0134] 一般地,非-发泡层的厚度可以优选不大于约20%总的共挤出未发泡结构体的厚度。若非-发泡层的厚度大于约20%共挤出未发泡结构体的总厚度,则当加热多层结构体并发泡时,可出现多次结构卷曲、翘曲和/或折叠到自身上的问题。相反,非发泡层的厚度并不受限于相对总的未发泡共挤出多层结构体它可以多薄。例如,非-发泡层可以薄至约0.1 μ m(即,在多层挠性包装和阻挡膜内所使用的薄的衔接层的典型厚度)。

[0135] 在通过挤出机生产共挤出的多层结构体之后,可对该共挤出的结构体进行在给定暴露下用电离辐射线辐照,以交联共挤出的结构体的组合物,进而获得辐照过的交联的多层结构体。电离辐射可能常常无法在聚丙烯、聚丙烯基材料、一些聚乙烯和一些聚乙烯基材料上产生充足的交联度。因此,可典型地添加交联促进剂到进料至挤出机内的发泡组合物中,以促进交联。通过电离辐射交联的聚合物常常称为“物理交联”。

[0136] 物理交联区别于化学交联。在化学交联中,可采用交联促进剂但在没有使用电离辐射线的情况下生成交联点。化学交联可典型地包括使用过氧化物、硅烷类或者乙烯基硅烷类。在过氧化物交联工艺过程中,交联典型地在挤出模头内发生。相反,对于硅烷和乙烯基硅烷交联工艺来说,交联典型地在辅助操作中在后挤出中发生,其中挤出材料的交联可采用加热和湿气加速。

[0137] 与化学交联工艺无关,与所公开的物理交联方法生产的相当的泡沫结构体相比,化学交联的泡沫结构体典型地显示出显著大的粗糙度。当与由所公开的使用物理交联方法生产的泡沫体相比时,通常由较大尺寸的泡孔引起化学交联的泡沫结构体比较粗糙的表面。尽管泡沫结构体的泡孔尺寸和尺寸分布在一些商业应用中可能不是关键的,但因为表面粗糙度是泡孔尺寸的函数,对于要求光滑泡沫体表面的应用来说,与具有较小泡孔的泡沫结构体相比具有较大泡孔的泡沫体可能不那么所需。

[0138] 如上所述,在许多应用中,泡沫结构体的表面轮廓是关键的和因此对于这些应用来说化学交联的结构体不是所需的。相反,这些应用要求光滑的泡沫结构体表面,以获得所需的性能,尤其例如容易层压到膜、织物、纤维层和/或皮革上,在层压中的接触百分比,和视觉美学。可在以下实施例部分中找到通过本文描述的方法生产的化学交联的片材和物理交联的片材的表面粗糙度之间的比较。

[0139] 电离辐射线的实例包括但不限于 α 射线、 β 射线、 γ 射线和电子束。在它们当中,可优选使用具有均匀能量的电子束,来制备交联的多层结构体。暴露时间、辐照频率和用电子束辐照时的加速电压可以宽泛地变化,这取决于所打算的交联度和共挤出的多层结构体的厚度。然而,电离辐射的范围通常应当为约10–500kGy,优选约20–300kGy和更优选约20–200kGy。若暴露太低,则发泡时不可能维持泡孔稳定性。若暴露太高,则所得多层泡沫结构体的可模塑性可能差(可模塑性可以是当在热成形应用中使用多层泡沫结构体时所需的性能)。此外,可通过一旦暴露于电子束辐射下的放热释放,软化未发泡的多层结构体,使得当

暴露太高时该结构可能变形。另外,也可由过度的聚合物链断裂,降解聚合物组分。

[0140] 可辐照共挤出的未发泡的多层结构体最多单独4次,优选不大于2次和更优选仅仅一次。若辐照频率大于约4次,则聚合物组分可能遭受降解,结果当发泡时,例如在所得泡沫层内不会生成均匀的泡孔。

[0141] 当共挤出的多层结构体的厚度大于约4mm时,可优选用电离辐射线辐照多层结构体的每一主表面,使得主表面和内层的交联度更加均匀。

[0142] 用电子束辐照提供的优点在于,可通过控制电子的加速电压,有效地交联具有各种厚度的共挤出的结构体。加速电压范围通常可以是约200-1500kV,优选约400-1200kV和更优选约600-1000kV。若加速电压小于约200kV,则辐射线不可能到达共挤出的结构体的内部。结果,一旦发泡,则在内部的泡孔可能粗糙和不均匀。另外,对于给定厚度来说,太低的加速电压可引起电弧放电,从而在发泡多层结构体内导致“针孔”或“隧道”。另一方面,若加速电压大于约1500kV,则聚合物可能降解。

[0143] 与所选择的电离辐射线的类型无关,可进行交联,以便共挤出的结构体的组合物可交联约20-75%,优选约30-60%,这通过“Toray Gel Fraction Percentage Method”来测量。

[0144] 根据“Toray Gel Fraction Percentage Method”,使用四氢化萘溶剂,以在组合物中溶解非-交联组分。原则上,非-交联的材料在四氢化萘中溶解和交联度表达为交联的材料在整个组合物内的重量百分比。

[0145] 测定聚合物交联百分比所使用的装置包括:100筛孔(0.0045英寸的线径)、Type 304不锈钢袋、编号的线材和夹子、Miyamoto恒温油浴装置、分析天平、通风橱、煤气灶、高温烘箱、抗静电枪和三个3.5升具有盖子的宽嘴不锈钢容器。所使用的试剂与材料包括四氢化萘高分子量溶剂、丙酮和硅油。具体地,称重空的线网袋,并记录重量。对于每一样品来说,称取约100mg±约5mg样品并转移到线网袋中。记录线网袋和典型地泡沫体切割物形式的样品的重量。将每一袋子连接到相应编号的线材和夹子上。当溶剂温度达到130℃时,将该捆包(袋子和样品)浸渍在溶剂内。上下摇动样品约5或6次,以使任何气泡松散,并完全润湿该样品。将该样品与搅拌器相连,并搅拌三(3)小时,以便溶剂可溶解所述泡沫体。然后在通风橱内冷却该样品。通过在主要的丙酮容器内上下摇动约7或8次,洗涤样品。在第二丙酮洗涤中,洗涤样品第二次。在与以上一样的新鲜丙酮的第三容器内再一次洗涤该洗涤过的样品。然后将该样品悬挂在通风橱内,以蒸发丙酮约1-5分钟。然后在干燥烘箱内在120℃下干燥样品约1小时。冷却样品最小约15分钟。在分析天平上称重线网袋,并记录重量。

[0146] 然后使用下式: $100 * (C - A) / (B - A)$ 计算交联,其中A=空的线网袋重量;B=线袋重量+在四氢化萘内浸渍之前泡沫体样品;和C=线袋重量+在四氢化萘内浸渍之后溶解的样品。

[0147] 合适的交联剂包括但不限于可商购的双官能、三官能、四官能、五官能和更高官能度的单体。这种交联单体以液体、固体、粒料和粉末形式获得。实例包括但不限于丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类,例如1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯,乙二醇二丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,四羟甲基甲烷三丙烯酸酯,1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯和1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯;羧酸的烯丙酯(例如,偏苯三酸三烯丙酯,均苯四酸三烯丙酯和草酸二烯丙酯);氰尿酸或异氰尿酸的烯丙酯,例如氰

尿酸三烯丙酯和异氰尿酸三烯丙酯；马来酰亚胺化合物，例如N-苯基马来酰亚胺和N,N'-间苯双马来酰亚胺；具有至少两个三键的化合物，例如邻苯二甲酸二烯丙酯和马来酸二烯丙酯；和二乙烯基苯。另外，这种交联剂可单独或者以任何组合形式使用。在一层的组合物中所使用的交联剂量可以尤其基于交联剂的分子量、官能度和交联效率以及电离辐射剂量而变化。二乙烯基苯 (DVB)，一种双官能液体交联单体可以在本发明中用作交联剂，并以不大于约4%PPHR和优选约2-3.5%PPHR的水平加入到挤出机中。一些聚合物比其他的更加容易交联。因此，与具有不那么易于交联的聚合物的层相比，含有更易于交联的聚合物的层可具有更少的交联剂。在一些实施方案中，一层比另一层可以有目的地更多交联，这可要求添加更多交联剂到该层内，以促进更多的交联。

[0148] 可使用各种不同技术生成交联点，且既可在分子间、不同聚合物分子之间，又可在分子内、在单一聚合物分子的部分之间形成。这种技术包括但不限于提供独立于聚合物链的交联剂和提供掺入交联剂的聚合物链，所述交联剂含有可形成交联点或者被活化形成交联点的官能团。

[0149] 在辐照挤出的结构体之后，可通过加热交联的多层结构体到比可热分解的发泡剂的分解温度高的温度，实现发泡。对于可热分解的发泡剂偶氮二碳酰胺来说，可在连续工艺中，在约200-260℃、优选约220-240℃下进行发泡。对于生产连续泡沫片材来说，连续发泡工艺可能优于间歇工艺。

[0150] 典型地可通过用熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或这些方法的组合，加热交联的多层结构体，进行发泡。也可在浸渍工艺中、在高压釜内使用例如氮气，接着借助熔融盐、辐射加热器、垂直热空气烘箱、水平热空气烘箱、微波能或这些方法的组合自由发泡，从而进行发泡。可使用熔融盐和辐射加热器的优选组合，加热交联的多层结构体。具体地，可借助辐射加热器加热未与熔融盐接触的辐照过的挤出的结构体一侧。

[0151] 任选地，在发泡之前，可采用预加热，软化交联的结构体。这可辅助稳定发泡时所述结构体的膨胀。

[0152] 可使用根据JIS K6767测量的截面或“总”密度而不是“芯”密度，定义并测量多层泡沫结构体的密度。使用以上所述的方法生产的多层泡沫结构体可得到截面或“总”密度为约20-250kg/m³、优选约30kg/m³-125kg/m³的泡沫体。可通过发泡剂量和共挤出结构的厚度，控制截面密度。若所述结构体的密度小于约20kg/m³，则因获得所述密度所需的化学发泡剂的量大导致所述结构体可能没有有效地发泡。另外，若所述结构体的密度小于约20kg/m³，则在发泡步骤过程中所述结构体的膨胀可能愈加难以控制。此外，若多层泡沫结构体的密度小于20kg/m³，则所述泡沫结构体可能愈加易于瘪泡。因此，在小于约20kg/m³的密度下，可能难以生产具有均匀截面密度和厚度的多层泡沫结构体(有或无循环的材料)。

[0153] 多层泡沫结构体并不限于约250kg/m³的截面密度。也可生产约至少350kg/m³、约至少450kg/m³或约至少550kg/m³的泡沫体。然而，可优选的是多层泡沫结构体的密度小于约250kg/m³，因为当与在给定应用中可使用的其他材料相比时，更大的密度通常可能成本高昂。

[0154] 在多层泡沫结构体内的各发泡层(有或无循环的聚烯烃材料)可具有类似的密度。可通过化学发泡剂的量、化学发泡剂的类型、每一共挤出未发泡层的厚度和/或共挤出的未

发泡多层结构体的总厚度,来确定并调节这些密度。若当单独的发泡层具有显著不同于彼此的密度,则当加热多层结构体并发泡时,可能出现多层泡沫结构体卷曲、翘曲和折叠到其自身上的问题。发泡层的密度可具有在彼此约15%以内的密度,优选在彼此的约10%以内和更优选在彼此的约5%以内。

[0155] 使用上述方法生产的多层泡沫结构体可具有闭孔。优选地,至少90%的泡孔具有未损坏的泡孔壁,优选至少95%和更优选大于98%。平均泡孔尺寸可以是约0.05-1.0mm和优选约0.1-0.7mm。若平均泡孔尺寸低于约0.05mm,则多层泡沫结构体的密度典型地可以大于250kg/m³。若平均泡孔尺寸大于1mm,则所述泡沫体可具有不均匀的表面。若在所述泡沫体内的泡孔群不具有优选的平均泡孔尺寸,则还存在泡沫结构体非所需地撕裂的可能性。当泡沫结构体被拉伸或者它的一部分进行辅助工艺时可出现撕裂。在多层泡沫结构体内的泡孔尺寸可具有双峰分布,所述双峰分布代表在泡沫结构体芯内相对圆的泡孔群和在靠近泡沫结构体表面的表皮内相对扁平、薄和/或椭圆的泡孔群。

[0156] 多层泡沫结构体的厚度可以是约0.2-50mm,优选约0.4-40mm,更优选约0.6-30mm和甚至更优选约0.8-20mm。若厚度小于约0.2mm,则因来自主表面的显著的气体损失导致发泡可能不是有效的。若厚度大于约50mm,则在发泡步骤过程中的膨胀可能愈加难以控制。因此,可能愈加难以生产具有均匀截面密度和厚度的多层泡沫结构体(有或无循环的聚烯烃材料)。

[0157] 也可通过辅助工艺,例如切片,削片或粘结,获得所需的厚度。切片、削片或粘结可产生约0.1-100mm的厚度范围。

[0158] 在其中多层结构体中的一层或多层没有打算发泡的实施方案中,当发泡多层结构体时,可降低非-发泡层的厚度。这可来自于发泡各层膨胀和因此拉伸非-发泡层。因此,例如,若多层结构体膨胀到其起始面积的两倍,则非-发泡层的厚度可预期为约一半。此外,若多层结构体膨胀到其起始面积的四倍,则非-发泡层可预期降低至其起始厚度的约1/4。

[0159] 可在各种应用中使用所公开的多层泡沫结构体。一种这样的应用是泡沫胶带和垫圈。闭孔泡沫胶带常用于诸如窗户玻璃之类的领域中,其中泡沫胶带的长条被置于两个窗格之间,以密封玻璃之间的空气。这会改进窗户的热绝缘性能。泡沫体还充当玻璃窗的缓冲垫避免建筑物和窗框因每日和季节温度变化导致的热膨胀和收缩的影响。同样,闭孔泡沫垫圈常用于密封和缓冲。手持式电子器件和家用电器是可含有泡沫垫圈的两个实例。柔软、挠性的泡沫结构体通常适合作为胶带或垫圈。

[0160] 当多层泡沫结构体用作胶带或垫圈时,可将压敏粘合剂层置于一个或两个主表面的至少一部分上。可使用本领域已知的任何压敏粘合剂。这种压敏粘合剂的实例包括但不限于丙烯酸类聚合物,聚氨酯,热塑性弹性体,嵌段共聚物,聚烯烃,硅氧烷类,橡胶基粘合剂,丙烯酸乙基己酯和丙烯酸的共聚物,丙烯酸异辛酯和丙烯酸的共聚物,丙烯酸类粘合剂和橡胶基粘合剂的共混物,以及前述的组合。

[0161] 也可热成形多层泡沫结构体。为了热成形所述多层泡沫结构体,对于在所述多层泡沫结构体内的所有层来说,可加热所述泡沫体到聚烯烃共混物的熔点。若任何层具有不可混溶的聚合物,则所述多层泡沫结构体可显示出大于一个熔点。在这一情况下,当加热泡沫体到多层发泡组合物的最低熔点和最高熔点之间的中间温度时,可典型地热成形多层泡沫结构体。另外,可在基底,例如硬的聚丙烯、ABS或木纤维复合材料上热成形所述多层泡沫

结构体。优选地,可在基底上热成形所述多层泡沫结构体,使得多层泡沫体中的非-循环的泡沫层的一侧施加到基底上。基底本身也可与多层泡沫结构体同时热成形。另外,可施加基底到多层泡沫体的非-循环的泡沫层的一侧(即,表面)上。

[0162] 热成形制品的一个实例是机动车通气道。闭孔泡沫结构体可尤其适合于这一应用,因为其具有较低的重量(当与实心塑料相比时)、它辅助维持流经通气道的空气温度的绝缘性能和它的抗振动性(相对于实心塑料)。因此,坚固的多层泡沫结构体可适合于机动车通气道。

[0163] 在一些实施方案中,多层泡沫结构体是含多层泡沫和层压体层的层压体。优选地,层压体层可施加到多层泡沫的非-循环的泡沫层的一侧(即,表面)上。在这些层压体中,多层泡沫结构体可例如与膜和/或箔结合。用于这一层的合适材料的实例包括但不限于聚氯乙烯(PVC),热塑性聚烯烃(TPO),热塑性聚氨酯(TPU),织物,例如聚酯、聚丙烯、布料和其他织物,皮革和/或纤维层,例如非织造织物。可使用本领域普通技术人员公知的标准技术,制造这种层。重要的是,本发明公开内容的多层泡沫体可层压到具有这些材料的一侧或两侧上,且可包括多层其他层。若多层泡沫体被层压到两侧上,则优选这些层压体层可施加到多层泡沫体的非-循环的泡沫层的一侧或两侧上。

[0164] 在这些层压体中,一层可通过化学键、机械方式或其组合连接到相邻层上。相邻的层压体层也可通过任何其他方式固定到彼此上,其中包括利用具有相反电磁电荷的材料之间的吸引力,或者在均具有主要的疏水特征或者主要的亲水特征的两种材料之间存在的吸引力。

[0165] 在一些实施方案中,可在机动车内部部件例如门板、拉门滚子、门插件、门填充物、卡车填充物、扶手、中央控制台、弹性座垫、椅背、头靠、椅背面板、仪器面板、膝垫、或顶篷中使用多层泡沫结构体或层压体。也可在家具(例如商业、办公室和住宅家具)如椅垫、椅背、沙发垫、沙发细木工、躺椅垫、躺椅细木工、长沙发椅垫、长沙发椅细木工、卧铺垫、卧铺细木工中使用这些多层泡沫结构体或层压体。也可在墙壁例如模块墙、可移动墙、墙面板、模块面板、办公室系统面板、室内间隔板或便携式隔断墙中使用这些多层泡沫层压体或结构。也可在可移动或者静止的储存外壳(例如商业、办公室和住宅)中使用多层泡沫层压体或结构。此外,也可在覆盖物,例如椅垫覆盖物、椅背覆盖物、扶手覆盖物、沙发覆盖物、沙发垫覆盖物、躺椅垫覆盖物、躺椅覆盖物、长沙发椅垫覆盖物、长沙发椅覆盖物、卧铺垫覆盖物、卧铺覆盖物、墙壁覆盖物和建筑覆盖物中使用多层泡沫层压体和结构体。

[0166] 一些实施方案包括所公开的多层泡沫结构体的第一层和选自实心硬木板、工程木地板、层压木地板、乙烯基地砖、陶瓷地砖、搪瓷地砖、石头地砖、石英地砖、水泥地砖和混凝土地砖中的第二层。如上所述,优选第二层可施加到多层泡沫结构体的非-循环的层的一侧(即,表面)上。

[0167] 在这些层压体中,第一层可借助化学键、机械方式或其组合,连接到相邻面板或砖上。相邻层压体层也可通过任何其他方式固定到彼此上,其中包括利用具有相反电磁电荷的材料之间的吸引力,或者在均具有主要疏水特征或主要亲水特征的两种材料之间存在的吸引力。

[0168] 所公开的多层泡沫体固定到地板(尤其是实心硬木板、工程木地板和层压木地板)上的常见方法可以是借助压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层可布置在泡沫体表面和/或板

表面的至少一部分上。优选地,粘合剂层可布置在多层泡沫结构体的非-循环的层的表面上,可使用本领域已知的任何压敏粘合剂。这种压敏粘合剂的实例是丙烯酸类聚合物,聚氨酯类,热塑性弹性体,嵌段共聚物,聚烯烃类,硅氧烷类,橡胶基粘合剂,丙烯酸乙基己酯和丙烯酸的共聚物,丙烯酸乙酯和丙烯酸的共聚物,丙烯酸类粘合剂和橡胶基粘合剂的共混物,以及前述的组合。

[0169] 固定到地板(尤其是实心硬木板、工程木地板和层压木地板)上的多层泡沫体起到若干目的。所述泡沫体可减少反射的声压水平,当板受到冲击时,例如当靴子或高跟鞋在板上行走时。所述泡沫体也可充当在面板和底层地板之间的水蒸气阻挡层,且可在多个板当中辅助提供更加均匀的铺设,因为在底层地板上的任何不均匀度、隆起物或尖状物(例如,突出的钉头)将被泡沫体缓冲。这些地板和砖常常安装在家庭旅馆、办公室建筑物和其他商业建筑物中。

[0170] 本发明的另一实施方案提供一种地板系统,其包括地板面层、底层地板层、和一层或多层衬底层,其中至少一层衬底层含有置于底层地板层和地板面层之间的所公开的多层泡沫结构体。优选地,底层地板层和地板面层可施加到多层泡沫结构体的非-循环的层的一侧/表面上。

[0171] 在这一系统中,泡沫层可以或者可以没有连接到相邻层上,所述相邻层包括地板底层或地板面层。当连接所公开系统中的任何层时,可借助化学键、机械方式或其组合进行连接。相邻层也可通过任何其他方式固定到彼此上,其中包括利用具有相反电磁电荷的材料之间的吸引力,或者在均具有主要的疏水特征或者主要的亲水特征的两种材料之间存在的吸引力。

[0172] 若连接任何层,则连接的常见方法可以是使用一种组分的聚氨酯粘合剂、两种组分的聚氨酯粘合剂、一种组分的丙烯酸类粘合剂、或两种组分的丙烯酸类粘合剂。可在家庭旅馆、办公室建筑物和商业建筑物中,在安装系统过程中施加粘合剂。

[0173] 在这一系统内的泡沫体起到若干目的。所述泡沫体可减少所反射的声压水平,当地板面层受到冲击时,例如当靴子或高跟鞋在面板上行走时。所述泡沫体也可充当在面板和底层地板之间的水蒸气阻挡层,且可在多个板当中辅助提供更加均匀的铺设,因为在底层地板上的任何不均匀度、隆起物或尖状物(例如,突出的钉头)将被泡沫体缓冲。对于其中地板面层由通过水泥浆连接的陶瓷地砖、搪瓷地砖、石头地砖、石英地砖、水泥地砖和混凝土地砖组成和其中连接地板系统内的所有层的情况,通过缓冲该系统内各层的变化的热膨胀和收缩,所述泡沫体可辅助降低水泥浆断裂。

[0174] 为了满足任何上述应用要求,可对本发明公开内容所公开的结构体进行各种辅助工艺,其中包括但不限于、压花、电晕或等离子体处理、表面糙化、表面光滑化、穿孔或微穿孔、切片、削片、削磨、层铺、粘结和钻孔。

实施例

[0175] 下表提供各种组分的列举和在下述实施例中所使用的那些组分的描述。

[0176] 表1

[0177]

组分	说明
7250FL	商业上由 Total Petrochemicals 生产的聚丙烯/聚乙烯无规共聚物 [MFI 为约 1.3-1.6 (2.16kg, 230℃)]
6232	商业上由 Total Petrochemicals 生产的聚丙烯/聚乙烯无规共聚物 [MFI 为约 1.7-2.3 (2.16kg, 230℃)]
Infuse™ OBC 9107	商业上由 Dow 生产的 (具有控制的嵌段序列的) 聚乙烯 / 辛烯 茂 金属 嵌 段 共 聚 物 [MFI 为 约 0.75-1.25 (2.16kg, 190℃)]
Adflex™ Q100F	商业上由 LyondellBasell 生产的反应器生产的热塑性聚烯烃 (rTP0) [MFI 为约 0.5-0.7 (2.16kg, 230℃)]
LLP8501.67	商业上由 ExxonMobil 生产的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) / 己烷共聚物 [MFI 为约 5.9-7.5 (2.16kg,

[0178]

	190℃)]
ADCA	商业上由 P.T.Lauten Otsuka Chemical 生产的 TC-18I 偶氮二碳酸胺
DVB	商业上由 Dow 生产的 DVB HP (80%DVB)
PR023	一种 Toray Plastics (America) Inc. 标准配混的用于聚烯烃泡沫体的抗氧剂包, 它由 14%抗氧剂, 0.35%硬脂酸钙和 85.65%低密度聚乙烯 (LDPE) 载体树脂组成
TPM11166	商业上由 Techmer PM 生产的在 LDPE 载体树脂内配混的挤出加工助剂共混物
循环的树脂	用约 0.02-0.05 μm 物理蒸汽沉积的铝金属化的工厂废料金属化均聚物聚丙烯 (hPP) 基膜, 它被粉碎并循环为可挤出的椭圆形粒料内
循环的交联的泡沫体	<p>低温粉碎的工厂废料交联的聚丙烯/聚乙烯共混泡沫体 (PP-PE-X-E):</p> <p>使用根据 ASTM E11 构造的具有美国标准筛子的 Ro-Tap® 摇筛机, 测量粉碎的泡沫体颗粒的粒度分布。如下测量粒度分布:</p> <p>20 美国标准筛: 0.0%</p> <p>30 美国标准筛: 2.5%</p> <p>40 美国标准筛: 26.7%</p> <p>60 美国标准筛: 31.6%</p> <p>80 美国标准筛: 14.4%</p> <p>100 美国标准筛: 6.6%</p> <p>底盘 (pan): 18.2%</p>

[0179] (使用供料区歧管, 共挤出在这一公开内容中的所有实施例)

[0180] 实施例1-A/B制品, 其中A=泡沫和B=膜

[0181] 将组分A (即, 泡沫层组分) 进料到第一挤出机内, 所述组分A包括树脂 (50wt% Infuse OBC 9107, 40wt% 6232 和 10wt% Adflex Q100F), 化学发泡剂 (7.5% PPHR ADCA), 交联促进剂 (2.5% PPHR DVB), 抗氧剂 (5.5% PPHR PR023) 和加工助剂 (2.0% PPHR TPM11166)。第一挤出机在 12.1kW·hr/kg 的比能和 173℃ 的温度下挤出组分A。将组分B (即, 膜层组分) 进料到第二挤出机内, 所述组分B包括树脂 (100wt% Adflex Q100F), 抗氧剂 (2.75% PPHR PR023) 和加工助剂 (2.0% PPHR TPM11166)。当第一挤出机挤出组分A时, 第二

挤出机同时在 $39.2\text{ kW} \cdot \text{hr/kg}$ 的比能和 201°C 的温度下挤出组分B。

[0182] 使用80/20供料区歧管,共挤出组分A和组分B,生产厚度为约 1.33mm 的未交联、未发泡的多层片材(未发泡的A层厚约 0.97mm 和未发泡的B层厚约 0.36mm)。图1C是未发泡的多层片材的背光放大照片。在共挤出之后,通过电子束辐射,在 45kGy 的剂量下,交联片材与面向辐射源的组分B层(即,膜层)。另外,选择辐射电压(650kV),使得在整个片材的深度暴露相当均匀。

[0183] 在交联之后,在两个面上加热片材到约 450°F ,获得平均厚度为 3.98mm 和平均总体密度为 0.102g/cm^3 的多层泡沫结构体。该泡沫层厚约 3.88mm 和膜层厚约 0.10mm 。另外,多层泡沫结构体中总的平均凝胶分数百分比(交联百分比)为 45.7% 。图1A是已被薄切片的实施例1的泡沫体的后背光放大照片。图1B是已被薄切片的实施例1的外打光非-放大照片。在图1A-1B二者中,表皮层是可视的。

[0184] 实施例2-A/B制品,其中A=泡沫和B=泡沫

[0185] 将组分A(即第一泡沫层组分)进料到第一挤出机内,所述组分A包括树脂($50\text{wt}\%$ Infuse OBC 9107, $40\text{wt}\%$ 6232和 $10\text{wt}\%$ Adflex Q100F),化学发泡剂(7.5% PPHR ADCA),交联促进剂(2.5% PPHR DVB),抗氧剂(5.5% PPHR PR023)和加工助剂(2.0% PPHR TPM1166)。第一挤出机在 $11.5\text{ kW} \cdot \text{hr/kg}$ 的比能和 173°C 的温度下挤出组分A。将组分B(即,第二泡沫层组分)进料到第二挤出机内,所述组分B包括树脂($40\text{wt}\%$ 7250FL, $32.5\text{wt}\%$ 6232, $15\text{wt}\%$ Adflex Q100F, $12.5\text{wt}\%$ LLP8501.67),化学发泡剂(7.5% PPHR ADCA),交联促进剂(2.75% PPHR DVB),抗氧剂(5.0% PPHR PR023)和加工助剂(2.0% PPHR TPM1166)。当第一挤出机挤出组分A时,第二挤出机同时在 $15.5\text{ kW} \cdot \text{hr/kg}$ 的比能和 168°C 的温度下挤出组分B。

[0186] 使用80/20供料区歧管,共挤出组分A和组分B,生产厚度为约 1.05mm 的未交联、未发泡的多层片材(未发泡的A层厚约 0.80mm 和未发泡的B层厚约 0.25mm)。图2C是未发泡的多层片材的薄切片的背光放大照片。在共挤出之后,通过电子束辐射,在 45kGy 的剂量下,交联片材与面向辐射源的组分B层(即,第二泡沫层)。另外,选择辐射电压(650kV),使得在整个片材的深度暴露相当均匀。

[0187] 在交联之后,在两个面上加热片材到约 450°F ,获得平均厚度为 2.24mm 和平均总体密度为 0.133g/cm^3 的多层泡沫结构体。第一泡沫层厚约 1.61mm 和第二泡沫层厚约 0.63mm 。另外,多层泡沫结构体中总的平均凝胶分数百分比(交联百分比)为 46.7% 。图2A是已被薄切片的实施例2的泡沫体的后背光放大照片。图2B是已被薄切片的实施例2的外打光非-放大照片。

[0188] 实施例3-A/B/A制品,其中A=泡沫和B=含循环的金属化聚烯烃材料的泡沫

[0189] 将组分A(即第一和第三泡沫层组分)进料到第一和第三挤出机内,所述组分A包括树脂($40\text{wt}\%$ 7250FL, $32.5\text{wt}\%$ 6232, $15\text{wt}\%$ Adflex Q100F, $12.5\text{wt}\%$ LLP8501.67),化学发泡剂(7.5% PPHR ADCA),交联促进剂(2.75% PPHR DVB),抗氧剂(5.0% PPHR PR023)和加工助剂(2.0% PPHR TPM1166)。第一和第三挤出机在 $18.3\text{ kW} \cdot \text{hr/kg}$ 的比能和 172°C 的温度下挤出组分A。将组分B(即,第二循环泡沫层组分)进料到第二挤出机内,所述组分B包括树脂($40\text{wt}\%$ 7250FL, $32.5\text{wt}\%$ 6232, $15\text{wt}\%$ 循环树脂, $12.5\text{wt}\%$ LLP8501.67),化学发泡剂(7.5% PPHR ADCA),交联促进剂(2.75% PPHR DVB),抗氧剂(5.0% PPHR PR023)和加工助剂

(2.0%PPHR TPM11166)。当第一和第三挤出机挤出组分A时,第二挤出机同时在16.4kW·hr/kg的比能和169℃的温度下挤出组分B。

[0190] 使用25/50/25供料区歧管,共挤出组分A和组分B,生产厚度为约1.04mm的未交联、未发泡的多层片材(未发泡的A层厚约0.26mm和0.28mm,以及未发泡的B层厚约0.50mm)。图3E是未发泡的多层片材的薄切片的背光放大照片。在共挤出之后,通过电子束辐射,在45kGy的剂量下,交联片材。另外,选择辐射电压(650kV),使得在整个片材的深度暴露相当均匀。

[0191] 在交联之后,在两个面上加热片材到约450°F,获得平均厚度为2.05mm和平均总体密度为0.208g/cm³的多层泡沫结构体,其中第一和第三泡沫层间夹有第二循环泡沫层。第一和第三泡沫层的组合厚约1.06mm(各自为约0.53mm)和第二循环泡沫层厚约0.99mm。另外,多层泡沫结构体中总的平均凝胶分数百分比(交联百分比)为43.2%。图3A-3B是已被薄切片的实施例3的泡沫体的后背光放大照片。图3C-3D是已被薄切片的实施例3的外打光非-放大照片。

[0192] 实施例4-A/B/A制品,其中A=泡沫和B=含循环的低温粉碎的泡沫材料的泡沫

[0193] 将组分A(即第一和第三泡沫层组分)进料到第一和第三挤出机内,所述组分A包括树脂(40wt%7250FL,32.5wt%6232,15wt%Adflex Q100F,12.5wt%LLP8501.67),化学发泡剂(7.5%PPHR ADCA),交联促进剂(2.75%PPHR DVB),抗氧剂(5.0%PPHR PR023)和加工助剂(2.0%PPHR TPM11166)。第一和第三挤出机在18.3kW·hr/kg的比能和172℃的温度下挤出组分A。将组分B(即,第二循环泡沫层组分)进料到第二挤出机内,所述组分B包括树脂(40wt%7250FL,32.5wt%6232,15wt%循环的交联泡沫体,12.5wt%LLP8501.67),化学发泡剂(7.5%PPHR ADCA),交联促进剂(2.75%PPHR DVB),抗氧剂(5.0%PPHR PR023)和加工助剂(2.0%PPHR TPM11166)。当第一和第三挤出机挤出组分A时,第二挤出机同时在17kW·hr/kg的比能和170℃的温度下挤出组分B。

[0194] 使用25/50/25供料区歧管,共挤出组分A和组分B,生产厚度为约1.11mm的未交联、未发泡的多层片材(未发泡的A层厚约0.26mm和0.25mm,以及未发泡的B层厚约0.60mm)。图4C是未发泡的多层片材的薄切片的背光放大照片。在共挤出之后,通过电子束辐射,在45kGy的剂量下,交联片材。另外,选择辐射电压(650kV),使得在整个片材的深度暴露相当均匀。

[0195] 在交联之后,在两个面上加热片材到约450°F,获得平均厚度为3.60mm和平均总体密度为0.130g/cm³的多层泡沫结构体,其中第一和第三泡沫层间夹有第二循环泡沫层。第一和第三泡沫层的组合厚约1.90mm(各自为约0.95mm)和第二循环泡沫层厚约1.70mm。另外,多层泡沫结构体中总的平均凝胶分数百分比(交联百分比)为37.9%。图4A是实施例4的泡沫体的后背光放大照片。图4B是实施例4的泡沫体的外打光非-放大照片。注意,在实施例4中,循环的交联泡沫材料为炭色和这是为何中间层较暗的原因。

[0196] 挤出发泡vs挤出然后发泡

[0197] 将聚乙烯挤出发泡片材(商购于Gladon Company(Oak Creek,WI)的0.025-0.026g/cm³水池衬里壁泡沫体("38064blue Gladon"))与由本文公开的方法生产的两块0.025-0.026g/cm³聚乙烯泡沫片材相比较。第一片材是商业上由Toray Industries,Inc(Shiga,JP)生产的Toraypef® 40100-AG00。通过用热空气加热辐照过的交联的片材,使

40100-AG00发泡。第二片材是由Toray Plastics(美国), Inc生产的**Toraypef®** 40064LCE-STD。通过在一个表面上用熔融盐加热辐照过的交联片材和在另一表面上用辐射加热,使40064LCE-STD发泡。使用Nanovea ST400 3D Profilometer,测试这三个实施例的表面特征。可在下表2和3中找到探针规格和测量参数。如下表4中所示,与加热方法无关,挤出发泡的材料(38064blue Gladon)(它显示出83.9 μm 的平均表面粗糙度(Sa)和706 μm 的最大高度(最高峰和最深谷之间的高度(Sz)))显著糙于挤出然后发泡的片材(40100-AG00& 40064LCE-STD)(它显示出20.7-65.2 μm 的平均表面粗糙度(Sa)和237-592 μm 的最大高度(Sz))。

[0198] 将0.067g/cm³的化学交联的聚烯烃泡沫片材(商业上由Trocellen Group of Companies生产的ProGame XC-Cut 7010)的表面与通过本文公开的方法生产的两块0.067g/cm³的物理交联的聚丙烯/聚乙烯共混泡沫片材(**Toraypef®** 15030AC17-STD& **ToraSoft®** 15030SR18-STD)相比较。化学交联的泡沫体和物理交联的泡沫体二者在后挤出工艺中发泡。使用Nanovea ST400 3D Profilometer,测试这三个实施例的表面特征。可在下表2和3中找到探针规格和测量参数。如下表4中所示,化学交联的泡沫体(XC-Cut 7010)显示出89.5 μm 的平均表面粗糙度(Sa)和856 μm 的最大高度(Sz)。物理交联的泡沫体显示出7.63-23.9 μm 的平均表面粗糙度(Sa)和81.0-273 μm 的最大高度(Sz)。因此,物理交联的泡沫体相对于化学交联的泡沫体显示出显著光滑的表面。

[0199] 表2

[0200]	测量范围	P1-OP400C	P1-OP1200C
	Z 分辨率 (nm)	12	25
	Z 精度 (nm)	60	200
	横向分辨率 (μm)	3.5	4.0

[0201] 表3

[0202]		400100-AG00, 40064 LCE-STD, 15030AC17-STD, 15030SR18-STD	40064LCE-STD 未标记的一侧, 38064, XC-Cut 7010
	探针	P1-OP400C	P1-OP1200C
	获得速度	800-1850HZ	200-1500Hz
	平均	1	1
	测量表面	10mm × 10mm	10mm × 10mm
	步阶尺寸	10 μm × 15 μm	10 μm × 15 μm
	测量时间	00: 49: 23	01: 31: 45

[0203] 表4

[0204]	样品	Sa (μm)	Sz (μm)
	400100-AG00 标记侧	20.7	237
	400100-AG00 未标记侧	29.5	276
	40064LCE-STD 标记侧	22.8	281
	40064LCE-STD 未标记侧	65.2	592
	38064 blue Gladon	83.9	706
	15030AC17-STD 标记侧	22.7	273
	15030AC17-STD 未标记侧	7.63	81.0
	15030SR18-STD 标记侧	23.9	261
	15030SR18-STD 未标记侧	12.7	149
	XC-Cut 7010 “15100”	89.5	856

[0205] 试验方法

[0206] 通过下述方法测量在上述实施例中的各种性能：

[0207] 根据下式计算挤出机的比能：

[0208] 比能 = KW(施加的) / 进料速度 (kg/hr)，其中

[0209] $KW(\text{施加的}) = KW(\text{电动机额定值}) \times (\% \text{最大可允许的扭矩}) \times RPM(\text{实际运行的RPM}) / \text{最大RPM}(\text{挤出机的容量}) \times 0.97(\text{变速箱效率})$

[0210] 一般地，比能的优选值是至少0.090kW · hr/kg，优选至少0.105kW · hr/kg和更优选至少0.120kW · hr/kg和甚至更优选至少10kW · hr/kg。

[0211] 可根据JIS K6767，使用截面或“总”密度而不是“芯”密度，定义并测量多层泡沫结构体的“密度”。一般地，密度的优选值为20-250kg/m³和更优选30-125kg/m³。

[0212] 可使用Nanovea 3D Non-Contact Profilometer，定义并测量多层泡沫结构体表面的“平均表面粗糙度”和“最大高度”（在最高峰和最深谷之间的高度）。可在表2和3中找到测量平均表面粗糙度和最大高度的探针规格和测量参数。所生产的泡沫体的平均表面粗糙度可以是小于约80μm，小于约70μm，小于约50μm，小于约40μm，小于约30μm，小于约25μm，小于约20μm，小于约15μm和小于约10μm。所生产的泡沫体表面的最大高度可以小于约700μm，小于约600μm，小于约300μm，小于约250μm，小于约200μm，小于约150μm和小于100μm。

[0213] 可根据“Toray Gel Fraction Method”，测量“交联”，其中使用四氢化萘溶剂溶解未交联的组分。原则上，未交联的材料在四氢化萘中溶解，并且交联度表达为交联材料的重量百分比。测定聚合物交联百分比所使用的装置包括：100筛孔（0.0045英寸的线直径）、Type 304不锈钢袋、编号的线材和夹子、Miyamoto恒温油浴装置、分析天平、通风橱、煤气灶、高温烘箱、抗静电枪和三个3.5升具有盖子的宽嘴不锈钢容器。所使用的试剂与材料包括四氢化萘高分子量溶剂、丙酮和硅油。具体地，称重空的线网袋，并记录重量。对于每一样品来说，称取约100mg ± 约5mg样品并转移到线网袋中。记录线网袋和典型地泡沫体切割物形式的样品的重量。将每一袋子连接到相应编号的线材和夹子上。当溶剂温度达到130℃时，将该捆包（袋子和样品）浸渍在溶剂内。上下摇动样品约5或6次，以使任何气泡松散，并

完全润湿该样品。将该样品与搅拌器相连,并搅拌三(3)小时,以便溶剂可溶解所述泡沫体。然后在通风橱内冷却该样品,通过在主要的丙酮容器内上下摇动约7或8次,洗涤样品。在第二丙酮洗涤中,洗涤样品第二次。在与以上一样的新鲜丙酮的第三容器内再一次洗涤该洗涤过的样品。然后将该样品悬挂在通风橱内,以蒸发丙酮约1-5分钟。然后在干燥烘箱内在120℃下干燥样品约1小时。冷却样品最小约15分钟。在分析天平上称重线网袋,并记录重量。然后使用下式: $100 * (C - A) / (B - A)$ 计算交联,其中A=空的线网袋重量;B=线袋重量+在四氢化萘内浸渍之前泡沫体样品;和C=线袋重量+在四氢化萘内浸渍之后溶解的样品。一般地,交联度的优选值可以是20-75%和更优选30-60%。

[0214] 可根据ASTM D1238,针对聚丙烯和聚丙烯基材料在230℃下,和针对聚乙烯和聚乙烯基材料在190℃下,使用2.16kg活塞10分钟,定义并测量聚合物的熔体流动指数(MFI)值。对于相对高熔体流动的树脂来说,可减少试验时间。

[0215] 本申请在正文和附图中公开了若干数值范围。所公开的数值范围固有地支持在所公开的数值范围内的任何范围或数值,即使在说明书中没有述及精确的范围限值,因为可通过所公开的数值范围实践本发明。

[0216] 列出上述说明,使得本领域技术人员能制造并使用本发明,并在特定的应用及其要求的上下文中提供。对优选实施方案的各种改性对本领域技术人员来说是容易显而易见的和在没有脱离本发明的精神和范围情况下,本文中定义的一般原理可应用到其他实施方案和应用上。因此,本发明并不打算被限制到所示的实施方案上,而是符合与本文公开的原理和特征一致的最宽范围。最后,在本申请中提到的专利和专利公布文件的全部公开内容在本文中通过参考引入。

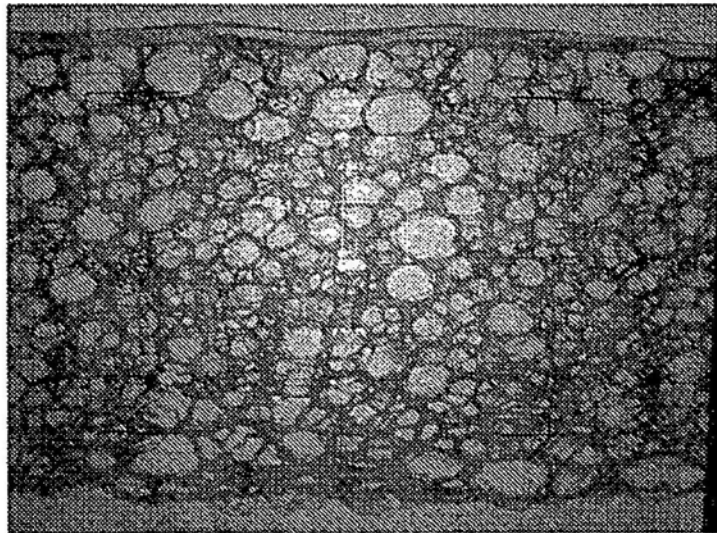


图1A

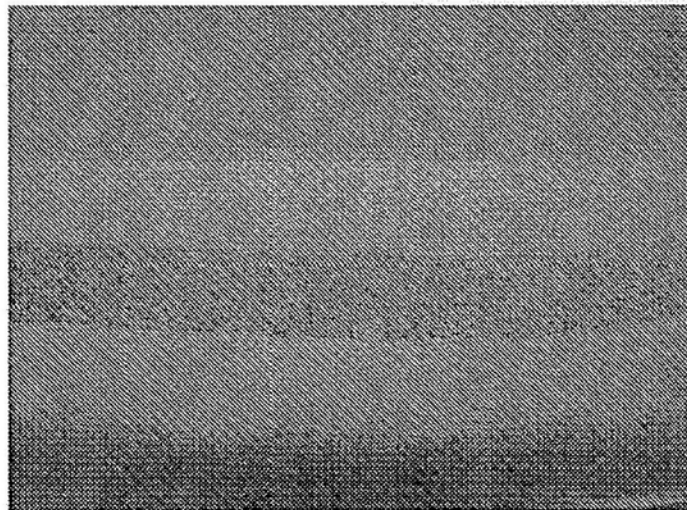


图1B

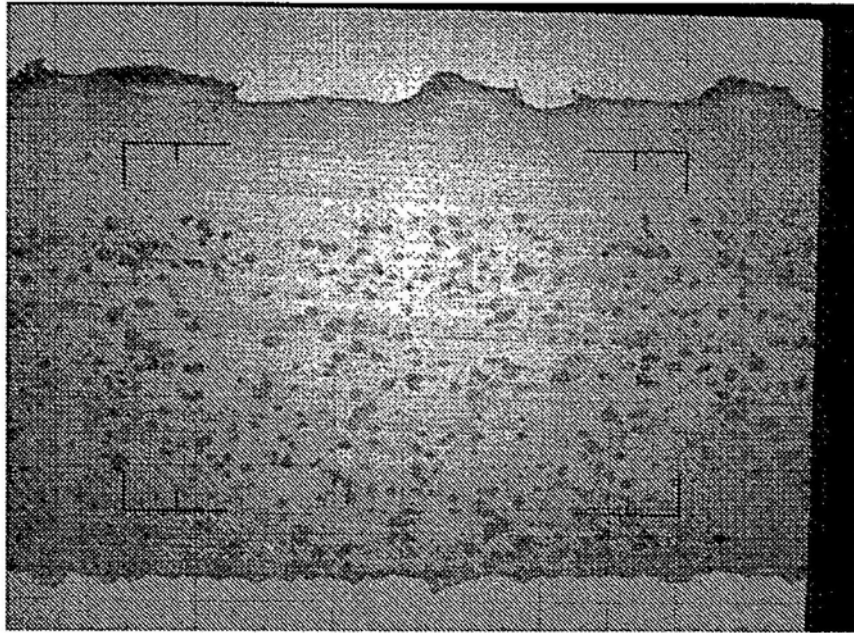


图1C

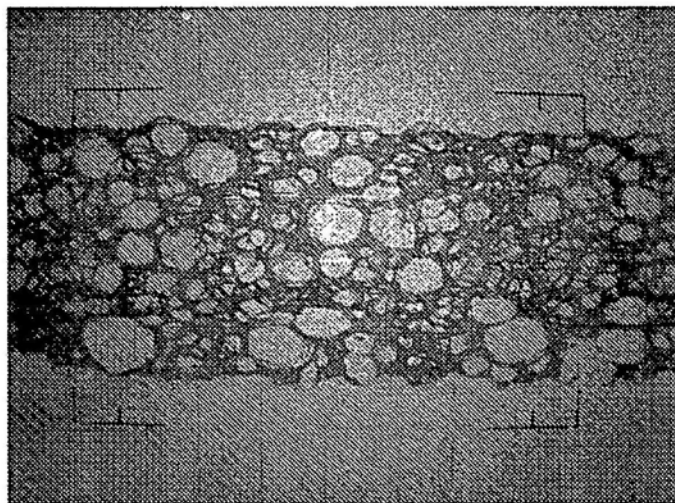


图2A

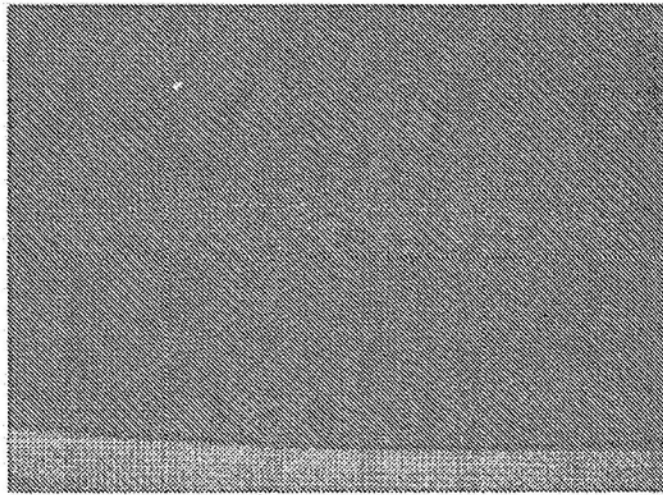


图2B

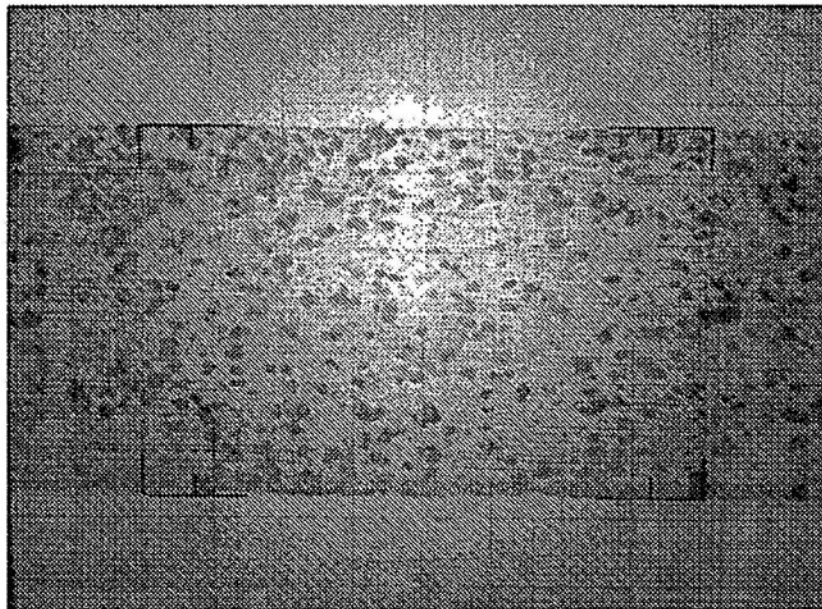


图2C

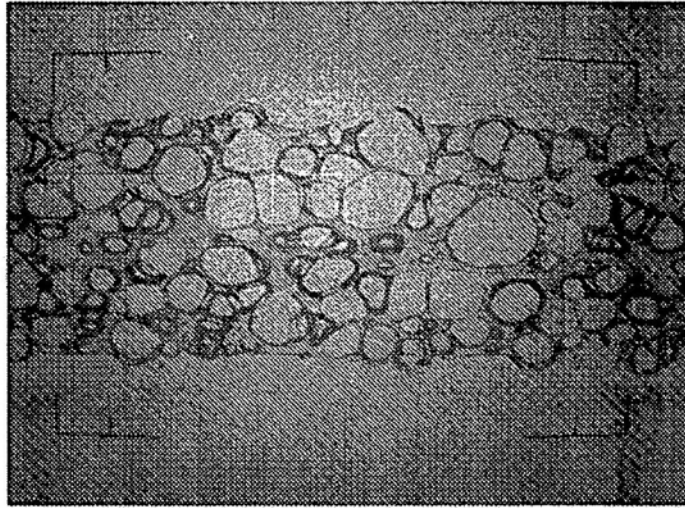


图3A

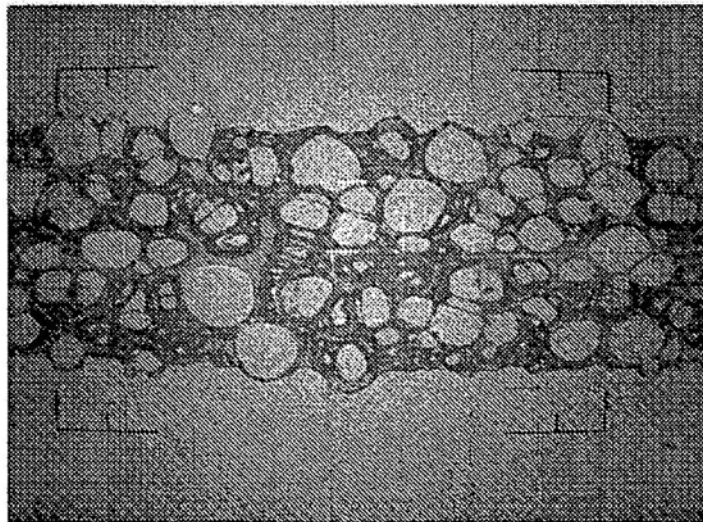


图3B

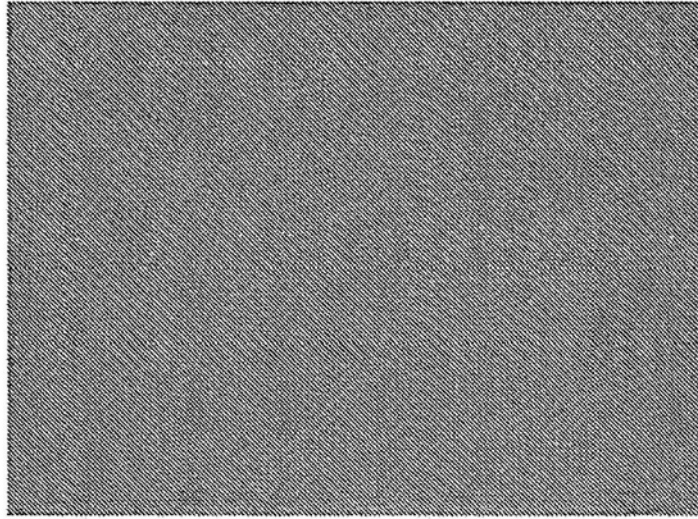


图3C

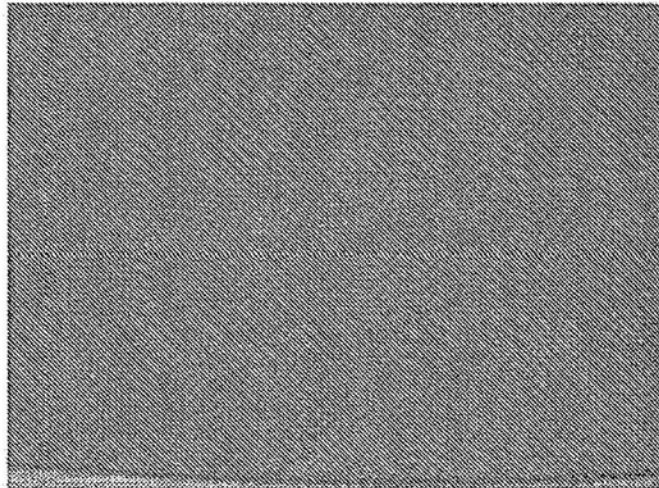


图3D

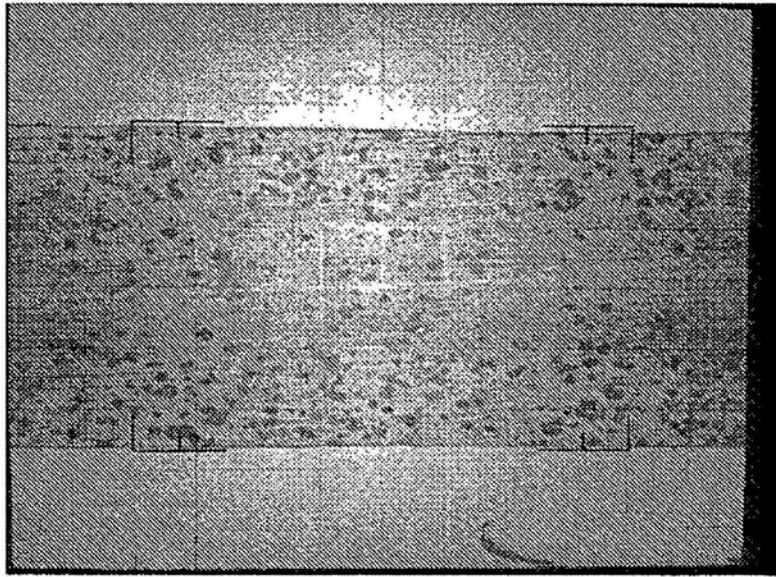


图3E

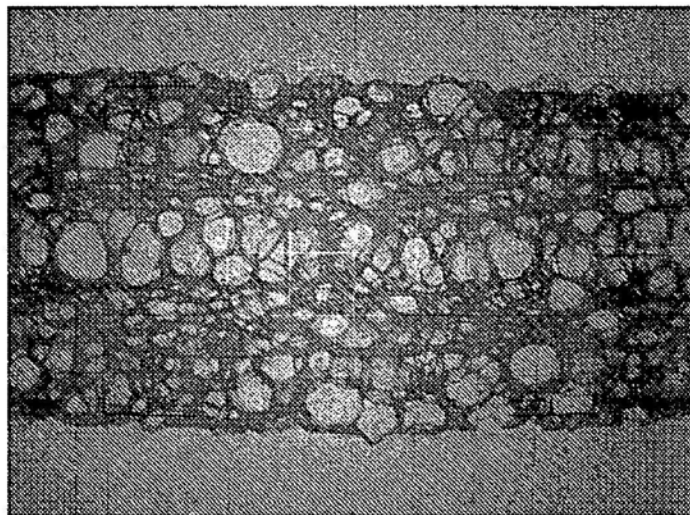


图4A

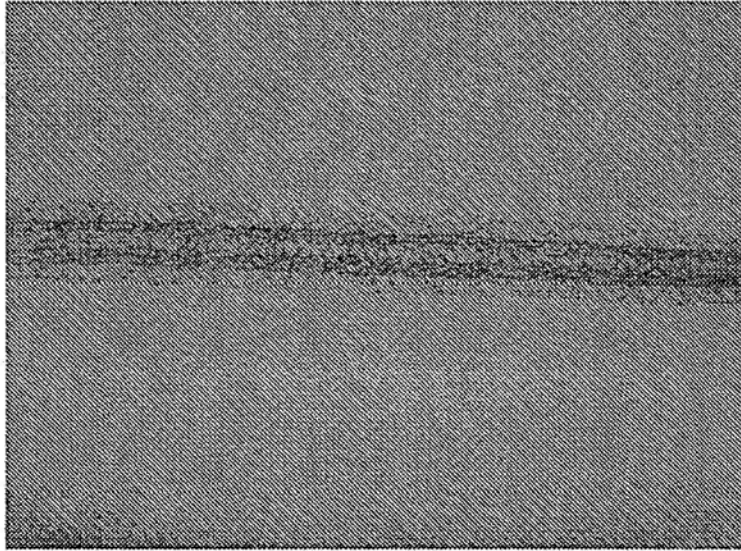


图4B

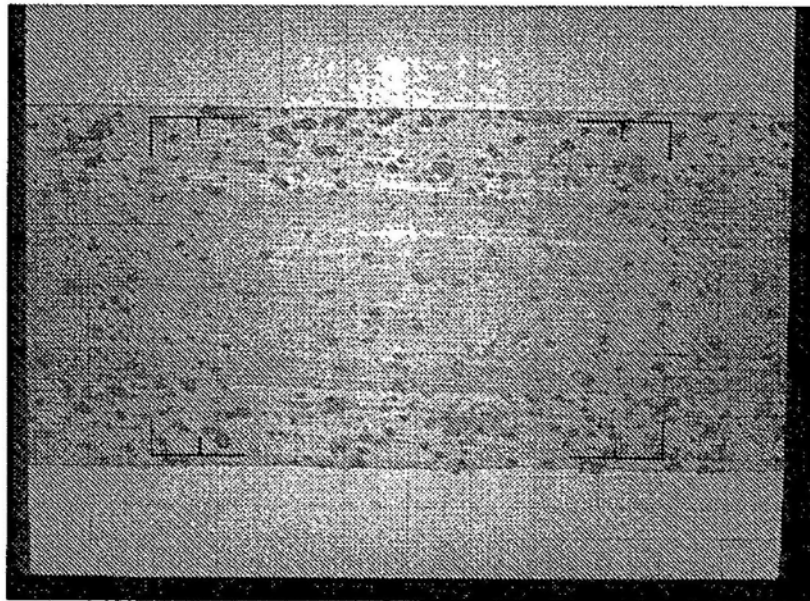


图4C

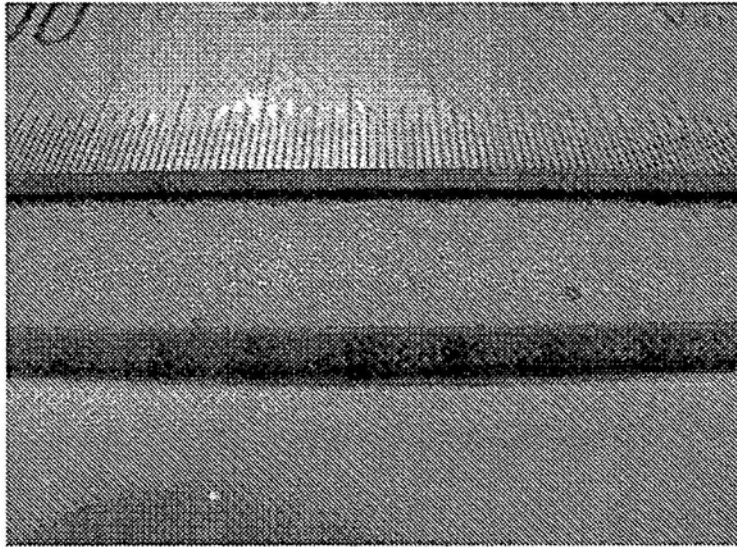


图5A

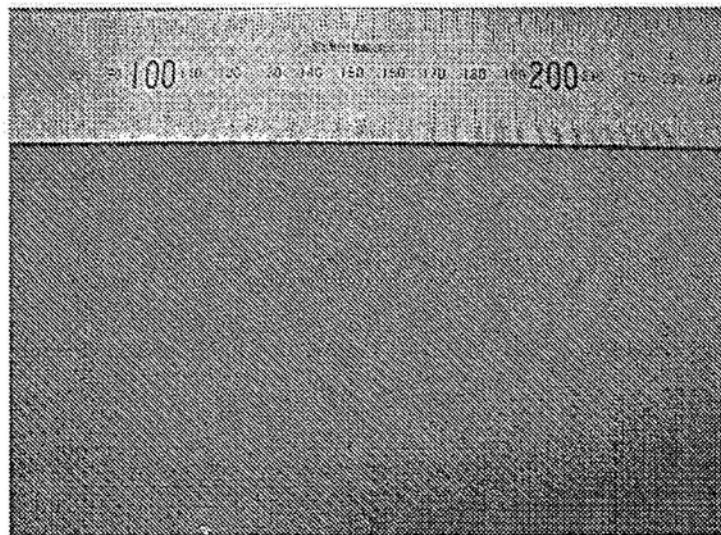


图5B