

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08J 9/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01804411.5

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187399C

[22] 申请日 2001.1.12 [21] 申请号 01804411.5

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 4 [33] US [31] 60/180,446

[86] 国际申请 PCT/US2001/001206 2001.1.12

[87] 国际公布 WO2001/057120 英 2001.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.1

[71] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 G·C·韦尔什 R·J·萨曼格

M·M·巴洛特

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

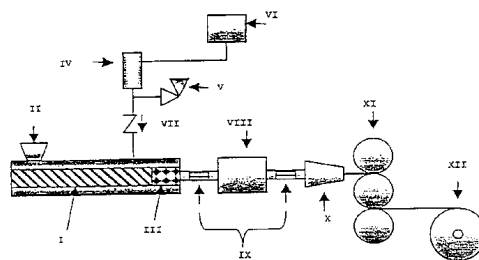
代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种用物理发泡剂制备热成型泡沫压片的方法

[57] 摘要

本发明是一种制造热塑性泡沫压片的方法，其中包括将熔融的单亚乙烯基芳族或烯族聚合物与物理发泡剂接触形成聚合物/发泡剂混合物，并使混合物发泡进入压片压出生产流水线中的一个低压区，在此低压区所述压出型材被拉压成均匀厚度小于 3mm 的热塑性泡沫压片。



1. 一种制造热塑性泡沫压片的方法，包括：
在压片压出生产流水线中将熔融的单亚乙烯基芳族或烯族聚合物与物理发泡剂接触形成聚合物/发泡剂混合物；
5 使混合物发泡进入一个低压区，以形成泡沫压出型材；
并拉压泡沫压出型材以形成具有均匀厚度的泡沫压片。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中使用一种熔融的单亚乙烯基芳族聚合物。
- 10 3. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述熔融的单亚乙烯基芳族聚合物包括乙烯基芳族聚合物。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中使用一种熔融烯族聚合物。
- 15 5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述熔融烯族聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、线形低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯，乙烯—辛烯共聚物，或含有以重量计至少占 70%的作为单体重单元的
被混入最终树脂中的乙烯基芳香族单体的烯属共聚物或共聚体。
- 20 6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述熔融烯属聚合物包括聚丙烯。
7. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述熔融烯属聚合物包括聚乙
25 烯。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述物理发泡剂是二氧化碳、氮气、水或上述化合物的组合物。
- 30 9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述泡沫密度为 400 到 1050g/L。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述泡沫密度为 725 到 890g/L。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述均匀厚度小于 3mm。

5

一种用物理发泡剂制备热成型泡沫压片的方法

5 本发明涉及用诸如二氧化碳、水和/或氮气等物理发泡剂制备泡沫体的方法。

苯乙烯聚合物和烯属聚合物已经被用于食品包装中，例如用于乳品容器中的不发泡热成型压片。此类热成型压片现有的典型制备方法是使用一种传统的压片压出生产流水线，其中聚合物从一个平坦的压片冲模中被挤压到一个三辊抛光组套中，并且或被卷起或直接加入到热成型过程中。但是，由于施加于包装食品加工者的基于包装重量的费用，生态影响驱使着食品包装工业制造出更轻的包装材料。

10 一种减轻热成型压片重量的方法是混合一种发泡剂以制造一种高密度泡沫压片。此类泡沫压片典型的制造工艺是使用传统的压片压出生产流水线和化学发泡剂。但是，化学发泡剂价格昂贵且不能提供一致的或均匀的泡沫，从而导致制成的泡沫压片中的泡沫厚度和密度发生变化。

因此，仍然需要制造高密度泡沫包装材料的方法，特别是可以在传统的不发泡应用如乳品容器中使用的具有均一的厚度和密度的热成型泡沫压片。

20 本发明是一种用于制备热成型泡沫压片的方法，包括将熔融的单亚乙烯基芳族或烯族聚合物与物理发泡剂接触形成聚合物/发泡剂混合物、使混合物发泡进入一个低压区、压出发泡混合物以形成泡沫压片、拉压该压片以形成均匀厚度小于 3mm 的泡沫压片。

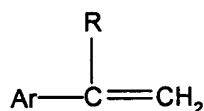
25 本发明还包括根据上述方法制备的热成型泡沫压片，和由此制造的热成型物品。

本发明的方法特别适用于制造高密度泡沫包装材料，特别是可以在传统的不发泡应用如乳品容器中使用的具有均一厚度和密度的热成型泡沫压片。

30 图 1 是本发明所用压片压出生产流水线的一种实施例的图示。将树脂与任选的成核剂（II）加入到具有一个混合头（III）、静态混合器

(IX)、齿轮泵(VIII)和冲模(X)的压出机(I)中,其中物理发泡剂从一个储罐(VI)中通过压出机的注射阀(VII)加入,其中该储罐与一个带有减压装置(V)的正排代泵(IV)相连。泡沫压片被拉压到三辊抛光组套(XI)里并被卷成一卷泡沫压片(XII)。

- 5 在本发明中可用的热塑性聚合物包括聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、线形低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯,烯烃共聚物,例如乙烯-辛烯共聚物;含有以重量计至少 70%的作为单体重复单元被掺入到最终树脂中的乙烯基芳香族单体的聚合物、共聚物和共聚体。乙烯基芳香族单体包括,但是不限于美国专利 4,666,987、4,572,819 和
- 10 4,585,825 中所描述的那些单体。优选的是,这些单体具有分子式:



- 其中, R 是氢或甲基, Ar 是一个含有 1 到 3 个带有或不带有烷基、卤或卤烷基取代的芳香环的芳环结构,其中所有烷基基团含有 1 到 6
- 15 个碳原子,并且卤烷基指的是一个卤素取代烷基基团。优选的是, Ar 是苯基或烷基苯基,其中烷基苯基是指一个烷基取代苯基基团,苯基是最优选的。可用的典型的乙烯基芳香族单体包括:苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯的所有同分异构体特别是对乙烯基甲苯,乙基苯乙烯的所有同分异构体,丙基苯乙烯,乙烯基联苯,乙烯基萘,乙
- 20 烯基蒽及其混合物。乙烯基芳香族单体也可与其他可共聚单体结合。此类单体的例子包括,但是不限于丙烯酸单体,例如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯;马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和马来酞。另外,乙烯基芳香族单体的聚合可以在存在预溶解的高弹体的情况下进行,以制备抗冲改性的或含有
- 25 接枝橡胶的产品,此类实例在美国专利号 3,123,655、3,346,520、3,639,522 和 4,409,369 中有所描述。明确地说,这种聚合物可以是一种高抗冲聚苯乙烯树脂。此外,本发明所述方法能利用任何上面提及的聚合物的掺合物或组合物。

- 用于本发明所述方法的发泡剂包括任何物理发泡剂,包括但是不
- 30 限于二氧化碳(CO₂)、氮气(N₂)、水(H₂O)或它们的组合物。在本

说明书中，这些物理发泡剂应被限定为基本上是 100%的物理发泡剂，不含化学发泡剂，即使该物理发泡剂可能含有微量杂质或微量的其他化合物。优选的发泡剂是 100%的二氧化碳。

物理发泡剂可以是任何形态，优选为气态或液态。尽管在本发明实施中也可以使用二氧化碳气体，但是优选加入熔融聚合物中的是液态二氧化碳。虽然可以采用任何形态，优选加入聚合物的氮为气态，水通常以液态加入。典型的是，在发泡剂是组合物或混合物的情况下，使用分别计量系统，其中多成分流是在浇注一压出工艺的注射点前交汇。但是，发泡剂也能被预先混合，并用单一计量系统注入。

10 添加剂，例如颜料和/或成核剂，也可用于本发明所述的方法中。通常优选添加成核剂，其优选加入量以重量计是聚合物总重量的 0.001 到 10%。更优选成核剂的量是在 0.02 到 2%之间。成核剂通常与聚合物一起加入压出机中。在一个实施例中，成核剂是滑石。

本发明所述方法也可利用复合挤压生产能力来制造多层泡沫压片。如果需要，这些多层压片可含有一层或多层泡沫心层或泡沫表层。在某些应用实例中，期望的是一层或多层泡沫心层或表层与无泡沫心层或表层的组合。例如，在一个实施例中，一种多层复合挤压压片含有带有外部表层的泡沫聚苯乙烯心层，其外部表层含有无泡沫高抗冲聚苯乙烯或聚苯乙烯树脂与高抗冲聚苯乙烯树脂的无泡沫掺合物。复合挤压的方法在本技术领域是公知的。

压片压出在本技术领域是公知的，并在 F. Hensen, Plastic Extrusion Technology, Hanser Publishers, New York, 1988. Chapter 7, pages 203-251 和 Modern Plastic Mid—October 1989 Encyclopedia Issue, Volume 66, Number 11, pages 256-257 中得以描述。

25 本发明所述方法中使用的压片压出方法包括进料和在压片压出机中熔融聚合物，其中熔融物移向一个任选的进料挡板并通过一个冲模在冲模口形成均匀厚度的单层或多层压出型材（压片）。在本发明的方法中所用的冲模中的发泡温度取决于被发泡的聚合物，而且典型的为高于 150℃，优选在 170 到 300℃之间。聚合物/发泡剂混合物被挤压发泡到一个低压区域，优选为大气压下空气中。压出的发泡压片被移至机械装置中拉压该泡沫压出型材，以获得均匀厚度的压片。一台这样

的机械装置包括一个旋转的控制温度三辊抛光组套。在该实施例中，压片的厚度由挤出速度、辊组套间隙、流水线速度和拉伸比决定。辊组套间隙是当使用下组套结构时，三辊抛光组套顶部和中部的辊之间的间隙。拉伸比是冲模出口熔化物的速度与三辊抛光组套的速度之比。

- 5 压片厚度用安装在一个垂直于压片方向移动的机架上的仪器来测量，该机架负载该测量仪器。这样的测量仪器在本领域是公知的。压片脱离测量位置，移过一系列导向辊到任选的切割位置并到卷缠机上或直接进入热成型步骤。

- 10 本发明所述方法的进一步特征在于物理发泡剂在先于压片压出机冲模的位置前加入聚合物熔融物中。优选做法为发泡剂通过一个安装在压片压出生产流水线中的挤压螺杆的减压区域（排气口）处的单向阀来注入。任选地，可在冲模之前装备静态混合器以混合聚合物和发泡剂和成核剂，假如使用了成核剂。起泡正好发生在冲模出口前的低压区域，并且继续到聚合物熔融混合物离开冲模。典型地，压片挤压方法可用来挤压不发泡物料或化学起泡高密度泡沫压片。已经发现，
- 15 靠使用上述的物理发泡剂和压片压出生产流水线，可以获得具有改良厚度和密度均一的高密度泡沫压片。

- 制得的泡沫压片密度典型的是在每立方尺(PCF)为25到65磅(400—1050克/升(g/L))，优选在45到55 PCF (725—890g/L)之间，使用的物理发泡剂占聚合物重量的重量百分比为0.04到1%，优选的重量百分比为0.04到0.5%。值得注意的是，当本发明所述方法中使用水的数量以聚合物重量计算，其重量百分比小于0.2%时，水起到冷却剂的作用而不造成聚合物膨胀。冷却的效果有利于控制泡沫结构的膨胀率。水量的重量百分比大于0.2%时，可观察到聚合物熔融混合物膨胀提高。
- 25 泡沫压片的孔眼大小在各个方向上均小于1毫米，优选小于0.5毫米。泡沫压片厚度优选在0.1毫米到3毫米之间。

- 制得的泡沫压片改善了厚度和密度均匀性。均匀的厚度可以通过比较最终压片的任何部位的厚度和最终压片的平均厚度来确定。比较两个厚度，相差不超过6%。均匀的密度可以通过比较最终压片的任何部位的密度和平均压片密度来确定。比较两个密度，相差不超过4%。
- 30 也就是说，任何在最终压片上测定的厚度不会与平均片材厚度相差超

过 6%，任何在最终压片上测定的密度不会与平均片材密度相差超过 4%。

以下实施例是为了阐明本发明。实施例不是为了限制本发明的范围，并且实施例不应解释为限制了本发明的范围。除非另行指出，数据为重量百分比。

实施例

实施例 1

通用的分子量为 320,000 的聚苯乙烯树脂被添加到在排气口处带有高压活塞泵的压片压出生产流水线中，其中将 100%的二氧化碳（CO₂）作为发泡剂定量加入压出桶中。压出机末端还装备有静态混合器以提高聚合物/发泡剂混合物的混合。同时，将聚苯乙烯树脂和一种抗冲改性聚苯乙烯树脂的 50/50 掺合物在没有发泡剂的情况下加入到另一条压片压出生产流水线中，以制造复合挤压固体表层。聚苯乙烯树脂被发泡，并与未发泡聚苯乙烯/耐冲击性聚苯乙烯（HIPS）掺合物共挤出以形成具有一层发泡心树脂和两层粘附在心树脂层的两面的固体表层的压片。压片被三辊抛光组套拉压。下面给出工艺条件和压片性能：

参数	数值
CO ₂ （重量百分比）	0.1
成核剂（滑石）（ppm）	1000
冲模起泡温度（℃）	200
压片心密度（g/cc）	0.62
总压片密度（g/cc）	0.83
总压片厚度（mm）	1.4
总压片重量减少（%）	20
单个表层厚度（mm）	0.35

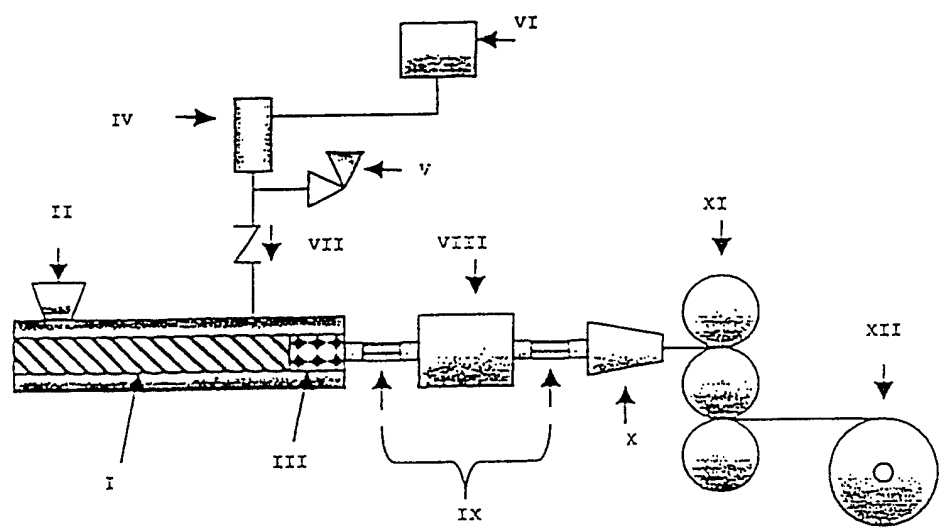


图 1