



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459464 B

(45)授权公告日 2019.04.30

(21)申请号 201580018947.8

(22)申请日 2015.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106459464 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据

14290112.3 2014.04.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/058396 2015.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/158897 EN 2015.10.22

(73)专利权人 益瑞石滑石欧洲公司

地址 法国图卢兹

(72)发明人 C·艾贝勒 M·施密特 G·梅里

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 解延雷

(51)Int.Cl.

C08J 9/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101790562 A,2010.07.28,

CN 103052676 A,2013.04.17,

JP S6295330 A,1987.05.01,

审查员 王卓

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

包含无机粒状填料的聚合物类泡沫组合物

(57)摘要

本发明公开了一种聚合物类泡沫组合物,所述组合物包含聚合物和基于所述组合物的总重量至多20重量%的一种或多种无机粒状材料的颗粒,其中,所述一种或多种无机粒状材料包含少于20重量%的Al₁,以Al₂O₃含量计算。根据一个方面,所述一种或多种无机粒状材料包含页硅酸盐。本发明的另一个方面是所述聚合物类泡沫组合物的应用和其制备方法。

1. 一种聚合物类泡沫组合物,其包含:
聚合物;和
基于所述组合物的总重量至多20重量%的一种或多种无机粒状材料的颗粒;
其中,以 Al_2O_3 含量计算,所述一种或多种无机粒状材料包含少于10重量%的Al,
其中,所述无机粒状材料是页硅酸盐。
2. 如权利要求1所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述一种或多种无机粒状材料包含大于0重量%的Al。
3. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其包括厚度为 $1\sim 850\mu\text{m}$ 或为 $10\sim 300\mu\text{m}$ 的聚合物类泡沫膜。
4. 如权利要求1所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述页硅酸盐还包含滑石、高岭土、云母、绿泥石和/或叶蜡石中的一种或多种。
5. 如权利要求2所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述一种或多种无机粒状材料包含其量为 $1\sim$ 小于10重量%的铝,以 Al_2O_3 含量计算。
6. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述聚合物是热塑性塑料、热塑性弹性体或橡胶。
7. 如权利要求6所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述热塑性塑料是聚烯烃。
8. 如权利要求6所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述热塑性塑料是聚乙烯。
9. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述聚合物是所述组合物的主要成分。
10. 如权利要求4所述的聚合物类泡沫组合物,其中,所述滑石具有 $1\sim 200\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $2\sim 100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的表面BET面积。
11. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其在垂直方向(ϕ_{VD})和/或宽度方向(ϕ_{WD})上具有 $\phi = 600\mu\text{m}$ 以下的平均泡孔尺寸。
12. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其在垂直方向上的平均泡孔尺寸 ϕ_{VD} 与在宽度方向上的平均泡孔尺寸 ϕ_{WD} 的比例 $\phi_{\text{VD}}/\phi_{\text{WD}}$ 为1以上。
13. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其包含 $N_f = 10,000$ 个以上泡孔/ cm^3 。
14. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其通过挤出工序制造。
15. 如权利要求1或2所述的聚合物类泡沫组合物,其通过吹塑膜工序制造。
16. 权利要求1~15中任一项所述的聚合物类泡沫组合物在包装体、食品包装制品、机动车辆用塑料部件、隔热和/或隔音泡沫、管道、消费品和家电的制造中的应用。
17. 权利要求1~15中任一项所述的聚合物类泡沫组合物的形成方法,所述方法包括:
 - a) 提供聚合物组合物;
 - b) 提供一种或多种无机材料的颗粒;
 - c) 在吹塑膜工序中将所述一种或多种无机材料的颗粒引入到所述聚合物组合物中;和
 - d) 利用气体使所述聚合物组合物发泡。
18. 如权利要求17所述的方法,其中,所述气体为 CO_2 、氮气或稀有气体。

包含无机粒状填料的聚合物类泡沫组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物类泡沫组合物,所述组合物具有改善的泡孔结构并利用一种或多种无机粒状材料作为成核剂。本发明还涉及提供聚合物类泡沫膜的方法及其应用。

背景技术

[0002] 油价提高已经使塑料树脂和塑料成品的制造成本增加。由于塑料树脂成本通常占任何指定塑料产品的50~60%,因此在保持塑料产品的机械性质和其他性质的同时减少塑料中的树脂量具有相当大的经济效益。

[0003] 关于聚合物材料的一个主要挑战在于开发越来越薄且越来越轻的部件,该部件具有改善的用于诸如食品包装或汽车工业等应用中的性质。一种可能的策略是组合采用通过使基体材料发泡来减重和引入充当泡孔成核或促进剂的强化和/或功能填料。降低塑料制造中产生的材料成本的一种方式是在开发保持整体功能和特定产品完整性的细孔化或微孔泡结构。聚合物泡沫是本领域中已知的,但它们与常规聚合物相比硬度和机械强度降低。

[0004] 诸如功能填料等孔泡成核剂常用于聚合物发泡工序,以增强孔泡成核。由于存在成核剂,异质成核成为了聚合物发泡工序过程中孔泡成核的主要模式。在通过成核剂改善由于引入高气体体积比例而大幅降低的硬度和机械强度的同时,它们的添加还可产生传输性质(导热和/或导电性)、热稳定性、阻燃性、不透明性等改善的轻质材料。

[0005] 吹膜挤出是制造聚合物膜的常用技术。该工序通常涉及通过模具挤出熔融聚合物管,并将该管膨胀至其初始直径的数倍,从而形成薄膜泡。随后将该泡塌缩并形成膜。当吹制聚合物泡沫膜时,由于在吹制工序中有扭曲泡沫泡孔的趋势,因此保持完好的孔泡结构具有挑战性。

[0006] 因此,合乎需要的是制造聚合物泡沫膜和其他具有优质孔泡结构的聚合物类的泡沫组合物的技术。

发明内容

[0007] 本发明在所附权利要求中限定。

[0008] 在一个方面中,本发明涉及聚合物类泡沫组合物,其包含聚合物和基于所述组合物的总重量至多20重量%的一种或多种无机粒状材料的颗粒。根据该方面,所述一种或多种无机粒状材料包含50重量%以下的Al(以Al₂O₃含量计算),例如,少于50重量%的Al,或少于40重量%的Al,或少于30重量%的Al,或少于20重量%的Al,或少于18重量%的Al,或少于15重量%的Al,或少于12重量%的Al,或少于10重量%的Al,或少于5重量%的Al,或少于4重量%的Al,或少于3重量%的Al,或少于2重量%的Al,或少于1重量%的Al,或少于0.5重量%的Al。在某些实施方式中,无机粒状材料包含大于0重量%的Al。在某些实施方式中,无机粒状材料包含一种或多种页硅酸盐。在特定实施方式中,一种或多种页硅酸盐包含滑石。在一个实施方式中,一种或多种页硅酸盐由滑石构成。例如,所述一种或多种页硅酸盐由纯滑石构成。

[0009] 在一个方面中,本发明涉及聚合物类泡沫组合物,其包含聚合物和基于所述组合物的总重量至多20重量%的一种或多种页硅酸盐的颗粒。根据该方面,一种或多种页硅酸盐包含铝。

[0010] 根据本发明的一个方面,聚合物类泡沫组合物可包含厚度为1~850 μm 、例如为10~300 μm 的聚合物类泡沫膜。

[0011] 根据本发明的一个方面,聚合物类泡沫组合物中的一种或多种页硅酸盐还包含滑石、绿泥石、高岭土、云母和/或叶蜡石中的一种或多种。

[0012] 根据本发明的一个方面,聚合物类泡沫组合物中的一种或多种无机粒状材料包含其量大于0~50重量%的铝,例如为0.5重量%~20重量%,例如为1重量%~20重量%(不包含20重量%),例如为5重量%~10重量%,所有值以 Al_2O_3 含量计算。

[0013] 根据本发明的一个方面,在聚合物类泡沫组合物中,所述聚合物是热塑性塑料、热塑性弹性体或橡胶。例如,热塑性塑料可以为聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯。

[0014] 根据本发明的一个方面,聚合物可以为聚合物类泡沫组合物的主要成分。

[0015] 根据本发明的一个实施方式,聚合物类泡沫组合物中包含的任何滑石可具有1~200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,例如2~100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的表面BET面积。

[0016] 根据本发明的一个实施方式,聚合物类泡沫组合物在垂直方向(ϕ_{VD})和/或宽度方向(ϕ_{WD})上可具有 $\phi = 600 \mu\text{m}$ 以下的平均泡孔尺寸。

[0017] 根据本发明的一个实施方式,聚合物类泡沫组合物在垂直方向上的平均泡孔尺寸 ϕ_{VD} 与在宽度方向上的平均泡孔尺寸 ϕ_{WD} 的比例 $\phi_{\text{VD}}/\phi_{\text{WD}}$ 可为1以上。

[0018] 根据本发明的一个实施方式,聚合物类泡沫组合物可包含 $N_f = 10,000$ 个以上泡孔/ cm^3 。

[0019] 根据本发明的另一实施方式,聚合物类泡沫组合物可通过挤出工序或通过吹塑膜工序制造。

[0020] 本发明的另一个方面是本发明的聚合物类泡沫组合物在包装体、食品包装制品、机动车辆用塑料部件、隔热和/或隔音泡沫、管道、消费品和家电的制造中的应用。

[0021] 本发明的另一个方面是本发明的聚合物类泡沫组合物的形成方法。所述方法包括以下步骤:提供聚合物组合物;提供包含50重量%以下的A1(以 Al_2O_3 含量计算)的无机粒状材料,其包含例如少于50重量%的A1、或少于40重量%的A1、或少于30重量%的A1、或少于20重量%的A1、或少于18重量%的A1、或少于15重量%的A1、或少于12重量%的A1、或少于10重量%的A1、或少于5重量%的A1、或少于4重量%的A1、或少于3重量%的A1、或少于2重量%的A1、或少于1重量%的A1、或少于0.5重量%的A1;在吹塑膜工序中将颗粒引入到所述聚合物组合物中;和利用 CO_2 、氮气或稀有气体等气体使所述聚合物组合物发泡。

具体实施方式

[0022] 如所附权利要求所述的本发明提供了聚合物类泡沫组合物,例如聚合物类泡沫膜,其具有降低的材料密度和/或降低的膜厚度,并同时保持了组合物的整体机械性质。

[0023] 在某些实施方式中,本发明提供了在挤出吹塑发泡膜中有效的成核效应,使得与未发泡膜性能相比在不影响整体机械性质的情况下降低了材料密度。例如,聚合物类泡沫膜的密度降低量可以为10~20%。

[0024] 利用更有效的矿物成核剂实现改善的泡沫品质还可以使得与添加比率更高的较不适合的矿物相比,在保持相同的泡沫结构和品质的同时降低矿物含量。在聚合物类泡沫组合物中利用较少的矿物可有益于保持某些机械膜性质,例如,通常受到添加大量矿物影响的穿刺测试性能。因此,根据某些实施方式,与不含有本文所述无机粒状材料的聚合物类泡沫组合物的第二穿刺测试性能相比,本发明的聚合物类泡沫组合物可具有改善的第一穿刺测试性能。本文所述的穿刺测试通常根据标准ASTM D5748进行。

[0025] 不希望受特定理论束缚,据信某些无机粒状材料例如页硅酸盐或其组合、特别是包含一定量铝的页硅酸盐的化学组成在相同的细度和在聚合物类泡沫组合物的浓度情况下与无机粒状材料诸如页硅酸盐或其组合相比提供了增强的孔泡成核效应。包含铝的页硅酸盐的极性比不含铝的页硅酸盐如滑石更大,并且据信其具有与低极性材料如聚乙烯更低的亲和性。矿物与材料之间的此种更低的亲和性可导致矿物颗粒和聚合物之间的去润湿效应,这有利于发泡组合物中泡孔的成核。结果,溶解的物理起泡剂的脱气压力相对于时间的演变据信可获得更高的泡沫孔泡密度。

[0026] 另外,由于引入高气体体积比例导致的聚合物硬度和机械强度的减少至少部分地通过页硅酸盐颗粒的引入补偿,所述页硅酸盐颗粒同时充当成核剂和强化填料。

[0027] 无机粒状材料

[0028] 无机粒状材料例如可以为滑石、碱土金属碳酸盐或硫酸盐,例如碳酸盐,碳酸镁,白云石,石膏,含水高岭石粘土如高岭土、多水高岭土或球粘土,无水(煅烧)高岭石粘土,例如偏高岭土或完全煅烧高岭土,云母,珍珠岩,硅藻土,氢氧化镁,膨润土,硅灰石,或铝三水合物,或其组合。

[0029] 页硅酸盐颗粒

[0030] 根据本发明的某些实施方式,无机粒状材料是一种或多种页硅酸盐,并且适合在聚合物泡沫制造中用作成核剂和/或填料,条件是一种或多种页硅酸盐包含不超过50重量%的铝,例如,少于20重量%的铝(以 Al_2O_3 含量计算)。如本文所用,一种或多种页硅酸盐包含铝的表述应理解为铝原子存在于一种或多种页硅酸盐中,包括铝存在于部分但不是所有一种或多种页硅酸盐中的情况。铝可以存在于一种或多种页硅酸盐的晶体结构中。

[0031] 本发明的某些实施方式中使用的一种或多种页硅酸盐可额外选自高岭土、滑石、绿泥石、叶蜡石和云母。化学纯的滑石在其晶体结构中可不含有任何铝原子,因此在某些实施方式中单独使用纯滑石不必然落入本发明的范围内。例如,根据本发明的一些方面,一种或多种页硅酸盐可以仅由滑石和高岭土构成,或一种或多种页硅酸盐可仅由滑石和绿泥石构成,或一种或多种页硅酸盐可仅由滑石、绿泥石和云母构成,或一种或多种页硅酸盐可由滑石与高岭土、绿泥石、叶蜡石和/或云母中一种或多种的混合物构成。一种或多种页硅酸盐的任何其它组合形成了本发明的一部分,条件是一种或多种页硅酸盐的混合物包含铝,或条件是一种或多种页硅酸盐的混合物包含滑石(视情况而定)。

[0032] 在一个实施方式中,使用单一粒状页硅酸盐来产生粉碎材料。例如,粒状页硅酸盐矿物可以是云母,或单一粒状页硅酸盐矿物可以是绿泥石。在一个实施方式中,可以使用两种以上页硅酸盐的组合,例如,可以使用云母和滑石的组合。例如,可以将两种以上粒状页硅酸盐矿物的混合物一同粉碎(即,共粉碎)。例如,云母和滑石可以共粉碎以获得用于本文所述组合物中的页硅酸盐混合物。在某些实施方式中,粉碎的材料可以进行酸洗或根据任

何已知富集工序进一步进行富集。

[0033] 下面,本发明的某些实施方式将就页硅酸盐或滑石进行论述。然而,本发明不应被理解为限于这些实施方式。应理解的是替代性实施方式可包含其他无机粒状材料,替代所述实施方式中的页硅酸盐或滑石。

[0034] 滑石可适合用于本发明的某些实施方式。滑石可包含或包括天然滑石粒子或合成滑石粒子或天然滑石粒子和合成滑石粒子的混合物,基本上由天然滑石粒子或合成滑石粒子或天然滑石粒子和合成滑石粒子的混合物组成,或由天然滑石粒子或合成滑石粒子或天然滑石粒子和合成滑石粒子的混合物组成。

[0035] 本文所用的术语“天然滑石”表示来自自然资源、即天然滑石沉积物获得的滑石。天然滑石可以是式 $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的含水硅酸镁,其排布为薄片的层叠体,并且可以与其他矿物例如白云石共生。天然滑石以主要由滑石晶体构成的岩石存在。

[0036] 本文所用的术语“合成滑石”表示利用人工合成方法合成的滑石。

[0037] 本发明中使用的滑石可以是粗晶滑石或微晶滑石。在本发明的某些实施方式中,一种或多种页硅酸盐可以是含有滑石的矿物混合物。例如,一种或多种页硅酸盐可包含大量的含铝页硅酸盐和少量的滑石。

[0038] 在某些实施方式中,粘土可以以经处理或未经处理形式(如高岭粘土)用作一种或多种页硅酸盐中的一部分。高岭粘土可以是来自自然资源(即,天然高岭粘土矿物原料)的经处理材料。经处理高岭粘土通常可含有至少约50重量%的高岭石。

[0039] 从天然高岭粘土矿物原料通过本领域技术人员公知的一种或多种其他工序,例如通过已知的精炼或富集步骤可以制备高岭粘土。例如,粘土矿物可以通过还原性漂白剂如连二亚硫酸钠来漂白。如果使用连二亚硫酸钠,在连二亚硫酸钠漂白步骤后,漂白的粘土矿物可以可选地进行脱水,并且可选地进行洗涤,并再次可选地进行脱水。可以例如通过本领域已知的絮凝、浮选或磁分离技术处理粘土矿物以去除杂质。作为另选,粘土矿物可以是不经处理的固体形式或作为水悬浮液。

[0040] 制备本发明中使用的粒状高岭粘土的工序还可包括一个或多个破碎步骤,例如,粉碎或磨碎。可以对粗高岭土进行轻破碎来获得其合适的分层。破碎可使用塑料(例如尼龙)的珠或颗粒、砂或陶瓷粉碎或磨碎助剂。粗高岭土可以利用公知的程序精炼以去除杂质并改善物理性质。高岭土可以通过已知的粒径分级程序进行处理,例如,筛选和离心(或二者同时进行)以获得具有所需粒径分布的颗粒。

[0041] 在某些实施方式中,一种或多种页硅酸盐可包含其量大于或等于0.1重量%(以 Al_2O_3 含量计算)的铝。例如,一种或多种页硅酸盐可以包含其量大于或等于1重量%的铝,或该量大于或等于5重量%,或大于或等于10重量%,或大于或等于20重量%,或大于或等于30重量%,或大于或等于40重量%,或大于或等于50重量%(以 Al_2O_3 含量计算)。

[0042] 在一个实施方式中,一种或多种页硅酸盐颗粒可包含滑石颗粒,该滑石颗粒包含其量为大于0~43.4重量%、例如至多20重量%(不包含20重量%)的铝(以 Al_2O_3 含量计算)。

[0043] 在某些实施方式中,一种或多种页硅酸盐可以包含其量为至多67重量%、例如34~62重量%(以 SiO_2 含量计算)的硅,其量为22重量%以上、例如为31~33重量%(以 MgO 含量计算)的镁,其量为0~12重量%(以 K_2O 含量计算)的钾,并且其量可大于0~43.4重量%,例如至多20重量%(以 Al_2O_3 含量计算)的铝。

[0044] 在一些实施方式中,一种或多种页硅酸盐在1050℃的烧失量(loss on ignition)值为5~13重量%。

[0045] 在另一实施方式中,一种或多种页硅酸盐可包含用双官能化学添加剂表面处理的纯滑石,以使滑石表面具有与树脂基质的相容性更小。例如,表面可以用硬脂酸或硬脂酸的金属盐进行处理,该硬脂酸的金属盐例如硬脂酸钙、硬脂酸镁或硬脂酸锌,或任何其他适合的硬脂酸金属盐。在其他实施方式中,一种或多种页硅酸盐可以用聚乙二醇、硅烷、和/或硅氧烷进行表面处理。在一些实施方式中,表面处理(例如硬脂酸、聚乙二醇、硅烷或硅氧烷)可以以相对于聚合物组合物重量至多0.11重量%的量存在于聚合物组合物中。在某些实施方式中,一种或多种包含铝的页硅酸盐,可以避免这种表面处理,因为氧化铝具有更大极性,因此与非极性树脂如聚烯烃(例如,聚丙烯或聚乙烯,如线性低密度聚乙烯或线性低密度聚丙烯)具有更小的相容性。

[0046] 本发明的某些实施方式的聚合物泡沫中包含的一种或多种页硅酸盐的颗粒在沉降图中可具有0.5~10 μm 的 d_{50} 。例如,页硅酸盐的 d_{50} 可以是1.0~7.5 μm ,例如1.0~5 μm ,或3.0~4.5 μm 。除非另外提及,根据ISO 13317-3在完全分散的条件下在水性介质中利用“Sedigraph 5100”机器(Micrometrics Instruments Corporation提供,Norcross, Georgia, USA, 本文称为“Micrometrics Sedigraph 5100unit”),通过粒状材料的沉降测定性质。这种机器提供尺寸(在本领域中称为‘当量球径’(e.s.d))小于给定e.s.d值的颗粒的测定结果和累积重量百分比的图。本文给出的平均粒径 d_{50} 是以此方式测定的颗粒e.s.d值,在该值有50重量%的颗粒具有小于该 d_{50} 值的当量球径。

[0047] 此外,本发明的某些实施方式的聚合物泡沫中包含的一种或多种页硅酸盐的表面BET面积可以为1~200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,例如2~100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,或至多50 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,或至多25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,例如约5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,或约10 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,或约20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,或约21 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。如本文所述,表面BET面积是根据DIN ISO 9277测定的比表面积。

[0048] 另外,本发明的某些实施方式的聚合物泡沫中包含的一种或多种页硅酸盐的根据詹宁斯理论的长径比为3~25,5~20,9~15或10~15。长径比的詹宁斯理论(或詹宁斯近似)基于W.Pabst、E.Gregorova和C.Berthold(Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague和Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen, Germany)进行的研究,例如在Pabst W., Berthold C.: Part.Part.Syst.Charact.24(2007), 458所述。

[0049] 聚合物材料

[0050] 通常,聚合物泡沫组合物,例如聚合物类吹塑膜可以由任何合适的聚合物材料形成。合适的聚合物材料包括热塑性塑料、热塑性弹性体、聚烯烃和聚苯乙烯。超过一种聚合物材料的共混物,例如聚丙烯和/或聚乙烯的共混物也可以是合适的。聚合物泡沫可以用物理起泡剂发泡。在某些实施方式中,聚合物泡沫可以不含有化学起泡剂。聚丙烯泡沫膜适合用于食品包装和汽车工业。聚苯乙烯泡沫膜适合用作例如包装制品或隔绝材料。

[0051] 根据本发明的一个实施方式,聚合物可以是聚合物类泡沫组合物的主要成分,即,以大于组合物的50重量%的量存在。在一些实施方式中,聚合物的可以以55%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、95%或99%以上的量(相对于组合物的重量)存在。

[0052] 本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物可以是负载有各种浓度的页硅酸

盐的聚丙烯泡沫,例如聚丙烯均聚物泡沫。本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物还可为由例如低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯等聚乙烯树脂制造的聚乙烯泡沫。

[0053] 聚合物类泡沫组合物

[0054] 在某些实施方式中,聚合物类泡沫组合物包括聚合物类泡沫膜。例如,聚合物类泡沫膜的厚度为1~1000 μm ,例如10~300 μm ,例如约50 μm 或约100 μm 或约150 μm 或约200 μm 。

[0055] 在特定实施方式中,一种或多种页硅酸盐相对于复合(未发泡)材料的总重量可以以至多20重量%,或至多10重量%的量存在,或以至多5重量%,或0.1重量%~5重量%,或0.1重量%~20重量%,或1重量%~10重量%的量存在。

[0056] 本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物在垂直方向(Φ_{VD})和/或宽度方向(Φ_{WD})上的平均泡孔尺寸可为150 μm 以下,或100 μm 以下,或80 μm 以下,或甚至40 μm 以下。在宽度方向上的平均泡孔尺寸 Φ_{WD} 与在垂直方向上的平均泡孔尺寸 Φ_{VD} 的比例 Φ_{WD}/Φ_{VD} 可以是0.7以上,例如0.8以上或甚至0.9以上。

[0057] 本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物具有的泡沫中孔泡浓度(Nf)为 1×10^4 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,例如 5×10^4 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,例如 1×10^5 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,例如 4×10^5 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,例如 1×10^6 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,或甚至 5×10^6 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,或在一些情况下甚至 1×10^7 个泡孔 $\cdot \text{cm}^{-3}$ 以上。本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物可包含 10^6 个以上泡孔/ cm^3 (Nf)。

[0058] 本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物与相应的未发泡基体材料相比的相对密度可以为0.40~0.95,例如为0.55~0.90。

[0059] 在本发明的某些实施方式的聚合物类泡沫组合物中,弹性储存模量与未发泡产品的弹性储存模量相比受到发泡影响。

[0060] 在某些实施方式中,可通过 CO_2 溶解进行发泡,以 CO_2 作为物理起泡剂,通过施加降压在一步中使 CO_2 饱和的聚合物类组合物发泡。在某些实施方式中,可以通过 N_2 、稀有气体或任何其它可以以超临界状态注入聚合物熔体中的气体进行发泡。

[0061] 可以利用“JEOL JSM 5610”扫描电子显微镜(SEM)对利用液氮低温破碎并通过溅射淀积薄金层而导电的样品研究上述各泡沫的孔泡结构。可以利用截取计数法从低放大倍数显微照片直接获得平均泡孔尺寸(Φ)和孔泡密度(Nf) [G.L.A.Sims和C.Khunniteekool, Cell size measurement of polymeric foams, Cellular Polymers, 13, 137 (1994)]。特别是,可根据以下等式确定Nf:

$$[0062] \quad N_f = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \right)$$

[0063] 其中,n是单位面积A(以 cm^2 计)中的泡孔数量, ρ_s 和 ρ_f 分别是实体和泡沫的密度。

[0064] 可以确定两种不同的孔泡尺寸, Φ_{VD} 和 Φ_{WD} ,VD表示垂直方向(在此情况下为压力释放方向上的孔泡尺寸),WD表示宽度方向。

[0065] 在某些实施方式中,由于通过滑石颗粒促进的异质孔泡成核效应,引入滑石可获得具有更低平均泡孔尺寸和更高孔泡密度的聚合物类泡沫膜。另外,在与不含填料的聚丙烯泡沫相比时,聚丙烯-滑石泡沫可展示更具各向同性的孔泡结构(接近至1的长径比)。

[0066] 在特定实施方式中,成核剂可提供更小、更均匀的孔泡尺寸/形状和光滑膜表面性

质的组合。

[0067] 可通过本领域已知的任何方法制备聚合物类泡沫组合物。在某些实施方式中,聚合物泡沫膜可以通过美国专利申请公开第US 2012/0228793号所述的方法制备。

[0068] 实施例

[0069] 本文描述了本发明经填充的聚乙烯泡沫和膜的测试分析结果。如上文所述,通过对包含5重量%页硅酸盐的低密度聚乙烯(LDPE)制剂进行吹塑膜挤出获得100 μ m的膜。该过程以约6kg/h的生产量和约90bar的N₂压力进行。

[0070] 为了测试具有不同Al含量的各种页硅酸盐组合物的性能,进行以下测试。用作成核剂的组合物在表I中列出。

[0071] 表I:实施例中使用的页硅酸盐列表

编号	页硅酸盐
发明例 1	具有 1 重量%Al 的页硅酸盐
发明例 2	具有少于 0.5 重量%Al 的滑石
比较例	具有 20 重量% Al 的页硅酸盐

[0073] 发明例2的页硅酸盐具有 $6.5\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$ 的BET表面积和3.7 μ m的d₅₀中值直径。比较例的含Al页硅酸盐具有5.8 μ m的d₅₀中值直径。

[0074] 发明例1的页硅酸盐是包含约1重量%的铝(以Al₂O₃含量计算)的页硅酸盐。

[0075] 在相同条件下利用以上列出的不同页硅酸盐获得的聚乙烯膜的性质如表II所示。

[0076] 表II:所获得的膜的性质

编号	泡沫孔泡密度 (孔泡 $\times \text{cm}^{-3}$)	密度 ($\text{g} \times \text{cm}^{-3}$)	平均泡沫孔泡直径 (μm)
发明例 1	4.44×10^5	0.45	130.3
发明例 2	4.34×10^5	0.51	125.3
比较例	7.98×10^4	0.51	221.2

[0078] 在与比较例比较时,从发明例1和2可以看出,与采用20重量%含Al的页硅酸盐的情况相比,根据本发明获得的性质得到改善。