

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/259125 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 9/12 (2006.01) *C08L 23/12* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/090896
- (22) 国际申请日: 2020 年 5 月 18 日 (18.05.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910566863.8 2019年6月27日 (27.06.2019) CN
- (71) 申请人: 华东理工大学(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。
- (72) 发明人: 赵玲(ZHAO, Ling); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 陈弋舫(CHEN, Yichong); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 刘涛(LIU, Tao); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237

(CN)。 许志美(XU, Zhimei); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 奚桢浩(XI, Zhenhao); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 宗原(ZONG, Yuan); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 胡冬冬(HU, Dongdong); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海弼兴律师事务所(SHANGHAI BESHINING LAW OFFICE); 中国上海市小木桥路 681 号外经大厦 21 楼, Shanghai 200032 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: POLYPROPYLENE MATERIAL FOAMING METHOD USING SUPERCRITICAL FLUID

(54) 发明名称: 一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法

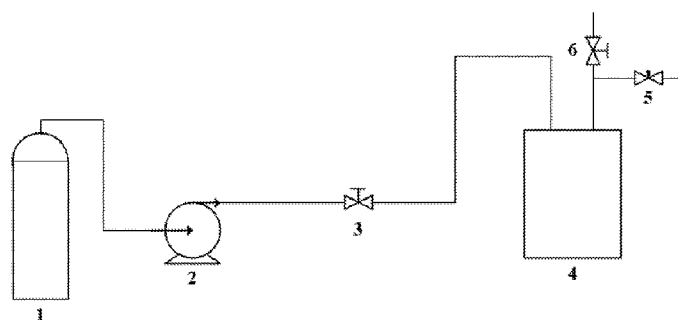


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a polypropylene material foaming method using a supercritical fluid, comprising the following steps: (1) heating a polypropylene material in a mold cavity to a foaming temperature; (2) injecting a supercritical fluid into the mold cavity and maintaining the supercritical state for at least 5 minutes; (3) slowly relieving the pressure of the mold cavity to reduce the pressure in the mold cavity to 0-90% of the original pressure; (4) re-injecting the supercritical fluid into the mold cavity and maintaining the supercritical state for at least 5 minutes; and (5) after repeating steps (3) and (4) at least twice, quickly relieving the pressure of the mold cavity. The polypropylene material foaming method using a supercritical fluid of the present invention shortens the saturation time, improves the production efficiency, widens the range of the foaming temperature, and reduces the defective index.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法, 包括如下步骤: (1)将聚丙烯材料在模腔中升温至发泡温度; (2)向所述模腔中注入超临界流体, 并保持超临界状态至少5min; (3)对所述模腔进行缓慢卸压, 使所述模腔内的压力降至原压力的0-90%; (4)重新向所述模腔中注入超临界流体, 并保持超临界状态至少5min; (5)重复步骤(3)和步骤(4)至少2次后, 对模腔进行快速卸压即可。本发明的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法缩短了饱和时间, 提高了生产效率, 拓宽发泡的温度区间, 降低了产品的废品率。

一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法

本申请要求申请日为 2019/6/27 的中国专利申请 2019105668638 的优先权。本申请引用上述中国专利申请的全文。

技术领域

本发明涉及聚合物发泡领域，特别涉及一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法。

背景技术

聚丙烯发泡材料是由聚丙烯为基体，内部含有大量均匀分布气泡结构的聚合物发泡材料，其具有密度低、比强度高、隔音与隔热性能良好、缓冲性能优异等特点。近年来，聚丙烯发泡材料被广泛应用于包装缓冲、电线电缆、电子电器、交通运输等行业。

超临界流体发泡技术以超临界 CO_2/N_2 为发泡剂的物理发泡技术，相比于传统的物理发泡剂（如烷烃、氟利昂等），其具有来源广泛、环境友好、不易燃烧等优点。近年来，超临界 CO_2 辅助制备聚合物泡沫材料受到广泛关注，越来越多地传统物理发泡剂被超临界 CO_2 所替代。

目前，聚丙烯材料的发泡工艺主要为挤出发泡、注塑发泡、釜压珠粒发泡及模压发泡等。其中，挤出发泡与注塑发泡工艺属熔融态发泡工艺，由于工艺的限制，其都存在一些明显的结构、性能缺点。挤出发泡工艺通过螺杆使聚丙烯与发泡剂充分混合后，直接在模头处卸压，其发泡效果受发泡原材料的熔体强度限制，此外，挤出发泡工艺以烷烃发泡剂为主，生产过程有安全隐患，且发泡产品的泡孔尺寸大、力学性能差。注塑发泡工艺通过螺杆将聚丙烯与发泡剂一同射入发泡模腔，随后开模发泡，受成型方法限制，发泡产品的发泡倍率低，无法满足轻量化的需求。釜压珠粒发泡工艺和模压发泡

工艺属固态发泡工艺，两者都是间歇生产聚丙烯发泡材料的方法，先将聚丙烯材料放入发泡模腔，随后充入 CO_2 进行饱和，最后快速卸压，从而得到发泡产品。有所不同的是，釜压珠粒发泡工艺以聚丙烯珠粒作为发泡原材料，而模压发泡工艺主要以聚丙烯片板材作为发泡原材料。虽然这两种间歇发泡工艺可以生产发泡倍率高、力学性能好的微孔聚丙烯泡沫，但是由于间歇发泡过程的特性，都存在饱和时间长、生产效率低的缺点。此外，固态发泡的发泡区间较窄，温度过高则泡孔容易坍塌，温度过低则晶区尚未消除，泡孔无法生长，因此发泡产品的收率低下，发泡过程的成本也随之提高。

因此需要一种聚丙烯发泡材料的发泡方法，以提高生产效率和拓宽发泡区间。

发明内容

本发明要解决的技术问题是为了克服现有技术中聚丙烯发泡材料发泡生产效率低，发泡区间窄的缺陷，提供一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法。

本发明是通过下述技术方案来解决上述技术问题：

一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，所述方法包括如下步骤：

- (1) 将聚丙烯材料在模腔中升温至发泡温度；
- (2) 向所述模腔中注入超临界流体，并保持超临界状态至少 5min；
- (3) 对所述模腔进行缓慢卸压，使所述模腔内的压力降至原压力的 0-90%，所述缓慢卸压的速率为不超过 2MPa/s；
- (4) 重新向所述模腔中注入超临界流体，并保持超临界状态至少 5min；
- (5) 重复步骤 (3) 和步骤 (4) 至少 2 次后，对模腔进行快速卸压即可，所述快速卸压速率为至少 100MPa/s。

优选地，所述发泡温度为 $(T_m - 20^\circ\text{C}) \sim (T_m^\circ\text{C})$ ，其中 T_m 为所述聚丙烯材料的熔点。设置发泡温度为 $(T_m - 20^\circ\text{C}) \sim (T_m^\circ\text{C})$ 的作用在于使得聚丙烯材料处

于合适的发泡温度，具有适合的熔体强度。如果发泡温度高于熔点，则聚丙烯材料熔体强度过低，无法发泡。如果发泡温度太低，距离熔点超过 20℃，则聚丙烯材料尚未熔化，很难发泡。

所述的超临界流体是指物质处于其临界温度和压力以上而形成的一种特殊状态流体。这种流体兼具气体和液体的性质，如粘度、密度、扩散系数、溶剂化能力等性质随温度和压力变化十分敏感。粘度和扩散系数接近气体，而密度和溶剂化能力接近液体。用作超临界流体的物质可为化学领域常规可作为超临界流体的物质，较佳地为 CO_2 、 N_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_4 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 NH_3 ，更佳地为 CO_2 。

超临界二氧化碳能够扩散进入聚合物基体内，在发泡温度下，采用超临界二氧化碳对聚丙烯材料进行饱和，能够使二氧化碳分子溶解进入聚丙烯材料中。在二氧化碳卸压的时候，聚丙烯内部压力与外部环境压力存在压差，溶解于聚丙烯材料中的二氧化碳处于热力学不稳定状态，发生体积膨胀，形成泡孔。保持一定的饱和压力和饱和时间能够使二氧化碳更充分地溶解进入聚丙烯材料中。

缓慢卸压能够使聚丙烯材料中的二氧化碳体积膨胀，生成小气孔，这些气孔的存在能够存储二氧化碳，在下一次加压饱和时，二氧化碳能更快地扩散进入聚丙烯材料，从而大幅缩短饱和时间。

多次重复加压和卸压的步骤，能够防止聚丙烯材料结晶并且破坏一部分聚丙烯材料已存的晶区，从而拓宽发泡的温度区间，降低了产品的废品率。若不进行多次重复加压和卸压的步骤，则聚丙烯材料能够发泡的温度区间过窄，为熔点下方 13℃至熔点下方 10℃的 3℃温度区间内，并且聚丙烯材料的饱和时间较长，不低于 90 分钟，且发泡倍率也不超过 30 倍。

最后快速卸压的步骤能够使二氧化碳迅速膨胀，形成泡孔，得到最终的聚丙烯发泡材料。若卸压过慢，会使二氧化碳的解析速率过慢，二氧化碳的体积膨胀速率过慢，得到的聚丙烯发泡材料会有明显的泡孔坍塌现象。

优选地，所述聚丙烯材料可为聚烯烃的乙丙共聚物或乙丙丁共聚物。

用于发泡的材料既可为全部的均聚聚丙烯聚合物，也可以为与聚丙烯性质相近的聚烯烃的乙丙共聚物或乙丙丁共聚物。乙丙共聚物或乙丙丁共聚物理化性质与聚丙烯聚合物接近，可以作为发泡原料。

优选地，所述聚丙烯材料可为珠粒或片板材。

优选地，在步骤（1）中，所述加热的速率为 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率既能够达到均匀加热，又不会导致大量结晶，因此最有利于均匀发泡。

优选地，在步骤（2）和步骤（4）中，所述超流体状态的压力为 5~30MPa。

优选地，在步骤（2）和步骤（4）中，所述超流体状态的压力为 15 ± 5 MPa。压力为 15 ± 5 MPa 可以保证一定的饱和扩散速度，还可以使得超临界二氧化碳快速扩散入聚丙烯材料中。

优选地，在步骤（2）和步骤（4）中，保持所述超流体状态的时间为 15-25min。

优选地，在步骤（2）和步骤（4）中，采用球阀作为开关，向所述模腔中注入超临界流体。采用球阀能够允许大通量的超临界二氧化碳通过。

优选地，在步骤（3）中，所述缓慢卸压的速率为 $0.01 \sim 1\text{MPa/s}$ 。

优选地，在步骤（3）中，采用针阀作为开关，进行所述缓慢卸压。采用针阀能够精确控制超临界二氧化碳通量，实现均匀地缓慢卸压。

优选地，在步骤（5）中，采用球阀作为开关，进行所述快速卸压。

优选地，在步骤（5）中，所述快速卸压速率为 $100 \sim 600\text{MPa/s}$ 。

优选地，在步骤（5）中，所述快速卸压的速率为 $400 \pm 10\text{MPa/s}$ 。

优选地，重复步骤（3）和步骤（4）2~5 次，更优选 2~3 次。

优选地，其采用上述的超临界流体发泡方法制得的聚丙烯发泡材料为聚丙烯微孔发泡材料。

优选地，所述聚丙烯发泡材料的泡孔直径均小于 $150\mu\text{m}$ ，泡孔密度大于

$5 \times 10^{10} \text{cells/cm}^3$ 。

在符合本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法的积极进步效果在于：

1、本发明采用变压饱和的操作方式，增强了模腔中的对流作用，强化了发泡模腔内的热/质传递过程，从而减小了发泡产品的不均匀度。制得的聚丙烯发泡材料的泡孔直径均小于 $150\mu\text{m}$ ，泡孔密度大于 $5 \times 10^{10} \text{cells/cm}^3$ 。

2、缓慢卸压过程中产生了许多微小气孔结构，这种结构缩短了二氧化碳的扩散路径，提高了二氧化碳的溶解度，从而缩短了饱和时间，提高了生产效率。

3、周期性地变压饱和操作能够有效地破坏聚丙烯材料的晶区，从而拓宽发泡的温度区间，降低了产品的废品率。

附图说明

图 1 为本发明采用的发泡设备的结构示意图。

图 2 为实施例 1 所得发泡产品的截面电镜图。

图 3 为实施例 2 所得发泡产品的截面电镜图。

图 4 为实施例 3 所得发泡产品的截面电镜图。

图 5 为实施例 4 所得发泡产品的截面电镜图。

图 6 为对比例 1 所得发泡产品的截面电镜图。

图 7 为对比例 2 所得发泡产品的截面电镜图。

图 8 为对比例 3 所得发泡产品的截面电镜图。

图 9 为对比例 4 所得发泡产品的截面电镜图。

图 10 为对比例 5 所得发泡产品的截面电镜图。

附图标记说明：

二氧化碳罐 1

二氧化碳注射泵 2

球阀 3

模腔 4

针阀 5

球阀 6

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

术语解释：

超临界流体：随着环境的温度和压力变化，任何一种物质都存在三种相态-气相，液相，固相，三相成平衡态共存的点叫三相点。液、气两相相界面消失的状态点叫超临界点。超临界流体是指温度和压力均高于其临界点的流体，由于气液两相性质非常相近，以致无法清楚分别。超临界流体，尤其是超临界二氧化碳具有类似气体的扩散性及液体的溶解能力，同时兼具低黏度，低表面张力的特性。

聚丙烯材料：聚丙烯材料为选自均聚聚丙烯、乙烯丙烯共聚物或乙烯丙烯丁烯共聚物中的一种或多种。乙烯丙烯共聚物和乙烯丙烯丁烯共聚物中，丙烯单体的用量均超过 90%，因此上述三种物质可统称为聚丙烯材料。

变压饱和：将聚丙烯材料置于超临界二氧化碳中，使超临界二氧化碳充分溶解于聚丙烯材料中进行饱和，然后改变超临界二氧化碳的压力，一方面使二氧化碳发生对流，另一方面在聚丙烯材料中的二氧化碳形成热力学不稳定状态，从而在聚丙烯材料中形成小气孔。反复进行变压饱和操作能够强化二氧化碳对流作用，并且在聚合物材料中形成小气孔，从而强化热/质传递过程，提高二氧化碳的溶解量，减小发泡产品的不均匀度，同时有效地破坏聚

丙烯材料的晶区，从而拓宽发泡的温度区间，降低了产品的废品率。

发泡区间：指发泡的温度区间，在该温度区间内可以较好地发泡。

下面实施例中，将市售聚丙烯颗粒通过双螺杆挤出机重新熔融挤出，得到发泡所需的聚丙烯原料。实施例 1~4 均采用如图 1 的发泡设备。在图 1 的发泡设备中，二氧化碳罐 1 是市售二氧化碳气体钢瓶。二氧化碳注射泵 2 与二氧化碳罐 1 的出口连接，其作用是接收来自二氧化碳罐 1 的二氧化碳，并加压形成超临界二氧化碳，将超临界二氧化碳注入到模腔 4 中。球阀 3 设置在二氧化碳注射泵 2 与模腔 4 之间，其作用是控制二氧化碳的注入，根据需要开启和关闭二氧化碳的注入。模腔 4 的作用是容纳发泡所需的聚丙烯原料，并实现聚丙烯原料的发泡。针阀 5 连接在模腔 4 的出口，作用是对模腔 4 进行缓慢卸压。球阀 6 也连接在模腔 4 的出口，作用是对模腔 4 进行快速卸压。

实施例 1

将均聚聚丙烯原料 (T_m 为 155°C) 放入模腔 4 中，对模腔 4 进行程序控温加热，加热速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加热至发泡温度 147°C ，保温；打开球阀 3，启动二氧化碳注射泵 2，控制二氧化碳的注入压力为 15MPa ，关闭球阀 3，保压 15min ；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa ，卸压速率为 $0.03\text{MPa}/\text{s}$ ，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa ，关闭球阀 3，保压 15min ；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa ，卸压速率为 $0.03\text{MPa}/\text{s}$ ，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa ，关闭球阀 3，保压 15min ；打开球阀 6，对模腔 4 进行快速卸压，卸压速率为 $400\text{MPa}/\text{s}$ ，得到聚丙烯微孔发泡材料。

实施例 2

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155°C) 放入模腔 4 中，对模腔 4 进行程序控温加热，加热速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加热至发泡温度 147°C ，保温；打开球阀 3，启动二氧化碳注射泵 2，控制二氧化碳的注入压力为 15MPa ，关闭球

阀 3，保压 25min；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa，卸压速率为 0.03MPa/s，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa，关闭球阀 3，保压 25min；打开球阀 6，对模腔 4 进行快速卸压，卸压速率为 400MPa/s，得到聚丙烯微孔发泡材料。

实施例 3

将乙烯丙烯丁烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中，对模腔 4 进行程序控温加热，加热速率为 10℃/min，加热至发泡温度 135℃，保温；打开球阀 3，启动二氧化碳注射泵 2，控制二氧化碳的注入压力为 15MPa，关闭球阀 3，保压 15min；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 0MPa，卸压速率为 0.1MPa/s，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa，关闭球阀 3，保压 15min；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 0MPa，卸压速率为 0.1MPa/s，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa，关闭球阀 3，保压 15min；打开球阀 6，对模腔 4 进行快速卸压，卸压速率为 400MPa/s，得到聚丙烯微孔发泡材料。

实施例 4

将聚丙烯原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中，对模腔 4 进行程序控温加热，加热速率为 10℃/min，加热至发泡温度 135℃，保温；打开球阀 3，启动二氧化碳注射泵 2，控制二氧化碳的注入压力为 15MPa，关闭球阀 3，保压 25min；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa，卸压速率为 0.03MPa/s，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa，关闭球阀 3，保压 25min；打开球阀 6，对模腔 4 进行快速卸压，卸压速率为 400MPa/s，得到聚丙烯微孔发泡材料。

对比例 1

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中，对模腔 4 进行程序控温加热，加热速率为 10℃/min，加热至发泡温度 147℃，保温；打开球

阀 3, 启动二氧化碳注射泵 2, 控制二氧化碳的注入压力为 15MPa, 关闭球阀 3, 保压 90min; 打开球阀 6, 对模腔 4 进行快速卸压, 卸压速率为 400MPa/s, 得到聚丙烯微孔发泡材料。

对比例 2

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中, 对模腔 4 进行程序控温加热, 加热速率为 10℃/min, 加热至发泡温度 142℃, 保温; 打开球阀 3, 启动二氧化碳注射泵 2, 控制二氧化碳的注入压力为 15MPa, 关闭球阀 3, 保压 90min; 打开球阀 6, 对模腔 4 进行快速卸压, 卸压速率为 400MPa/s, 得到聚丙烯微孔发泡材料。

对比例 3

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中, 对模腔 4 进行程序控温加热, 加热速率为 10℃/min, 加热至发泡温度 130℃, 保温; 打开球阀 3, 启动二氧化碳注射泵 2, 控制二氧化碳的注入压力为 15MPa, 关闭球阀 3, 保压 25min; 打开针阀 5, 对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa, 卸压速率为 0.03MPa/s, 关闭针阀 5; 打开球阀 3, 重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa, 关闭球阀 3, 保压 25min; 打开球阀 6, 对模腔 4 进行快速卸压, 卸压速率为 400MPa/s, 得到聚丙烯微孔发泡材料。

对比例 4

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中, 对模腔 4 进行程序控温加热, 加热速率为 10℃/min, 加热至发泡温度 155℃, 保温; 打开球阀 3, 启动二氧化碳注射泵 2, 控制二氧化碳的注入压力为 15MPa, 关闭球阀 3, 保压 90min; 打开球阀 6, 对模腔 4 进行快速卸压, 卸压速率为 400MPa/s, 得到聚丙烯微孔发泡材料。

对比例 5

将乙烯丙烯共聚物原料 (T_m 为 155℃) 放入模腔 4 中, 对模腔 4 进行程序控温加热, 加热速率为 10℃/min, 加热至发泡温度 155℃, 保温; 打开球

阀 3，启动二氧化碳注射泵 2，控制二氧化碳的注入压力为 15MPa，关闭球阀 3，保压 25min；打开针阀 5，对模腔 4 进行缓慢卸压至 10MPa，卸压速率为 0.03MPa/s，关闭针阀 5；打开球阀 3，重新向模腔 4 中注入超临界二氧化碳至 15MPa，关闭球阀 3，保压 25min；打开球阀 6，对模腔 4 进行快速卸压，卸压速率为 400MPa/s，得到聚丙烯微孔发泡材料。

效果实施例

以分钟计，实施例 1 的总时长为 $15+5/0.03/60+15+5/0.03/60+15=50.55\text{min}$ 。实施例 2 的总时长为 $25+5/0.03/60+25=52.78\text{min}$ 。实施例 3 的总时长为 $15+5/0.03/60+15+5/0.03/60+15=50.55\text{min}$ 。实施例 4 的总时长为 $25+5/0.03/60+25=52.78\text{min}$ 。对比例 1 的总时长为 90min。对比例 1 是直接发泡，没有变压饱和情况下发泡效果最好的对比例，与对比例 1 相比，实施例 2 泡孔倍率更高，可达 40 倍。对比例 2 的总时长为 90min。对比例 2 为直接发泡，142℃就已经达到了直接发泡方法的温度下限。低于 142℃，直接发泡方法无法正常发泡。对比例 3 的总时长为 $25+5/0.03/60+25=52.78\text{min}$ 。对比例 3 的发泡温度为 130℃，超出了变压饱和过程的温度下限，几乎未发泡。对比例 4 的总时长为 90min。对比例 4 的发泡温度为 155℃，达到了直接发泡方法的温度上限，几乎未发泡。对比例 5 的总时长为 $25+5/0.03/60+25=52.78\text{min}$ 。对比例 5 的发泡温度为 155℃，其温度上限与直接发泡几乎一致，这是因为发泡温度上限受聚合物熔体强度限制，温度高，熔体强度低，无法支撑泡孔，因此泡孔都是坍塌的。

使用附带密度组件的分析天平，测定实施例 1~4 与对比例 1~5 所得的聚丙烯发泡产品的泡孔密度，并计算发泡倍率。利用液氮对所得发泡产品进行淬断，在截面喷金，使用扫描电子显微镜对泡孔结构进行测定分析。实施例 1~4 与对比例 1~5 所得发泡产品的泡孔密度、发泡倍率、珠粒平均直径和泡孔直径见表 1，图 2~5 分别为实施例 1~4 所得发泡产品的截面电镜图，图 6~10 分别为对比例 1~5 所得发泡产品的截面电镜图。

表 1

实施例/ 对比例	发泡温度	饱和时间 总计 (min)	泡孔密度 cells/cm ³	发泡 倍率	泡孔直径 /μm
实施例 1	147	50.55	4.03×10^7	32	105
实施例 2	147	52.78	2.92×10^6	40	126
实施例 3	135	50	4.12×10^{11}	3.21	3.97
实施例 4	135	52.78	4.06×10^{11}	3.36	4.19
对比例 1	147	90	4.23×10^7	31	97
对比例 2	142	90	-	1.66	-
对比例 3	130	52.78	-	1.86	-
对比例 4	155	90	-	5.55	-
对比例 5	155	52.78	-	5.73	-

从表 1 中可以看出，对比例 2-4 均由于温度超过允许发泡的温度区间而无法发泡。对比例 2 采用了直接发泡的方法，温度在 142℃ 下就已经无法发泡了，而实施例 3 和实施例 4 在 135℃ 下仍然能够正常发泡，所以本发明的发泡方法能够显著的拓宽发泡的温度区间，避免废品产生，提高了产品的良率。对比例 3 采用了本发明的变压饱和方法，但是温度为 130℃，温度太低而无法正常发泡。对比例 4 和对比例 5 均因为发泡温度达到聚丙烯材料的熔点而无法发泡。

实施例 1 和实施例 2 采用了 147℃ 的发泡温度，能够得到较大的发泡倍率，表 1 中显示，发泡倍率可达 32-40 倍。而实施例 3 和实施例 4 采用了 135℃ 的发泡温度，可以得到较多的泡孔数量，从表 1 中可以看出，泡孔密度可以达到 10 的 11 次方的数量级，远远高于对比例 1，也远远高于实施例 1 和实施例 2。从时间上来看，采用变压饱和的发泡方法，总时间均小于 60 分钟，而直接发泡方法，总时间需要 90 分钟，本发明的发泡方法显著缩短

了发泡时间，提高了生产效率。

虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是本领域的技术人员应当理解，这仅是举例说明，本发明的保护范围是由所附权利要求书限定的。本领域的技术人员在不背离本发明的原理和实质的前提下，可以对这些实施方式做出多种变更或修改，但这些变更和修改均落入本发明的保护范围。

权利要求

1. 一种聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

- (1) 将聚丙烯材料在模腔中升温至发泡温度；
- (2) 向所述模腔中注入超临界流体，并保持超临界状态至少 5min；
- (3) 对所述模腔进行缓慢卸压，使所述模腔内的压力降至原压力的 0-90%，所述缓慢卸压的速率为不超过 2MPa/s；
- (4) 重新向所述模腔中注入超临界流体，并保持超临界状态至少 5min；
- (5) 重复步骤 (3) 和步骤 (4) 至少 2 次后，对模腔进行快速卸压即可，所述快速卸压速率为至少 100MPa/s。

2. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，所述发泡温度为 $(T_m-20^{\circ}\text{C}) \sim (T_m^{\circ}\text{C})$ ，其中 T_m 为所述聚丙烯材料的熔点；
和/或，所述超临界流体为超临界二氧化碳。

3. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，所述聚丙烯材料为选自均聚聚丙烯、乙烯丙烯共聚物或乙烯丙烯丁烯共聚物中的一种或多种。

4. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，在步骤 (1) 中，所述加热的速率为 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；
和/或，在步骤 (2) 和步骤 (4) 中，所述超流体状态的压力为 5~30MPa；
和/或，在步骤 (2) 和步骤 (4) 中，保持所述超流体状态的时间为 15-25min。

5. 如权利要求 4 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，在步骤 (2) 和步骤 (4) 中，所述超流体状态的压力为 $15 \pm 5 \text{ MPa}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，重复步骤 (3) 和步骤 (4) 2~5 次。

7. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，在步骤（3）中，采用针阀作为开关，进行所述缓慢卸压；

和/或，在步骤（5）中，采用球阀作为开关，进行所述快速卸压。

8. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，在步骤（3）中，所述缓慢卸压的速率为 $0.01 \sim 1\text{MPa/s}$ ；

和/或，在步骤（5）中，所述快速卸压速率为 $100 \sim 600\text{MPa/s}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，在步骤（2）和步骤（4）中，采用球阀作为开关，向所述模腔中注入超临界流体。

10. 如权利要求 1 至 9 中任意一项所述的聚丙烯材料的超临界流体发泡方法，其特征在于，所述聚丙烯材料为珠粒或片板材。

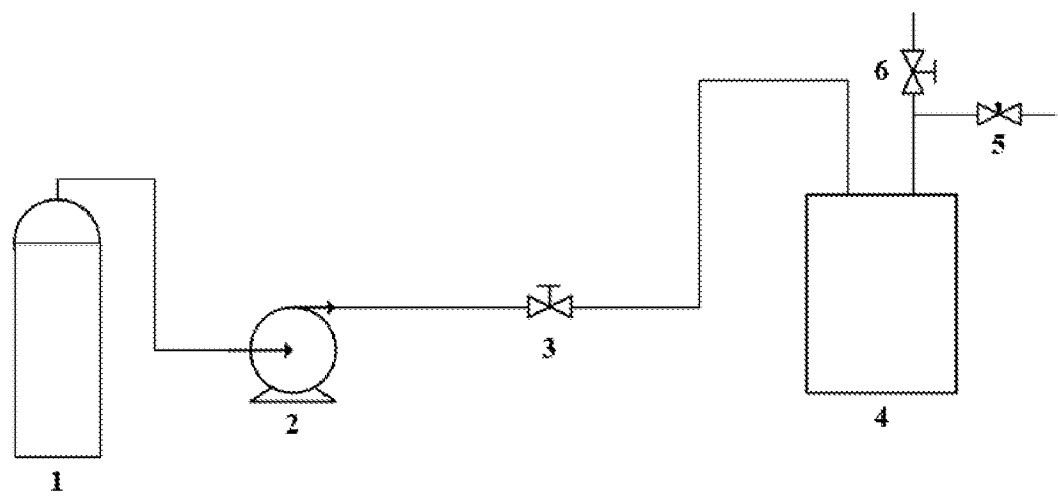


图 1

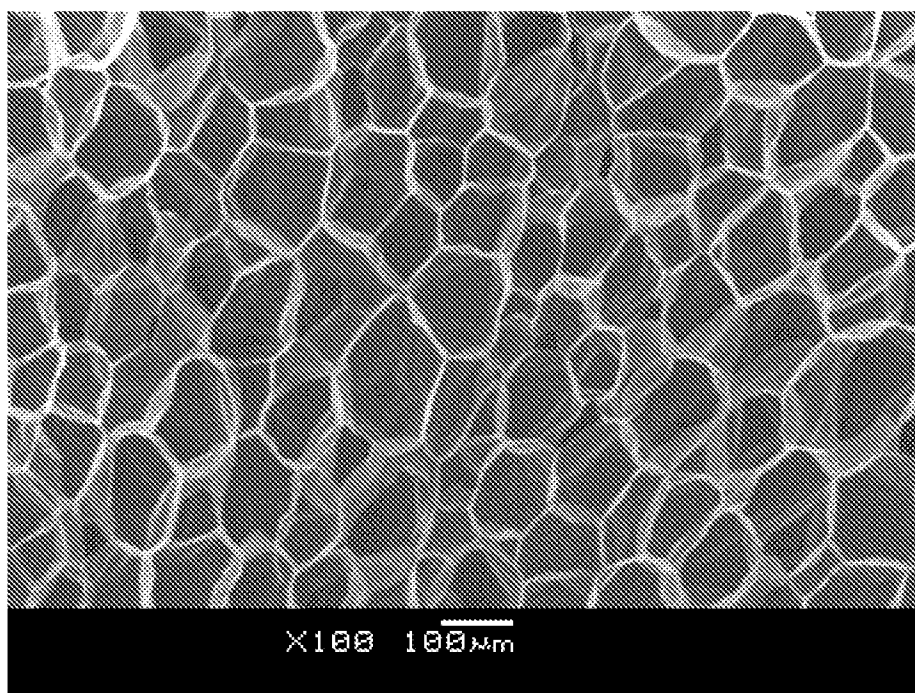


图 2

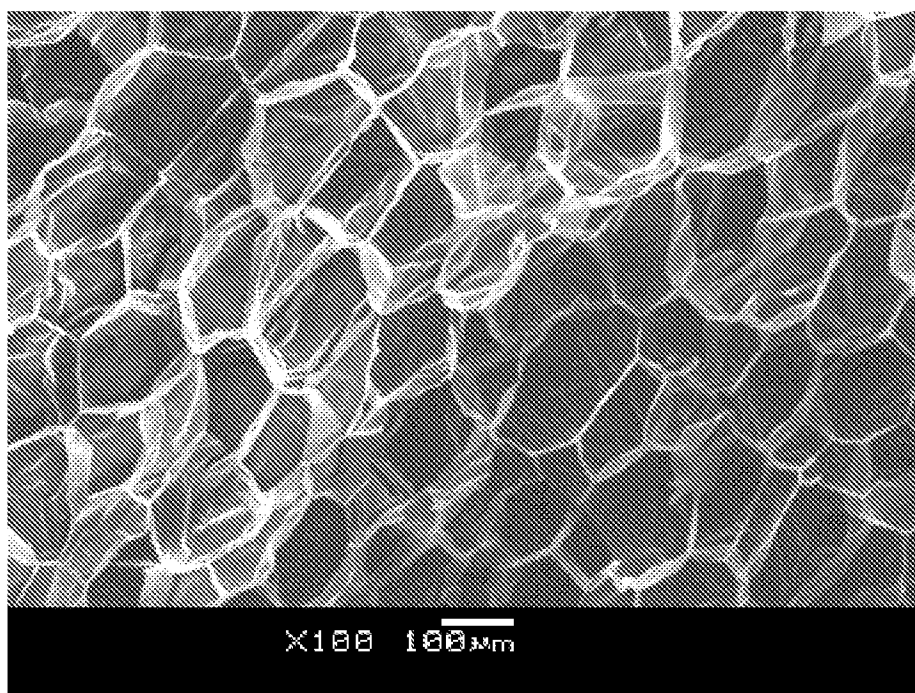


图 3

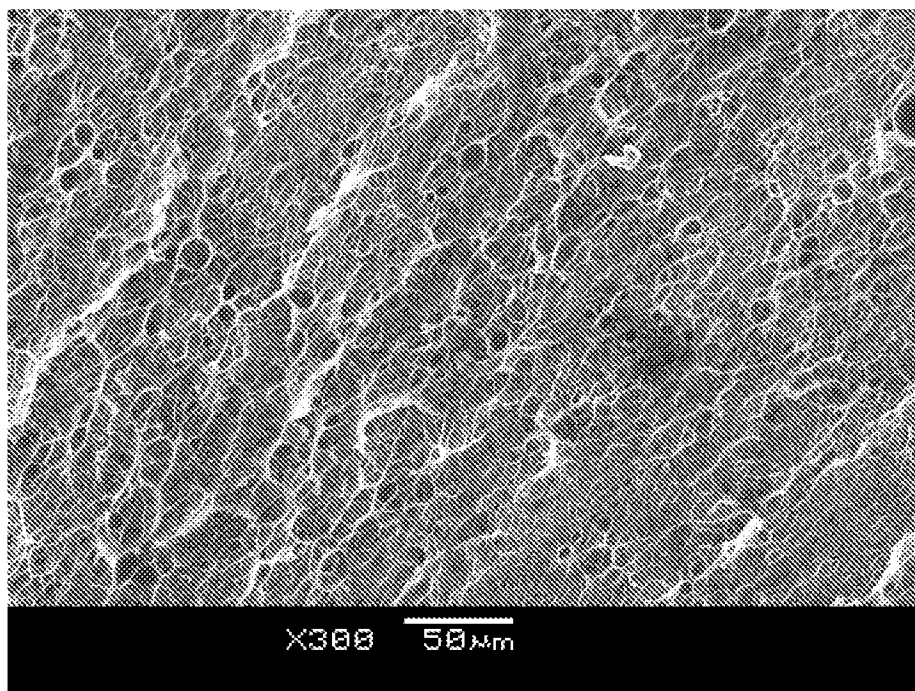


图 4

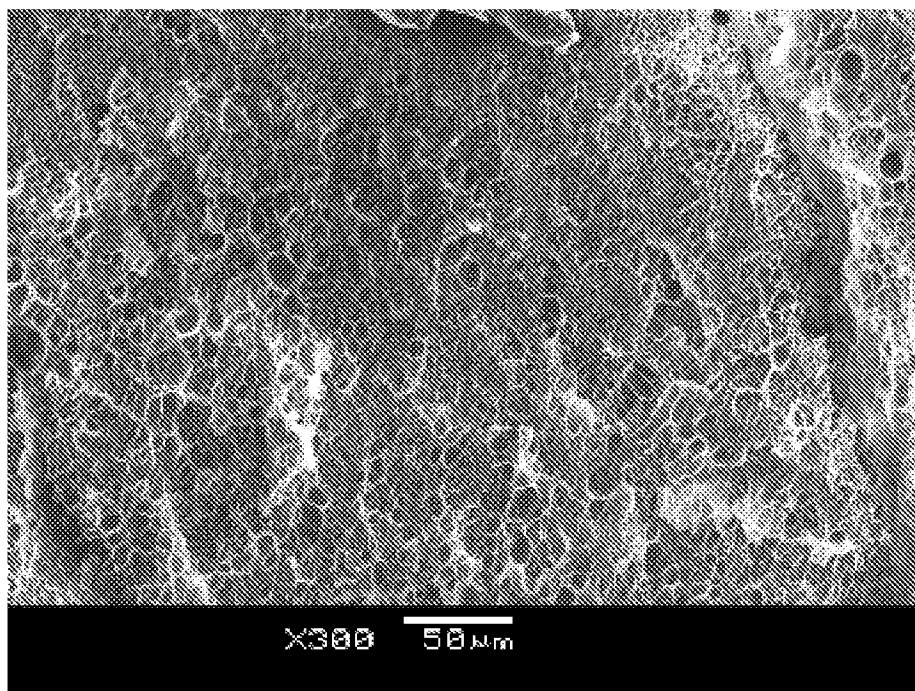


图 5

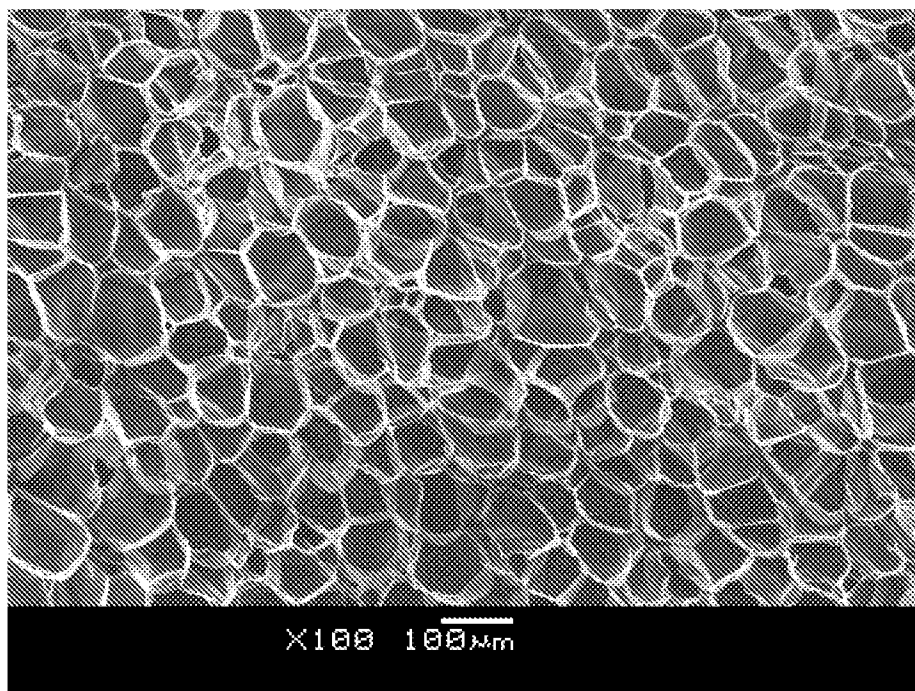


图 6

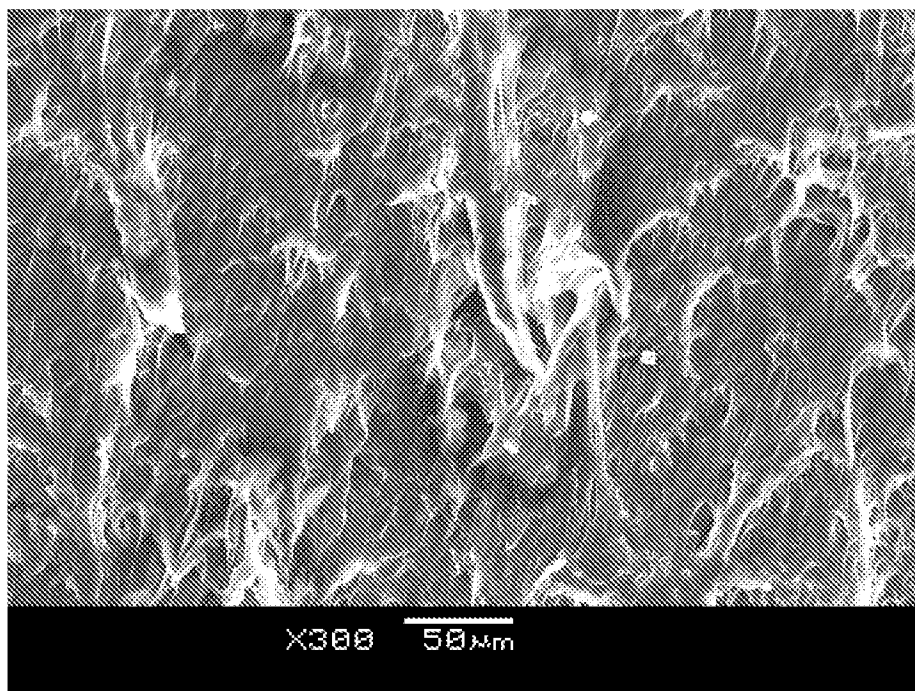


图 7

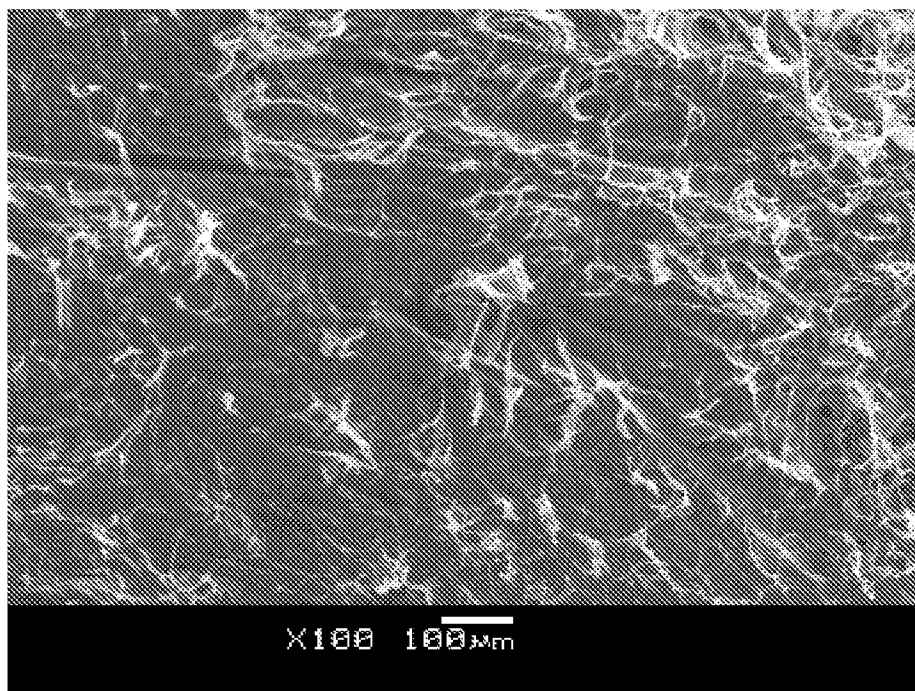


图 8

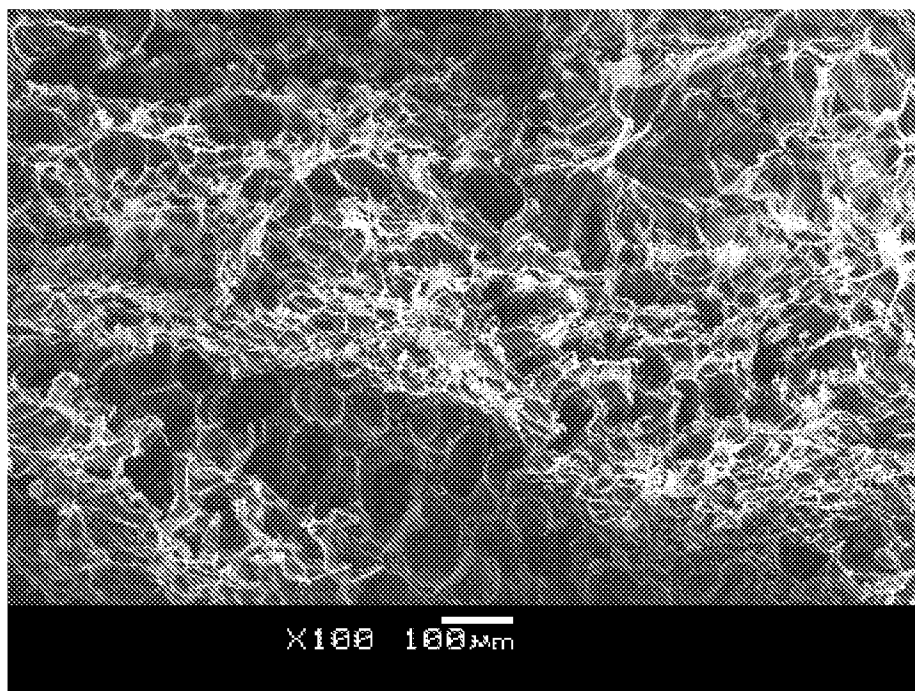


图 9

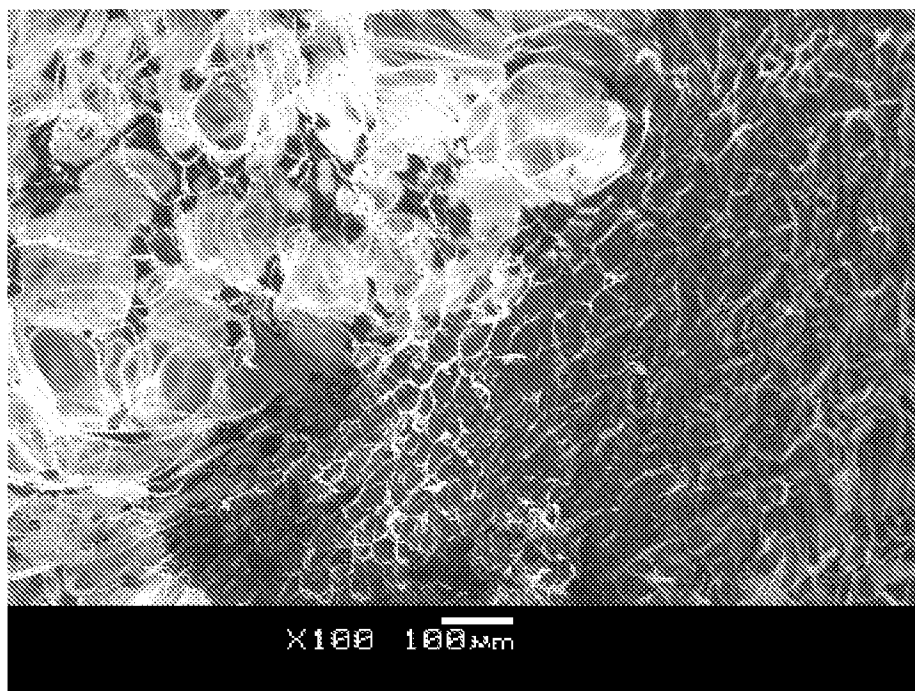


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/12(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNKI; Elsevier: 聚丙烯, 发泡, 超临界, polypropylene, foam, supercritical

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110498945 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 November 2019 (2019-11-26) entire document	1-10
X	CN 102167840 A (JIANG, Xiulei) 31 August 2011 (2011-08-31) embodiment 2	1-10
X	CN 103627076 A (HEILONGJIANG XINDA ENTERPRISE GROUP CO., LTD.) 12 March 2014 (2014-03-12) embodiments 1-13	1-10
X	CN 106519283 A (WUXI MINGSHENG STRONG BLOWER CO., LTD.) 22 March 2017 (2017-03-22) embodiments 1-3	1-10
X	CN 1621437 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 01 June 2005 (2005-06-01) embodiments 1-4	1-10
A	US 4473665 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 25 September 1984 (1984-09-25) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2020

Date of mailing of the international search report

20 July 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/090896

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110498945	A	26 November 2019	None	
CN	102167840	A	31 August 2011	CN 102167840	B 05 September 2012
CN	103627076	A	12 March 2014	None	
CN	106519283	A	22 March 2017	None	
CN	1621437	A	01 June 2005	CN 100363408	C 23 January 2008
US	4473665	A	25 September 1984	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/090896

A. 主题的分类

C08J 9/12 (2006.01) i; C08L 23/12 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C08J; C08L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNKI; Elsevier: 聚丙烯, 发泡, 超临界, polypropylene, foam, supercritical

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110498945 A (华东理工大学) 2019年 11月 26日 (2019 - 11 - 26) 全文	1-10
X	CN 102167840 A (姜修磊) 2011年 8月 31日 (2011 - 08 - 31) 实施例2	1-10
X	CN 103627076 A (黑龙江鑫达企业集团有限公司) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 实施例1-13	1-10
X	CN 106519283 A (无锡市明盛强力风机有限公司) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 实施例1-3	1-10
X	CN 1621437 A (华东理工大学等) 2005年 6月 1日 (2005 - 06 - 01) 实施例1-4	1-10
A	US 4473665 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 1984年 9月 25日 (1984 - 09 - 25) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 7月 13日

国际检索报告邮寄日期

2020年 7月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

皋锋

电话号码 62084462

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/090896

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110498945	A	2019年 11月 26日	无	
CN	102167840	A	2011年 8月 31日	CN 102167840	B 2012年 9月 5日
CN	103627076	A	2014年 3月 12日	无	
CN	106519283	A	2017年 3月 22日	无	
CN	1621437	A	2005年 6月 1日	CN 100363408	C 2008年 1月 23日
US	4473665	A	1984年 9月 25日	无	