

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 9/10

B29D 31/502

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95195392.3

[45]授权公告日 2001 年 7 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1068353C

[22]申请日 1995.9.29 [24]颁证日 2001.4.5

[21]申请号 95195392.3

[30]优先权

[32]1994.9.30 [33]US [31]08/315,446

[86]国际申请 PCT/US95/12218 1995.9.29

[87]国际公布 WO96/10600 英 1996.4.11

[85]进入国家阶段日期 1997.3.31

[73]专利权人 丹尼斯·A·克瑞斯

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 丹尼斯·A·克瑞斯

审查员 李茂家

[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 王维玉

权利要求书 5 页 说明书 37 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 可模塑的热塑性聚合物珠粒

[57]摘要

制造可模塑的泡沫珠粒的连续方法,包括:让包含不可交联的或可交联的热塑性聚合物或热塑性聚合物的组合物与交联剂、为获得特定性能的添加剂、发泡剂进行混合来制备未交联的或交联的热塑性聚合物泡沫;将混合物在压力下挤出;交联,当使用时,混合物在压力下;调节混合物的温度以获得所需发泡性能;和然后将混合物在具有较低压力的区中发泡,形成能够模塑的泡沫珠粒。

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

权利要求书

1. 制造泡沫的方法，它包括以下几个步骤：
将热塑性聚合物和发泡剂混合形成熔体；
5 将熔体挤出到压力区中，在该区中的压力足以防止该熔体的明显膨胀，从而形成可发泡的挤出物；
将挤出物的温度调节至适合发泡的温度；和
将挤出物从压力区中释放出来，让挤出物发泡。
- 10 2. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物在挤出机中混合。
3. 权利要求 2 的方法，其中发泡剂以能够有效产生预定泡沫密度的速度注射到聚合物中。
- 15 4. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物是交联的。
5. 权利要求 1 的方法，其中挤出物在压力区中交联。
6. 权利要求 5 的方法，其中挤出物是光致交联的。
- 20 7. 权利要求 5 的方法，其中挤出物是硅烷交联的。
8. 权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：当挤出物挤出时将它切成珠粒。
9. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物包括可交联的、硅烷改性的聚烯烃。
10. 权利要求 9 的方法，进一步包括以下步骤：通过将挤出物暴露于湿气中在挤出物中引发交联。
- 30 11. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物是可交联的。
12. 权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：调节挤出物的温度来引发聚烯烃中的交联。
- 35

13. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物是包括选自聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1 和聚异丁烯的聚合物的聚烯烃树脂。

5 14. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物是聚苯乙烯。

15. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂包括元素气体。

10 16. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂包括选自氮气、氩气、氟气和氦气的气体。

17. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂包括二氧化碳。

15 18. 权利要求 1 的方法，其中物理发泡剂包括热活化的化学发泡剂。

19. 权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：
向熔体中添加至少一种抗静电剂和至少一种阻燃剂。

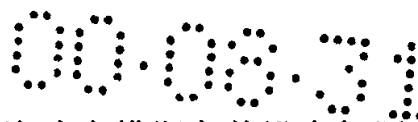
20 20. 权利要求 1 的方法，进一步包括以下步骤：
通过让热塑性聚合物与包括光-化学交联剂的添加剂混合来使挤出物交联。

25 21. 权利要求 1 的方法，其中该热塑性聚合物包括聚苯乙烯和一种或多种聚合物的共混物或共聚物。

22. 权利要求 1 的方法，其中热塑性聚合物包括从以下这些物质中选择的至少两种聚合物的共混物或共聚物：

30 聚苯乙烯；乙烯；丙烯；丁烯-1；异丁烯；中等密度的聚乙烯；低密度聚乙烯；线性低密度聚乙烯；聚丙烯；聚丁烯；具有 2—8 个碳原子的烯烃单体的均聚物和共聚物；以及乙烯和从乙酸乙烯酯、丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸的离聚物盐类中选择的单体的共聚物。

35 23. 权利要求 1 的方法，进一步包括模塑泡沫的步骤。



24. 权利要求 23 的方法，其中泡沫在模塑之前没有加压。

25. 权利要求 23 的方法，其中泡沫包括稳定性控制剂。

5 26. 权利要求 25 的方法，其中稳定性控制剂使得在模塑之前不需要将泡沫加压。

27. 权利要求 23 的方法，进一步包括以下步骤：

10 提供一种保留剂来改进发泡剂在泡沫珠粒中的保留作用，从而在模塑珠粒之前不需要将泡沫珠粒加压。

28. 权利要求 27 的方法，其中保留剂是溶解度增强剂，它与热塑性聚合物共混或共聚合。

15 29. 权利要求 28 的方法，其中溶解度增强剂是天然或合成橡胶。

30. 权利要求 1 的方法，其中挤出物包括：
用来将发泡剂保留在挤出物中的保留剂。

20 31. 权利要求 1 的方法，其中挤出物包括与热塑性聚合物共混或共聚物的溶解度增强剂。

32. 权利要求 1 的方法，其中溶解度增强剂是天然或合成橡胶。

25 33. 根据权利要求 1 制造的泡沫。

34. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中挤出物是交联的。

30 35. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中热塑性聚合物是包括聚合物的聚烯烃树脂，该聚合物选自乙烯、丙烯、丁烯-1 和异丁烯的聚合物。

36. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中热塑性聚合物是包括聚合物的聚烯烃树脂，该聚合物选自：

35 中等密度的聚乙烯，低密度聚乙烯，线性低密度聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，和具有 2 — 8 个碳原子的烯烃单体的均聚物和共聚物。

37. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中热塑性聚合物是密度为 0.910 — 0.940g/cc 的低密度聚乙烯。

5 38. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中该泡沫所具有的密度是在 8 — 640 kg/m³ 范围内。

39. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中该泡沫所具有的密度是在 24 — 40 kg/m³ 范围内。

10 40. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中该泡沫包括与发泡剂一起挤出的硅烷交联的低密度聚乙烯，所述发泡剂选自烃类，卤代烃类，二氧化碳，元素气体和惰性气体，和其中该硅烷交联是通过将挤出物暴露于湿气中来产生的，之后所述泡沫的密度是在 19.2 — 80 kg/m³ 范围内。

15

41. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中该泡沫交联至它们具有足够的热稳定性来进行加热和加压的模塑加工。

20 42. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中挤出物包括至少一种抗静电剂。

43. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中挤出物包括稳定性控制剂。

25 44. 权利要求 1 的泡沫，其中稳定性控制剂包括至少一种选自以下物质组的化合物：

长链脂肪酸与多元醇的偏酯类；高级烷基胺类；脂肪酸酰胺类；和烯属不饱和羧酸共聚物。

30 45. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中该挤出物包括泡孔尺寸控制剂。

46. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中挤出物包括成核剂。

35 47. 根据权利要求 1 制造的泡沫，其中挤出物包括至少一种阻燃剂。

48. 权利要求 44 的泡沫，其中该阻燃剂含有至少 50wt%的溴或氯。

5 49. 权利要求 44 的泡沫，其中该阻燃剂包括选自溴代和氯代有机化合物的化合物。

50. 权利要求 46 的泡沫，其中该阻燃剂进一步包括至少一种铈的氧化物。

10

51. 根据权利要求 21 制造的泡沫。

52. 根据权利要求 29 制造的模塑泡沫。

说明书

可模塑的热塑性聚合物珠粒

5

本发明领域

本发明涉及生产可模塑的发泡热塑性聚合物珠粒,特别是非交联和交联热塑性聚合物如聚苯乙烯及非交联和交联聚烯烃以及任何其它可发泡的交联和非交联聚合物的方法。

10

本发明背景

15

可发泡聚苯乙烯珠粒相对容易生产。在一般方法中,将聚苯乙烯树脂在聚合过程中用发泡剂(通常为戊烷)浸渍,或在聚合后将树脂颗粒用发泡剂浸渍。然后将这些颗粒用蒸汽处理使其部分发泡。

20

可发泡聚苯乙烯珠粒也容易模塑。在一般方法中,将预发泡的珠粒加入模具中并用加压蒸汽处理,使这些预发泡的珠粒在模具中发泡,熔融在一起并与模具的形状一致。这些模塑制品可用作装饰、绝缘和保护性包装。

25

然而,发泡聚苯乙烯模塑制品存在很多缺点。由于聚苯乙烯呈现不良耐溶剂性和在高温下不稳定,因此由聚苯乙烯制备的模塑制品在很多方面不能使用。同时,发泡的聚苯乙烯泡沫一般是脆性的并具有不良减震性能。这些性能限制了它用作易损坏物品如计算机和其它精密仪器的保护性包装物。此外,聚苯乙烯泡沫不能充分承受重复冲击。事实上,模塑制品的减震性能通常在一次冲击后就被严重损害。

30

通过挤出热塑性树脂与发泡剂的热塑化混合物制备热塑性聚合物泡沫的方法是本领域公知的并公开于 US2,740,157、3,067,147、3,413,387、3,413,388、3,413,163、3,413,164、3,808,300、3,954,929、3,966,381、4,640,933、4,663,361 和 4,694,027 及加拿大专利 No.511,854 以及其它与本领域有关的文献中。

35

US 2,450,436 公开了制备微孔热塑性聚合物产品的方法,其中将

固体热塑性树脂如聚苯乙烯和常规发泡剂如氯甲烷、甲醚、丙烯或丁烯在加压和温度低于常规发泡剂的临界温度下保持于密闭容器中直至制得均匀的可流动凝胶。然后，打开出口使凝胶从容器中流出。在可流动的凝胶从加压容器流入低于低压力段中，树脂通过溶解的挥发性物质的挥发和发泡膨胀形成稳定的微孔产品，该产品大部分由各个闭孔薄壁泡孔构成。

US,515,250 描述了一种在树脂挤出和发泡前在加压下形成预定比例的常规发泡剂与热塑性树脂的混合物，通过将此混合物加入其中保持所需温度的加压容器中直至制得均匀的可流动凝胶或溶液的方法。

US3,067,147 公开了通过将气体或挥发性有机液体加入要发泡的热塑性树脂中由热塑性树脂制备微孔物料的方法。将混合物加热至该混合物塑化的温度，同时气体或挥发性液体的蒸汽使软化的树脂形成微孔物料。

US2,387,730 公开了通过在加压下将熔化的聚合物用可溶于其中的气体浸渍生产微孔聚乙烯的方法。将该聚合物通过在维持此温度下部分释放压力发泡，然后将发泡的聚合物冷却。

US3,808,300 公开了用柠檬酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐的混合物作为成核剂，正丁烷-异丁烷混合物作为发泡剂生产闭合微孔烯烃聚合物的方法。

US4,640,933 、 4,633,361 和 4,640,027 公开了用异丁烷和异丁烷、氯氟烃与氟代烃的混合物或至少 70 % 异丁烷与其它烃的混合物作为发泡剂生产可发泡聚烯烃组合物的方法。

制备含抗静电剂或阻燃剂的热塑性塑料泡沫的方法是公知的并公开于 US4,298,710、 4,556,680、 4,626,563、 4,293,656、 4,286,071、 4,337,319 和 4,219,466 中。

US4,298,710 描述了 100 份腈共聚物和加入其中的 0.05 至 10 份表明活性剂作为抗静电剂的抗静电树脂组合物。该腈共聚物包括 7 至 100 % 的通过将特定组成的单体混合物聚合至橡胶骨架聚合物上形成的腈接枝部分和 0 至 93 % 的特定组成的腈无规共聚物，所述橡胶骨架聚

合物主要包括共轭二烯烃和/或丙烯酸酯。

5 US 防卫公开 T953,006 (1976 年 12 月 7 日) 公开了抗静电微孔聚烯烃产品及其制品。该微孔组合物包括抗静电剂, 特别是具有至少一个长脂族烃链的胺或其盐 (特别是季铵盐) 。

10 US4,626,563 公开了含有有效量的芳族硫酰亚胺、单体或聚合卤化有机化合物、 pKa1 至 5 的硫酸盐和形成原纤维的聚四氟乙烯作为添加剂的阻燃碳酸酯聚合物的制备方法和用途, 制得的碳酸酯聚合物不仅是阻燃的, 而且是熔融稳定的 (及在加工或熔融剪切过程中分子量降低很小) 。

15 US 4,293,656 描述了混有含卤阻燃剂和增效剂 2,2-双(4-烯丙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷的聚苯乙烯泡沫, 增效剂的存在量按聚苯乙烯重量计为 0.01 至 1.0 wt % 。

US 4,286,071 和 4,337,319 公开了使用溴化合物和一种增效剂制备可发泡苯乙烯聚合物的方法。

20 US 4,219,071 和 4,337,319 公开了用溴化合物和一种增效剂生产可发泡苯乙烯聚合物阻燃剂。

25 US 4,219,466 公开了通过将含有大量单乙烯基芳族单体的聚合物、基本上由苯乙烯和丁二烯组成的嵌段共聚物、无定形 α -烯烃聚合物、含卤阻燃剂化合物和锑化合物混合生产的具有高耐冲击性、改进的脱模性能和降低可燃性的树脂组合物。

30 US 4,229,554 公开了将抗静电剂和阻燃剂混入热塑性树脂中, 但未提及在热塑性泡沫中使用该组合物的可能性。

35 US 4,556,680 公开了通过在预发泡阶段将抗静电化合物加入珠粒中制备具有抗静电性能的聚苯乙烯可发泡珠粒的方法和该可发泡珠粒的用途。该专利还公开了将阻燃剂与抗静电剂混合制备具有抗静电和阻燃性能的聚苯乙烯可发泡珠粒, 但未提及用该工艺制备聚乙烯泡沫。

尽管前述参考文献表明微孔热塑性聚合物物料的形成是公知的

并且存在很多实际工艺,同时可将抗静电剂和/或阻燃剂加入微孔热塑性物料中,但这些参考文献都未认识或注意到通过用单一挤出方法将抗静电剂和阻燃剂加入非交联或交联热塑性聚合物泡沫珠粒如聚烯烃微孔珠粒中产生的优点。由于以前不可能从厂商那里买到此类非交联或交联聚烯烃泡沫珠粒,因此必要用其它泡沫、薄膜、箔和/或液体或干涂料涂布聚烯烃泡沫珠粒。

在很多最终用途中,需要制备不产生静电荷并且不燃的聚烯烃泡沫。这类泡沫的优点包括在船和飞机上,特别是军用航空器中的光敏电子电路的更安全运输和贮存。

由聚烯烃珠粒模塑的泡沫可克服热塑性泡沫,如聚苯乙烯泡沫的缺点。某些通常可市购的聚烯烃泡沫珠粒包括非交联或交联聚丙烯或聚乙烯。这些材料与聚苯乙烯相比都具有较大的耐溶剂性并且也更耐高温。同时,聚烯烃泡沫与聚苯乙烯泡沫相比更有回弹性和柔韧性,因此在包装易脆物品方面具有更大的用途。聚烯烃泡沫甚至在多次冲击后还保持其大部分缓冲效果。因此有助于用作长途运输的包装物品或可再使用的包装物品。

对于某些热塑性塑料,如聚乙烯、基本上结晶的聚合物,可良好模塑泡沫珠粒的温度范围很窄。若模塑温度太低,则会导致不良熔化,模塑制品将不具有最优的耐剪切性,并且在模塑制品中会存在大的空隙或未熔化的空隙。若模塑温度太高,则聚乙烯变得太容易流动,破坏了泡沫的结构整体性,导致破裂、损坏的模塑制品。

为得到更耐温度的聚乙烯并使模塑温度变宽,将聚乙烯交联。这样可用蒸汽作为热源模塑聚乙烯泡沫,不会造成聚乙烯分解。

目前可用多种方法生产可模塑的交联聚乙烯泡沫珠粒。可将含有化学交联剂如过氧化二枯基的聚乙烯珠粒悬浮于水溶液中并加热至适当温度以引发交联反应。聚乙烯树脂还通过将其颗粒暴露于高能辐射如X-射线或电子束下进行交联。然后将制得的交联树脂颗粒用烃或氯氟烃发泡剂或类似物如丁烷、戊烷、二氯二氟甲烷等浸渍(通过将交联树脂珠粒的含水悬浮液加入发泡剂中进行)。接着将该溶液在高压釜中加热和搅拌使这些珠粒被发泡剂浸渍。这些方法公开于 US 4,399,087 和 4,436,840 中。

由于包括于交联聚乙烯中发泡剂容易散逸, 因此可发泡珠粒丙烯在加压或低于室温下贮存, 否则经常发生预发泡。这些发泡珠粒的膨胀比通常为 10 至 45 比 1。模塑前, 通常将珠粒加压, 加压时将珠粒放在充有加压气体 (通常为空气或氯氟烃/空气混合物) 的容器中。这些方法公开于 (例如) US 4,399,087 和 4,443,393 中。该步骤使泡沫珠粒泡孔内的气体压力升至大气压以上, 由此在模塑过程中达到所需的附加发泡性。必须将珠粒在该步骤后进行模塑, 否则在珠粒泡孔内的额外压力将消失。

在另一方法中, 将低密度聚乙烯树脂和烃或氯氟烃发泡剂进行熔混并挤成束, 接着将该束切割成珠粒。然后将这些珠粒暴露于高能辐射下使其交联并赋予该珠粒易于模塑制品所需的耐热性。由于在模塑前未使珠粒具有附加的膨胀性, 因此这些珠粒需要特殊的模塑设备。

上述交联聚乙烯珠粒的化学生产方法存在的缺点在于用发泡剂浸渍树脂需要相当大且昂贵的高压釜型反应器。同时该方法为间歇法, 其中生产一定量的可模塑交联聚乙烯珠粒。形成珠粒料后, 必须将所有物料立即处理和/或贮存。此外, 必须将珠粒在模塑前进行加压处理以赋予泡沫附加的发泡性。此过程需要一定时间, 原因在于若加压步骤进行得太快, 珠粒就会被破坏或损坏。因此, 为了经济地进行操作, 需要大的压力容器。

通过使用讨论的辐射方法, 可在装有合适的使发泡挤出物造粒的设备的相当低廉的挤出机上制备交联珠粒。然而, 为使泡沫交联, 需要相当昂贵和笨重的辐射源。同时, 由于在很多生产场所一般不适宜进行交联步骤, 因此该方法通常需要在单独的、大的中心生产设施或在少量此类设施中进行交联步骤。此外, 由于高能辐射不容易或很快渗入发泡的塑料结构, 因此交联程度通常在发泡珠粒内比在发泡珠粒外更低, 导致珠粒耐热性不足。

US 3,413,244 公开了生产微孔聚烯烃产品的方法, 其中将未发泡的聚烯烃粒料在模具内发泡, 同时通过含有两个非共轭烯属不饱和双键的化合物单元接枝和交联。

国际申请 PCT/F184/00079 (国际公开 WO 85/01944) 公开了发

泡的硅烷交联聚烯烃泡沫电缆包覆物，该包覆物被描述为相当硬质和刚性的并通过挤出含有聚乙烯、可用水水解的硅烷、缩合催化剂和发泡剂如水的混合物生产。

5 US 4,333,898 公开了生产相当高密度发泡聚乙烯（如聚乙烯）的方法，其中将聚合物与硅烷混合（该硅烷接枝在聚合物上），然后挤出制备电缆包覆物或类似产品。刚好在挤出前将潮湿的惰性气体注射入挤出机中使聚合物发泡并使接枝的硅烷聚合物交联。

10 US 4,456,704 公开了生产交联聚乙烯泡沫的方法，该方法使用聚烯烃树脂、发泡剂和非必要的表面活性剂的混合物。聚烯烃树脂含有可交联的乙烯聚合物，在聚合物上具有甲硅烷基团侧链，所述甲硅烷基团通过与水接触进行交联。将各组分混合，并将其挤入低压段，使制得的挤出物（例如片材形式）在此段发泡。然后将发泡的挤出物与硅烷醇缩合催化剂接触，这样发泡的挤出物通过与水接触进行交联。

15

US 4,606,873 公开了生产聚苯乙烯珠粒的方法，但未提及聚烯烃或聚烯烃在发泡前交联。

20 US 4,870,111 公开了生产包括硅烷交联聚烯烃泡沫的可模塑泡沫珠粒。通过在挤出机中混合包括硅烷改性聚烯烃（如硅烷接枝聚乙烯）和硅烷醇缩合催化剂的组合物生产熔体，然后将发泡剂以有效速率注射入熔体中以在挤出物内产生所需泡沫密度，制备珠粒。接着将发泡聚烯烃挤出并切成泡沫珠粒，并将这些珠粒暴露于湿气中生产硅烷交联的聚烯烃泡沫。

25

前述参考文献未公开、认识或注意到根据本申请公开的方法和设
备生产可模塑、非交联或交联热塑性聚合物泡沫珠粒，如由可交联硅烷
接枝聚烯烃或化学交联聚烯烃生产的那些珠粒的优点。上述参考文献也
30 未公开、认识或注意到其中为增强泡沫珠粒的加工特性和增强由该聚
烯烃泡沫珠粒制备的泡沫和制品的性能将聚烯烃在发泡前进行交联的
方法的优点。这些优点包括提高的熔体强度、较小的泡孔直径、较好的减
震特性和较高的熔点。

35 此外，上述参考文献都未公开生产可模塑非交联或交联泡沫珠粒的方法，其中珠粒包括(1)可发泡的非交联热塑性聚合物；(2)由包括放

人生产熔体的挤出机中的聚烯烃和化学交联剂制备的化学交联聚烯烃；或(3) 硅烷交联聚烯烃泡沫，其制备方法为将包括硅烷改性聚烯烃（如硅烷接枝聚乙烯）和硅烷醇缩合催化剂在挤出机中混合生产熔体；将发泡剂以有效速率注射入熔体中以在挤出物内产生所需的泡沫密度；将熔体挤入足以防止聚烯烃明显发泡的加压气氛中；将熔体切割并由此形成悬浮于输送介质如水中的非发泡珠粒；需要时将这些珠粒送入交联段；将珠粒送入其中珠粒温度被调至发泡所需的或有效的温度段；和将珠粒排入较低压力段，在该段这些珠粒以连续方式发泡形成可模塑的非交联或交联泡沫珠粒。

显然，需要生产发泡热塑性聚合物如聚乙烯或聚丙烯的可模塑珠粒的改进方法，当聚烯烃在其理想挤出温度下和/或已交联时发泡，该方法不需要压力处理或辐射并利用达到的微孔取向和强度。

本发明简述

本发明提供一种生产可模塑的发泡非交联或交联热塑性聚合物泡沫的方法，该方法仅需要用相当简单的低廉设备实施，该方法在于可在任何需要的地点并以任何需要的量生产珠粒。根据本发明方法制备的热塑性聚合物泡沫珠粒和制品（当按照本发明进行混合和生产时）具有由抗静电剂和/或阻燃剂组成的复合结构，并因其性能具有改进的用途。新热塑性聚合物泡沫（包括聚烯烃泡沫珠粒）可按一步操作生产，并且与用涂布方法或通过二次层压由珠粒制备的制品生产的泡沫珠粒相比，生产成本实质上更低。

可将各类抗静电剂和阻燃剂用于生产本发明的热塑性聚合物和聚烯烃泡沫珠粒。同时，可将泡沫珠粒制成多种形状，如片材、棒材、板材或其它形状。这些制品可进一步通过切割、层压或叠层改性。

附图的简要说明

图 1 为常规泡沫挤出机和模头示意图；

图 2 为适合用于本发明方法的挤出机模头的第一个实施方案示意图；

图 3 为适合用于本发明方法的挤出机模头的第二个实施方案示意图；

图 4 为用于实施本发明方法的挤出机装置示意图;

图 5 为适合用于本发明方法的挤出机模头的第二个实施方案示意图。

5

本发明的优选实施方案

这些优点和其它优点可通过将抗静电剂和阻燃剂以连续方式混入热塑性泡沫体中。通过使用下述模塑方法, 泡沫在制备过程中从加热的柔韧状态变为冷却的硬化状态。

10

任何热塑性聚合物可用于本发明中制备可模塑的泡沫珠粒。已被市场接受作为可模塑泡沫珠粒的一类热塑性塑料是聚烯烃。虽然可使用任何可挤出、可发泡的聚烯烃组合物, 但在标准条件下为固体的聚烯烃聚合物是优选的。优选的聚烯烃的例子包括下面讨论的单体的有机加成聚合物或共聚物。其它合适的聚烯烃对于本领域熟练技术人员是显而易见的。

15

根据本发明, 可生产可模塑的非交联或交联聚烯烃泡沫珠粒。聚烯烃优选选自中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和具有 2 至约 8 个碳原子的烯烃单体的共聚物, 最优选的是低密度或线性低密度聚乙烯。

20

可使用乙烯、丙烯、丁烯-1 和异丁烯的合适聚合物。这些单体的共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物等也是合适的。还包括上述聚合物和共聚物的共混物。特别优选的热塑性聚合物是聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物和这些酸共聚物的离聚物盐。在本发明方法中还可使用基本上非交联或交联的、可发泡的任何热塑性聚合物和/或聚合物的共混物。

25

实际上, 根据本发明通过将成核剂与热塑性聚合物如聚苯乙烯、聚烯烃、可交联聚烯烃、或聚烯烃和交联剂共混制备微孔热塑性聚合物体。需要时, 可用化学发泡剂、抗静电剂和/或阻燃剂或其它添加剂增强某些性能。将这些共混物在压力下加工并在约 150 °C 至 230 °C 温度下在耐压的容器中加热。当需要时, 将发泡剂在至少与聚合物熔点一样高的温度时注入容器中形成与共混物的混合物, 直至制得均匀或基本上均匀的可流动凝胶。然后将此混合物挤出并经合适的模孔卸入加压段。将挤

30

35

出物切成珠粒并在使用时交联，将其温度调至发泡所需的和/或合适的范围，然后卸入低压段，在该段发泡后冷却。

5 本发明提供由热塑性聚合物如聚苯乙烯或聚烯烃聚合物制备泡沫珠粒的改进和经济的方法。通常将泡沫珠粒模塑为适用于各种目的的形状如绝缘、漂浮和保护性包装的形状。这些产品具有主要由薄壁、闭孔组成的高度均匀的微孔结构。由这些泡沫制得的产品是柔韧的。可将细粒度固体物质如硅酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁等在聚合物发泡前有利地加入聚合物或凝胶中。这些有助于控制泡孔尺寸的细粒度物
10 质的用量为聚合物重量的 0.01 至 10 %。

本发明涉及可发泡的热塑性聚合物如苯乙烯或烯烃聚合物组合
15 物和其制备方法，本发明特别涉及具有尺寸稳定性并使用选自（但不限于）挥发性有机化合物的发泡剂的热塑性聚合物组合物。

众所周知，热塑性聚合物泡沫可通过如下方法制备：热塑化常
20 规固体热塑性聚合物树脂，将该热塑化树脂与发泡剂在加热加压下混合形成可流动的凝胶，然后将凝胶挤入温度和压力较低的段使发泡剂活化和发泡并使凝胶形成所需的固体泡沫产品。

然而，某些热塑性泡沫，特别是聚烯烃（如聚乙烯）泡沫经常
25 遇到的问题是在泡沫生产后的熟化或固化阶段要防止部分固化泡沫不能接受的收缩程度。在熟化或固化阶段，所用的发泡剂逐渐从泡沫产品的泡孔中扩散出来同时空气逐渐扩散入上述泡孔中。直到最近，人们还认为仅一种挥发性烃发泡剂（即 1,2-二氯四氟乙烷）能够在固化阶段提供足够的尺寸稳定性以有可能在工业上生产烯属聚合物树脂的低密度（例如 16 至 96 kg/m³）泡沫。换言之，人们认为仅二氯四氟乙烷从泡沫孔缓慢扩散出来足以防止泡孔壁破裂，同时空气缓慢扩散入泡孔中。

30 最近，提出将渗透性改进剂或稳定性控制剂加入聚烯烃中试图降低挥发性烃发泡剂从聚烯烃泡沫孔中扩散出来。这些渗透性改进剂的作用是使更多的挥发性烃发泡剂的泡沫尺寸稳定性更好。对于本发明，术语“渗透性改进剂”和“稳定性控制剂”可交换使用并表示加入聚烯烃
35 中用于降低挥发性烃发泡剂从聚烯烃泡沫孔壁中扩散出来的组合物。例如，Watanabe 等人的 US 4,214,054 公开用挥发性烃发泡剂生产的聚烯

烃泡沫。将渗透性改进剂如饱和高级脂肪酸酰胺、饱和高级脂族胺和饱和高级脂肪酸酯在发泡前加入聚烯烃组合物中。

5 US 4,331,779 还公开了具有改进尺寸稳定性的烯属聚合物泡沫，同时公开了用乙烯与不饱和羧酸的共聚物作为稳定控制剂。 US 4,347,329 公开了将脂肪酸酰胺如硬脂酰胺用于聚烯烃泡沫中作为稳定性控制剂。 US 4,394,510 进一步公开了将脂肪酸酰胺稳定剂用于生产具有改进高温尺寸稳定性的聚烯烃泡沫。 US 3,644,230 公开了通过加入少量长链脂肪酸与多醇的部分酯防止聚烯烃泡沫中的后挤出泡孔破裂的方法。 US 3,775,208 公开了通过加入少量长链脂肪酸与多醇的部分酯防止乙烯基共聚物泡沫中的后挤出泡孔破裂的方法。

15 使用这些渗透性改进剂可允许使用更多种类的挥发性发泡剂。可将更低廉的挥发性发泡剂如异丁烷与稳定性控制剂结合使用以阻止收缩。当不用稳定性控制剂仅将异丁烷作为发泡剂用于聚烯烃泡沫中时，泡沫呈现最大的收缩：即定义为 $100(1-r)$ 的 10 至 20%，其中 r = 泡沫在其体积最小的一天的体积与泡沫刚发泡后的体积之比。例如，参见 Watanabe 等人的 US 4,214,054 的表 7 中的实施例 21、24 和 37。

20 因此，本领域需要的是，可用于使烯烃聚合物发泡且在熟化或固化聚合物泡沫过程中呈现具有最小收缩的高度尺寸稳定性的低成本的挥发性发泡剂。

25 根据本发明，包括硅烷改性的交联聚烯烃泡沫的可模塑泡沫珠粒可通过方法 A 生产，所述方法 A 包括步骤：

方法 A：

(a) 在挤出机中混合包括硅烷改性聚烯烃、硅烷醇缩合催化剂和其它所需添加剂的组合物生产熔体；

30 (b) 将发泡剂以有效速率注入熔体中以在挤出物中产生所需的泡沫密度；

(c) 将熔体挤入加压段并将其切割以形成可交联的未发泡的可发泡聚烯烃珠粒（术语“珠粒”是指任何形状的颗粒）；

35 (d) 将可交联的可发泡聚烯烃珠粒暴露于湿气中生产硅烷交联的可发泡聚烯烃珠粒；

(e) 将交联的可发泡聚烯烃珠粒的温度调至合适和有效的发泡温

度；和

(f) 将交联的可发泡聚烯烃泡沫排入低压段使其发泡并形成泡沫珠粒。

5 根据本发明，包括交联聚烯烃泡沫的可模塑泡沫珠粒可通过方法 B 生产，所述方法 B 包括步骤：

方法 B：

10 (a) 在挤出机中混合包括聚烯烃、化学交联剂和其它所需添加剂的组合物生产熔体；

 (b) 将发泡剂以有效速率注入熔体中以在挤出物中产生所需的泡沫密度；

 (c) 将熔体挤入加压段并将其切割以形成可交联的未发泡的可发泡聚烯烃珠粒；

15 (d) 将可交联的可发泡聚烯烃珠粒暴露于足够高的温度下以生产硅烷交联的可发泡聚烯烃珠粒；

 (e) 将交联的可发泡聚烯烃珠粒的温度调至合适和有效的发泡温度；和

20 (f) 将交联的可发泡聚烯烃泡沫排入低压段使其发泡并形成泡沫珠粒。

 根据本发明，包括任何可发泡热塑性聚合物的可模塑泡沫珠粒可通过方法 C 生产，所述方法 C 包括步骤：

25 方法 C：

 (a) 在挤出机中混合包括热塑性聚合物如聚苯乙烯或聚丙烯和其它所需添加剂的组合物生产熔体；

 (b) 将发泡剂以有效速率注入熔体中以在挤出物中产生所需的泡沫密度；

30 (c) 将熔体挤入加压段并将其切割以形成未发泡的可发泡热塑性聚合物珠粒；

 (d) 将可发泡热塑性聚合物珠粒的温度调至合适和有效的发泡温度；和

35 (e) 将可发泡热塑性聚合物珠粒排入低压段使其发泡并形成泡沫珠粒。

根据本发明，可模塑泡沫珠粒还可通过方法 D 生产，所述方法 D 包括步骤：

方法 D：

- 5 (a) 在挤出机中混合包括：
- (1) 硅烷改性聚烯烃和硅烷醇缩合催化剂； 或
 - (2) 聚烯烃和化学交联剂； 或
 - (3) 非交联聚合物； 或
 - (4) 组成(1)至(3)的任何混合物；
- 10 和任何所需添加剂的组合物生产熔体；
- (b) 将发泡剂以有效速率注入熔体中以在挤出物中产生所需的泡沫密度；
- (c) 将熔体抽入流动料道中，其中（若需要）聚合物与料道壁之间可具有润滑剂并将熔体暴露于(1)湿气中形成交联的未发泡的可发泡聚
- 15 烯烃泡沫和/或；(2)足够的温度下生产交联的可发泡聚烯烃和/或(3)调节聚合物温度的料道壁温度下使其更适合发泡；
- (d) 在交联的可发泡聚烯烃流过流动料道时将交联的可发泡聚烯烃的温度调节至合适和有效发泡的温度；
- (e) 将本自然段中上面所列的聚合物组合物经模头排入低压段使其发泡；
- 20 (f) 将发泡的聚合物切割形成泡沫珠粒。

根据本发明，所需形状的发泡组分可通过方法 E 生产，所述方法 E 包括步骤：

25

方法 E：

- (a) 在挤出机中混合包括：
- (1) 硅烷改性聚烯烃和硅烷醇缩合催化剂； 或
 - (2) 聚烯烃和化学交联剂； 或
 - (3) 非交联聚合物； 或
 - (4) 组成(1)至(3)的任何混合物； 和任何所需添加剂的组合物生产
- 30 熔体；
- (b) 将发泡剂以有效速率注入熔体中以在挤出物中产生所需的泡沫密度；
- (c) 将熔体抽入流动料道中，其中（若需要）料道壁可被润滑；
- 35 (d) 将料道壁内的聚合物暴露于(1)湿气中形成交联的未发泡的可

发泡聚烯烃泡沫和/或; (2)足够的温度下生产交联的可发泡聚烯烃和/或
(3)调节聚合物温度的料道壁温度下使其更适合和有效发泡;

(d) 在交联的可发泡聚烯烃流过流动料道时将交联的可发泡聚烯烃的温度调节至合适和有效发泡的温度;

(e) 将可发泡聚合物经模头排出;

(f) 将聚合物切割为珠粒;

(g) 将珠粒分配入模具中, 模具中的压力为:

(1) 足够高以防止聚合物物珠粒明显发泡;

(2) 在大气压以上且足够高以便仅使聚合物珠粒部分发泡为泡沫珠粒;

(3) 在大气压下使珠粒完全发泡;

(h) 当足够量的珠粒或部分发泡的珠粒处于模具中后, 释放压力并用蒸汽或合适的设备加热或不加热使泡沫珠粒熔化在一起形成与模具的形状相似的部件; 和

(i) 在先冷却或不冷却模具中的部件下卸出模塑部件。

用于本发明的发泡剂可选自挥发性烃、卤代烃和压缩的惰性气体。此外, 作为取代将发泡剂注入方法的步骤(b)中, 可将固体发泡剂与步骤(a)中的组合物混合。作为在方法 A 的步骤(a)中使用硅烷改性聚烯烃的另一方式, 此原料可在现场形成, 即通过将有效量的包括至少一种具有含至少一个不饱和基团的硅烷化合物的聚烯烃、游离基引发剂和硅烷醇缩合催化剂的组合物在挤出机中混合的方式使这些组分混合和熔化。

根据本发明进一步提供一种通过将热和压力施于模具上由上述方法制备的可模塑泡沫珠粒模塑固体泡沫制品的方法。

本发明的其它方面和优点本领域熟练技术人员将从下面的详细描述和所附的权利要求中显而易见。

本发明的详细描述

本发明涉及一种用于生产热塑性聚合物泡沫珠粒如聚苯乙烯或聚烯烃泡沫珠粒的方法和设备, 及由这些泡沫珠粒制得的(若需要)具有由抗静电剂和阻燃剂构成的复合结构的制品, 当该制品根据本发明进行组合和生产时, 因其性能具有改进的用途。该新热塑性聚合物泡沫珠粒可在一步操作中生产。它们的成本明显低于通过涂布或二次层压

由这些珠粒制备的制品制得的那些产品。

根据本发明，可模塑的热塑性聚合物泡沫珠粒如发泡的交联聚烯烃泡沫珠粒可用装有合适加热和冷却设备的常规挤出机，通过将发泡剂注入聚合物熔体或加入固体泡沫中生产。

在方法 A 中，聚烯烃树脂的交联在挤出后聚烯烃与湿气接触时进行。使用硅烷改性的聚烯烃树脂，如改性后含有碳键合甲硅烷基团的聚乙烯，将阻止硅烷改性或硅烷接枝的树脂在挤出机中与合适量的硅烷醇缩合催化剂熔融混合。按此方式制备的塑料产品与水接触时将发生交联。

在制备本发明的新珠粒中，通常将硅烷改性聚烯烃树脂、缩合催化剂、用于尺寸控制的成核剂如滑石和任何其它所需的添加剂与树脂在加入挤出机料斗前混合。将这些组分熔化、混合并通过挤出机。在挤出机中所有组分充分混合且完全熔化处，将优选包括挥发性有机化合物或惰性气体或其混合物的发泡剂在压力下注入熔化的聚合物混合物中。将发泡剂和聚合物充分混合并经具有很多小孔的模头板挤出。

在方法 B 中，聚烯烃树脂的化学交联基本上在聚烯烃离开挤出机后达到适合活化交联聚烯烃的化学交联剂的温度时进行。

对于在方法 A 和 B 中生产本发明的新珠粒，通常将热塑性聚合物如聚烯烃树脂、交联剂、用于尺寸控制的滑石或其它成核剂和任何其它所需的添加剂与树脂在加入挤出机料斗前混合。将这些组分熔化、混合并通过挤出机。在挤出机中所有组分充分混合且完全熔化处，将优选包括挥发性有机化合物或惰性气体或其混合物的发泡剂在压力下注入熔化的聚合物混合物中。将发泡剂和聚合物充分混合并经具有很多小孔的模头板挤出。

通过方法 A 或 B 制得的泡沫条当从模头出来进入压力段时被切割形成基本上非发泡的可发泡珠粒。在方法 A 中聚烯烃暴露于湿气时开始交联，或在方法 B 中聚烯烃经充分加热后开始交联。可发泡聚烯烃珠粒充分交联后，将可发泡聚烯烃珠粒的温度调至适合发泡的温度，然后将交联的可发泡珠粒排入低压段，这些珠粒在该段发泡形成交联的发泡珠粒。通常将这些珠粒在发泡后冷却、收集并输送至合适的贮存处如包

装袋或其它合适的容器中保存至需要进行模塑处理时为止。

在方法 C 中，将本发明的热塑性聚合物树脂珠粒与用于尺寸控制的滑石或另一种成核剂和任何其它所需的添加剂混合，与树脂混合在树脂加入挤出机前进行。将这些组分熔化、混合并通过挤出机。在挤出机中所有组分充分混合且完全熔化处，将优选包括挥发性有机化合物或惰性气体或其混合物的发泡剂在压力下注入熔化的聚合物混合物中。将发泡剂和聚合物充分混合并经具有很多小孔的模头板挤出。

通过方法 C 制得的泡沫条当从模头出来进入压力段时被切割形成基本上非发泡的可发泡珠粒。将可发泡聚烯烃珠粒的温度调至适合发泡的温度，然后将可发泡珠粒排入低压段，这些珠粒在该段发泡形成发泡珠粒。通常将这些珠粒在发泡后冷却、收集并输送至合适的贮存处如包装袋或其它合适的容器中保存至需要进行模塑处理时为止。

使用本发明方法生产的泡沫所具有的密度是在 $8\text{-}640\text{ kg/m}^3$ 范围内。优选的密度是在约 $19.2\text{-}80\text{ kg/m}^3$ 范围内，最优选是在约 $24\text{-}40\text{ kg/m}^3$ 的范围内。

用于方法 A 中的优选主要原料之一是硅烷接枝的低密度聚乙烯树脂。生产这些树脂的方法公开于 US 3,645,155、4,117,195 和 4,526,930 中。通常将硅烷接枝到低密度聚乙烯树脂基上。接枝通过在挤出机或另一种配料混炼机如 Brabender 混炼机中熔融混合游离基生成剂如过氧化二枯基和硅烷如乙烯基三甲氧基硅烷实现。当聚合物在有机金属硅烷醇缩合催化剂（即有机锡酯如二月桂酸二丁基锡）存在下暴露于湿气中时侧链甲硅烷基团将在聚合物之间形成交联键。

可将催化剂在第二步与聚乙烯树脂、硅烷和游离基生成剂混合，其中形成最终的湿气可固化产品。还可将催化剂与聚乙烯树脂、硅烷和游离基生成剂在一个挤出或混合步骤中（如在 Swiss Mallefer Company 的 Monsil 方法中）混合。对于两步法（Dow Corning 的 Sioplas（US 3,646,155）方法），可容易地买到硅烷接枝的聚乙烯树脂和催化剂母料（催化剂在聚乙烯树脂中的分散体）。然后将这两种组分按合适的比例混合并按需要加工成湿气可固化产品。硅烷接枝的聚乙烯树脂和催化剂购自 Synergistics Chemicals Ltd. of Mississauga, Ontario, Canada，硅烷

接枝树脂的商品名为 Synecure 1019-A, 催化剂母料的商品名为 Synecure 1000-B. 硅烷接枝树脂和催化剂母料和可以商品名 SI-LINK™ 购自 Union Carbide Chemical and Plastics Company.

5 在另一两步法中, 可水交联的聚乙烯如硅烷乙烯共聚物与催化剂母炼胶混合. 对于硅烷共聚物和催化剂母炼胶, 这类材料分别以商标为 SLPE 和 MCA 360 的 BP 性能聚合物 (BP Performance Polymers) 市售, 据说它们能够提供优于一步硅烷法、过氧化物交联法或硅烷接枝低密度聚乙烯的各种特性.

10 优选地存在于方法 B 的步骤中的主要原料之一是低密度聚乙烯树脂. 一般地, 低密度聚乙烯树脂与产生自由基的交联剂如二枯基过氧化物共混, 然后在挤出机中加工, 低密度聚乙烯树脂原料和交联剂在挤出机中熔融混合.

15 对于方法 C 的步骤, 有优选的两种主要原料为聚丙烯和聚苯乙烯树脂. 适用于本发明的聚丙烯树脂包括 HIMONT's PF-814 和 SD-632, 它们是高熔体强度树脂.

20 最后的树脂/添加剂混合物供入挤出机的进料口. 在挤出机中的树脂混合物塑性成分完全熔解位置处注入发泡剂. 所使用的典型发泡剂为烃、含氯溴烃、氢氯氟碳或氢氟碳, 例如异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、二氯二溴甲烷、二氯四溴乙烷、氯二溴甲烷或其混合物. 发泡剂注入速率应当能够有效地得到所需的泡沫密度, 通常约为全部泡沫输出速率的 5 至 70% (重量), 优选 10 至 40, 最优选全部泡沫输出速率的 10 至 40% (重量). 适宜的发泡温度取决于聚合物的熔点以及所使用的发泡剂的类型和数量, 但当使用乙烯聚合物时, 一般在约 175°至约 340°F 范围内, 优选约 190°至约 240°F. 至少在所使用的聚烯烃树脂中部分熔解的烃和卤代烃对熔体具有增塑作用, 降低所产生的摩擦热. 进
25 进一步地, 由于蒸发潜热, 这些材料在发泡剂蒸发的发泡过程中具有冷却作用. 应当通过使用有效地提供另外冷却效果的与发泡剂流动速率相关的外部冷却方式, 所得发泡温度维持在所需的范围内.

30 在挤出机中, 树脂/添加剂/发泡剂混合物充分混合, 然后在足以防止挤出物发泡的压力下挤出. 挤出机上配有一口模, 该口模具有许多小孔. 可挤出的混合物由这些小孔挤出并通过快速旋转刀片切割, 该刀
35

片将挤出物切割成小的珠粒。如果使用螺旋桨型刀片，口模上的孔被安排成一个圆，这样，在刀片围绕其中轴旋转的同时切割挤出物。挤出物由口模排出的速率可容易地控制，珠粒的尺寸可通过口模上的孔尺寸和旋转刀片的速度确定。

5

当珠粒在口模面上切割时，该珠粒处在足以预防大量泡沫产生的压力下。如果无需交联珠粒，珠粒将直接进入退火区；如果需要交联珠粒，珠粒将被输送到交联区。在方法 A 中，当珠粒在交联区中传输时，它们被悬浮在介质中，该介质优选热水。交联区的尺寸应当保证珠粒达到所需交联度的足够时间。

10

在方法 B 中，当珠粒在交联区中传输时，它们被悬浮在热介质如水或其它适合流体中；在此交联区中，化学交联剂被热活化并交联聚烯烃。再者，交联区的尺寸应当保证珠粒达到所需交联度的足够时间。

15

如果无需交联珠粒，珠粒将直接通过退火区；如果它们需要交联，它们将被交联至所需的交联度，然后输送至退火区。当珠粒流入温度被调至珠粒的最佳泡沫温度的退火区时，珠粒仍保持悬浮在流体介质中。确定最佳泡沫温度的参数包括基础热塑性聚合物/发泡剂搀和物的流变学、交联度（如果应用的话）和最终泡沫密度。在挤出机用于冷却热塑性聚合物的熔体温度的泡沫挤出步骤中，聚合物熔体中通常具有很大的温度差异。之所以存在这种差异，是因为为了从中排除热量，挤出机的外套温度必须低于聚合物熔体的温度。另外，进料螺杆将剪切能传递给聚合物，从而增加了聚合物熔体的温度。因此聚合物熔体中的冷和/或热点区域形成了温度差异。聚合物熔体中的温度差异影响了聚合物的膨胀速率以及膨胀量。在本发明中，由于不将螺杆的剪切热能传递给珠粒，而且均匀地排除热量直至达到所需的温度，所以退火区能够达到非常均匀的熔体温度。珠粒一旦处于所需的泡沫温度，它们就被排放至低压区，在其中膨胀、冷却并流入收集料仓中。然后通过压缩空气或其它方法将珠粒从收集料仓中抽出，然后输送至收集区域中，输送收集区域优选口袋或其它适当的容器。储存膨胀的珠粒直至用于加工。

20

25

30

如果要交联热塑性聚合物泡沫珠粒如聚烯烃泡沫珠粒，该珠粒必须交联至至少使泡沫珠粒在加工过程中保持热稳定的程度。更高比例的交联可用于生产珠粒和具有更稳定结构的模塑物体。一般地，通过 ASTM D-2765 测量的交联百分数或凝胶量必须在约 5% 至约 85% 的范围内，优

35

选约 8%至约 60%。

上述用于生产可模塑的热塑性泡沫珠粒的步骤具有许多优于所采用的其它方法或步骤的特点。与其它方法所需的设备比较，上述方法所使用的设备相对简单。使用的主要设备是配有发泡剂注入系统的挤出机，这种挤出机是热塑性生产技术中所熟知的。用于将泡沫束转变成珠粒的机械是简单的切刀，该切刀可用于非泡沫热塑性聚合物如聚烯烃的口模造粒。在切割珠粒后，珠粒被输送至交联设备中，或者如果不需要交联，它们被直接送入退火管或设备中。交联设备可以是另一台挤出机或管，当珠粒通过所述交联设备传输时，珠粒在其中的压力和交联状态下保持。在交联设备之后，珠粒被送入退火装置或温度调节设备，或在其中通过。退火管或设备可以是另一台挤出机或管，当珠粒通过该管或设备传输时，珠粒被调至所需的温度，此时珠粒在所述退火管或设备中保持在压力下。

无论是使用方法 A 或是方法 B 交联聚烯烃，可交联的聚烯烃均是通过与正常聚烯烃相同的方法挤出。本发明所公开的交联方法无需使用交联高能辐射源，而且与辐射方法相比，由于辐射不易穿透相对厚（3.175-12.7 mm）的泡沫，因此本发明方法能够得到整个泡沫中的更均匀交联。

正如所上文描述，本发明制得的珠粒可以是非交联的或交联的，它们在离开设备进入低温区时膨胀，这就避免了使用大体积高压釜类型的反应器。使用热活化的化学交联或硅烷交联可避免了预处理交联步骤。以这种方式制得的珠粒可不需要用在高压釜发泡剂浸渍方法中的预加工加压步骤。

用于生产这些可模塑的热塑性聚合物如非交联和交联聚烯烃珠粒的全部系统可安装在模塑装置中，并且可根据模塑者的需要确定其尺寸。通过使用本发明公开的设备和方法，模塑者可生产大量满足要求的珠粒。根据需要，交联可在设备中进行，膨胀可发生在珠粒离开设备之时。通过某些方法，用于老化珠粒的储存时间可为零或非常少，而且与存放从现今供应商手中购得的大体积膨胀珠粒所需的空间相比要小。由于在模塑地点具有珠粒生产设备，所以消除了与运送大量低堆积密度珠粒有关的高成本。另外，由于模塑者可生产自己的珠粒，因此可完全控制可模塑珠粒的规格如密度、颜色、添加剂、交联度等等，而且可相对

容易地改变这些规格。

5 在生产本发明的热活化化学交联聚烯烃泡沫或硅烷交联聚烯烃泡沫中可使用硅烷改性聚烯烃，所述聚烯烃选自含 2 至约 8 个碳原子的烯不饱和单体的均聚物和共聚物，所述单体包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯等等。共聚物可包括下文描述的其它相容单体。目前，优选聚乙烯型聚合物，这类聚合物是指下文及实施例中的那些聚合物，但是应当认为是本发明的实例，而不是任何意义上的限制。特别优选聚乙烯，包括中密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯。这类聚乙烯描述在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Ed., Vol. 10. 16, pages 385-420, the Modern Plastics Encyclopedia 1986-87, pages 52-63 和 the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7, page 610 中。

15 在本发明说明书及所附的权利要求书中使用的术语“硅烷改性的聚乙烯树脂”是指：如美国专利 4,160,072 中的描述，在自由基生成剂（radical generator）的存在下，通过化学键合含至少一个不饱和基团的硅烷化合物与聚乙烯型树脂得到的改性聚乙烯树脂。

20 在本发明说明书及所附的权利要求书中使用的术语“聚乙烯树脂”不仅包括乙烯均聚物，而且包括至少含有 50 摩尔百分数（优选至少 70 摩尔百分数）乙烯单元和小比例的可与乙烯共聚的单体的乙烯共聚物，以及包括至少 50%（重量）（优选至少 60%（重量））乙烯均聚物或共聚物与其它可相容的聚合物的共混物。

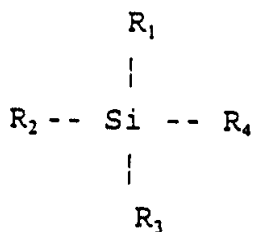
25 可与乙烯和其它烯烃共聚的单体实例包括乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯、丁烯、己烯、丙烯酸及其酯以及甲基丙烯酸及其酯。能够与乙烯均聚物或共聚物共混的其它聚合物可以是与其相容的任何聚合物。可相容聚合物的一些实例包括聚丙烯、聚丁二烯、聚异丙烯、聚氯乙烯、氯代聚乙烯、高密度聚乙烯、聚乙烯基氯、苯乙烯/丁二烯共聚物、乙酸乙烯酯/乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯共聚物、乙烯基氯/乙酸乙烯酯共聚物等等。特别优选聚丙烯、聚丁二烯和苯乙烯/丁二烯共聚物。

30 优越地用于本发明的聚乙烯树脂实例包括低、中和高密度聚乙烯，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，乙烯/丙烯共聚物，乙烯和甲基或乙基丙烯酸的共聚物，聚乙烯和聚丙烯的共混物，聚乙烯和乙烯/乙酸乙烯酯共

聚物的共混物，以及聚乙烯和乙烯/丙烯共聚物的共混物。其中中密度聚乙烯、低密度聚乙烯和乙烯/丙烯共聚物为特别适合。

优选地，聚乙烯树脂的软化点小于 130 °C。进一步地，优选聚乙烯树脂具有熔体指数为 0.2 至 20 分克/分钟，优选 0.3 至 6 分克/分钟，其密度为 0.910 至 0.940g/cc，优选 0.916 至 0.925g/cc。

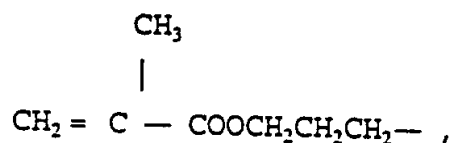
在本发明中，硅烷改性聚烯烃树脂是在自由基生成剂存在下，通过化学键合含至少一个不饱和基团的硅烷化合物与上文描述的聚烯烃树脂制得的。用于本发明的硅烷化合物为含至少一个不饱和基团的有机硅化合物，所述不饱和基团能够与在自由基反应所形成的聚合物链中产生的自由基位置化学键合。这类化合物的几个实例描述在美国专利 4,160,072 中，典型地为下式有机硅化合物：



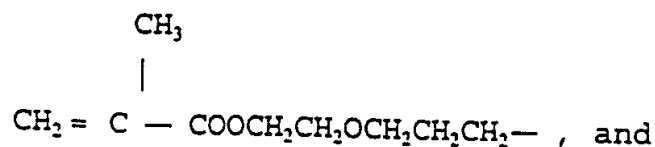
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的一个或两个（优选一个）表示含自由基-可聚合双键的烃基或氢化羧基，其余基团表示能够通过水解裂解的有机残基。

在上式中，含自由基-可聚合双键的烃基实例包括乙烯基、烯丙基、2-甲基烯丙基、丁烯基、环己烯基、环戊二烯基和辛二烯基，含自由基-可聚合双键的氢化羧基包括烯丙氧基和 2-甲基烯丙氧基。其它实例包括：

5



10



15

其中乙烯基为最优选。

能够通过水解裂解的有机残基实例包括烷氧基如甲氧基、乙氧基或丁氧基；酰氧基如甲酰氧基、乙酰氧基或丙酰氧基；肟基如：

20



以及取代的氨基，如烷基氨基或芳基氨基，如甲氨基、乙氨基或苯基氨基。其中烷氧基为特别优选。

25

硅烷化合物优选地含有三个可水解有机基团。适合的硅烷包括：

-(1,2-环氧基乙烷)乙基三甲氧基硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)丙基三甲氧基硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)乙基三乙氧基硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)丙基三乙氧基硅烷；

30

-(1,2-环氧基乙烷)乙基甲基二甲氧基硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)丙基甲基二甲氧基硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)乙基-三-(乙氧基甲氧基)硅烷；

-(1,2-环氧基乙烷)丙基-三-(乙氧基甲氧基)硅烷；

-(1,2-环氧基丙烷)乙基三甲氧基硅烷；以及这些特定化合物的硫和

氮类似物。适合的化合物还包括-(3,4-环氧基环己烷)乙基三甲氧基硅烷等等。

乙烯基三甲氧基硅烷可最方便地用于本发明。

5 硅烷化合物的量不是很严格的，可根据如聚烯烃树脂的类型、所需改性程度和反应条件在很大范围内改变。一般地，该量为每 100 份重量的聚乙烯树脂约 0.1 至约 50 份重量，优选约 0.3 至约 30 份重量，最优选约 0.5 至约 10 份重量。

10 优越地，用于方法 B 的热活化交联反应或方法 A 的聚烯烃树脂与硅烷化合物之间反应中的自由基生成剂包括加热分解并生成自由基的那些自由基生成剂。在化学键合硅烷化合物与聚烯烃树脂时，自由基生成剂用作反应引发剂。在聚烯烃树脂熔体捏合温度时，这些自由基生成剂的半衰期为 6 分钟或更少，优选 3 分钟或更少，最优选 1 分钟或更少。这类自由基生成剂的典型实例包括但不限于：有机过氧化物，如
15 苯甲酰基过氧化物、二氯苯甲酰基过氧化物或月桂酰基过氧化物；有机过氧化物，如过乙酸叔丁酯、过氧基-2-乙基己酸叔丁酯或过氧基异丁酸叔丁酯、过氧基己酸叔丁酯、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3、二-叔丁基过氧化物、2,5-二(过氧基苯甲酸酯)己基-3 或 1,3-二(叔丁基-过氧基异丙基)苯；以及偶氮化合物，如偶氮二异丁腈或偶氮二异丁酸二甲酯。二枯基过氧化物在此最优选。

25 在任何情况下，特定自由基生成剂的选择取决于方法 B 中聚烯烃反应的温度或方法 A 中聚烯烃与硅烷化合物反应的温度。例如，反应在大约 190 °C 至 200 °C 下进行，在此温度下半衰期为大约 15 秒的二枯基过氧化物是适合的；当反应在大约 150 °C 下进行，在此温度下具有优选半衰期的苯甲酰基过氧化物是适合的。自由基生成剂的量没有特别的限制，可根据如所使用的聚烯烃树脂类型或硅烷化合物的量在很宽的范围内改变。尽管所使用的自由基生成剂的量应当足以进行所需的改
30 性程度，但是该量不能使聚烯烃的一般交联成为主要的反应机理。一般地，适合的量为每 100 份重量的聚烯烃树脂 0.01 至 1.5 份重量，优选 0.1 至 1 份重量。

35 硅烷化合物与聚烯烃树脂的键合可通过下文描述的方法简单地进行。

例如，将聚烯烃树脂、自由基生成剂和硅烷化合物送入挤出机，在溶解聚烯烃树脂的同时分解自由基生成剂，从而化学键合硅烷化合物与聚烯烃树脂。所有通常用于在硅烷改性聚烯烃中形成交联的硅烷醇缩合催化剂均可用作本发明中的硅烷醇缩合催化剂。硅烷醇缩合催化剂的实例包括有机金属化合物，如有机锡化合物[例如，酯类如二月桂酸二丁基锡、乙酸亚锡和辛酸亚锡，环烷酸铅，辛酸锌，2-乙基己酸铁，环烷酸钴，钛酸酯类，钛螯合化合物类如钛酸四丁基酯、钛酸四壬基酯或双(乙酰基乙腈)二异丙基钛酸酯]；有机碱类，如乙胺，己胺，二丁基胺或吡啶；酸类如无机酸类(例如盐酸和磷酸)和脂肪酸类(例如硬脂酸、亚油酸和辛酸)及其金属盐类。这些催化剂化合物可单独使用或以混合物形式使用。可使用高级羧酸的锌盐，如含8至20个碳原子的高级脂族或脂环族羧酸的锌盐，优选含8至17个碳原子。这些锌盐的实例包括硬脂酸锌、正辛酸锌、月桂酸锌和环烷酸锌，优选硬脂酸锌。这些高级羧酸锌盐可与少量上述另外的硅烷醇缩合催化剂混合，所述硅烷醇催化剂包括有机锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡。混合物中其它硅烷醇催化剂的量必须是最小，优选限制在不超过混合的硅烷醇催化剂总重量的5%。

硅烷醇缩合催化剂的量可根据与改性聚烯烃树脂键合的硅烷化合物的类型和量改变。一般地，该量至少为每100份重量硅烷改性聚烯烃树脂约0.01份重量，优选0.1至20份重量，最优选0.5至10份重量。

方法B的另一个变量是通过组合聚烯烃树脂、光化学交联剂和催化剂得到的。共混物溶解在挤出机中，与发泡剂混合形成熔融混合物，在压力下挤出并切割成珠粒，通过光交联设备传输生成可发泡聚烯烃珠粒的交联，然后传入设备，将交联的可发泡聚烯烃珠粒的温度调节至适合并有效的发泡温度，最后将交联的可发泡聚烯烃珠粒排放至使其膨胀并形成泡沫珠粒的低压区。

当然，上述聚合物可用作非交联聚合物。为了制得可模塑泡沫珠粒，本发明可使用然后其它能够发泡的非交联或交联的热塑性聚合物，包括非交联的聚烯烃。

用于生产热塑性聚合物泡沫珠粒的方法中的发泡剂通常包括气体成分、化合物或其混合物。可使用的一些发泡剂列于下文。这些所罗

列的发泡剂只是实例，而不意味着用来将本发明仅限制在所述的发泡剂中。

所使用的具有满意结果的成分气体包括氮气、氩气、氦气和氖气。另外，通常的气体有机化合物也可用于膨胀塑性材料。最重要的气体是那些用作制冷剂或用作类似目的的甲烷或乙烷的卤代衍生物，如三氯一氟甲烷(CFC-11)、二氯二氟甲烷(CFC-12)、二氯四氟乙烷(CFC-114)、二氟四氯乙烷(CFC-122)、一氯二氟甲烷(HCFC-22)、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷(HCFC-123)、1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷(HCFC-124)、1,1,2,2,2-五氟乙烷(HCFC-125)、1,2,2,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1-二氯-1-单氟乙烷(HCFC-141b)、1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、乙基氯、甲基溴、甲基氯等等，以及上述两种或多种气体的混合物。

其它可使用的常用气体化合物包括乙炔、氨、丁二烯、丁烷、丁烯、二氧化碳、一氧化二氮、环丙烷、二甲基胺、2,2-二甲基丙烷、乙烷、乙烯、异丁烷、异丁烯、甲烷、一甲胺、丙烷、丙烯和三甲胺等等，以及上述一种或多种发泡剂的混合物。

所有上述材料均包含在这里使用的术语“常用气体膨胀介质”。这一术语是指在塑性挤出机的正常操作条件下存在的温度时，所使用的膨胀介质为气体。而且，当将正常气体膨胀介质或气体引入到挤出机筒中的塑性化合物中时，该术语应当理解为，在挤出机的正常操作温度下，所引入的材料为气体，而当将其引入到挤出机筒之时的温度和压力下，所述材料却为气体或者液体。优选使用在引入到挤出机机筒中之时为液体的发泡剂，因为在常温常体积下泵入液体比在常温常体积下送入气体更容易。

可用作发泡剂的液体实例包括烃，如异戊烷、戊烷、己烷、庚烷或辛烷；不饱和烃，如戊烯、4-甲基戊烯、己烯或石油酯馏分；醚类，如二乙基醚；醇类，如甲醇或乙醇；酮类，如丙酮或甲乙酮；以及卤代烃，如四氯化碳、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷或1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷。

其它可使用的发泡剂包括在升温下分解释放气体的化学发泡剂。这类发泡剂包括偶氮二酰胺、对-甲苯磺酰肼、二硝基五亚甲基、

碳酸氢钠和柠檬酸的混合物、石膏、水合氧化铝类如三水合铝、硼氢化钠等等。

加入发泡剂的量通常为聚合物重量的约 0.05 至约 55%，该发泡剂可以是一种或多种上述发泡剂等或然后其它可适合的化合物的组合，所述发泡剂不仅仅限于所罗列的发泡剂。其它成分如填料、抗氧剂、抗静电剂、阻燃剂、成核剂、润滑剂、发泡助剂、着色和变质抑制剂等等也可存在于聚合物凝胶中。含热塑性聚合物树脂如聚烯烃或其共聚物、发泡剂和添加剂的可发泡组合物是本领域所公知的，这类组合物中有代表性的实例已在先前提及的专利中提出，其内容在此引作参考。

含热塑性聚合物如聚烯烃或其共聚物、发泡剂和添加剂（如稳定性控制剂、抗静电剂、阻燃剂等等）的组合物是本领域所公知的，这类组合物中有代表性的实例已在先前提及的专利中提出，其内容在此引作参考。

为了预防泡沫夹膜，通常在许多聚烯烃泡沫中加入稳定性控制剂。适用于本发明的稳定性控制剂包括美国专利 3,644,230 中描述的长链脂肪酸与多元醇形成的偏酯类，以及如 Watanabe 等人的美国专利 4,214,054 中描述的那些高级烷基胺类、脂肪酸酰胺类和高级脂肪酸的全酯。典型地，这类稳定性控制剂的用量为所使用的烯烃聚合物重量的约 0.1 至约 10%。

通常在挤出之前向聚烯烃树脂中加入抗静电剂并混合，但是这里描述的方法不仅仅限制于此方法。抗静电剂的实例包括但不限于下列：阴离子表面活性剂，如硫酸烷基酯、磺酸烷基酯、苯磺酸烷基酯、磺基琥珀酸酯和脂族醇类和磷酸和磷酸盐的酯类；阳离子表面活性剂，如伯胺盐类、仲胺盐类、叔胺盐类、季铵盐类和吡啶衍生物；以及非离子表面活性剂，如脂族醇类的烯化氧加成物、脂肪酸类的烯化氧加成物、烷基酚类的烯化氧加成物、烷基萘酚类的烯化氧加成物、多元醇类的烯化氧加成物、脂族胺类和脂肪酰胺的烯化氧加成物、聚乙二醇和聚乙二醇和聚丙二醇的嵌段共聚物。非离子-阴离子表面活性剂如由聚氧乙烯烷基醚类与聚氧乙烯烷基醚硫酸酯和聚氧乙烯烷基苯酚醚硫酸酯组成的单酯和二酯也是适合的，同样两性表面活性剂如烷基甜菜碱和咪唑啉衍生物也是适合的。其它适合的抗静电剂可能是本领域技术人员所熟知的。加入一种或多种这些或其它抗静电剂，其加入量为每 100 份聚

烯烃 0.05 至 10 份，优选 0.2 至 3 份。如果抗静电剂以少于此量加入，只能得到很小或没有改进抗静电性能作用的聚烯烃树脂组合物。另一方面，更大量的抗静电剂也是不必要的，这不仅因为对组合物可能具有反作用，而且因为由于抗静电剂渗料会使灰尘或污物粘到成型树脂物品的表面或由于增加的许多抗静电剂的吸湿性，从而导致组合物的机械性能劣化。

通常在挤出之前向热塑性聚合物如聚烯烃树脂中加入阻燃剂并混合，但是这里描述的方法不仅仅限制于此方法。阻燃剂的实例包括含有机溴和氯化化合物（优选至少含有溴或氯重量的 50%）的卤素。适合的化合物为氯化石蜡。优选的溴化合物实例包括：1,2,5,6,9,10-六溴环十二烷，四溴二亚苄基丙酮，五溴苯基烯丙基醚，五溴一氯环己烷，1,1,2,3,4,4-六溴丁烯-2,2,5-双(三溴甲基)-1,2,3-噻重氮，2,4,6-三-(三溴甲基)-1,3,5-三嗪，四溴乙烷，一溴三氯甲烷，1,2,5,6-四溴己烷，六溴苯，五溴苯酚，五溴二苯基醚，磷酸三(二溴丙基)酯，八溴环十六烷，氧化八溴二苯酚，2,4,6-三溴苯酚，十溴二苯基醚，双(三溴苯氧基)乙烷和溴代萘。这些或其它阻燃剂常与三氧化锑或五氧化锑混合使用，从而获得协同效果。

可以由几种方法来模塑这些热塑性聚合物珠粒。将珠粒送入具有至少一个可移动侧壁的模具中，所述侧壁可压缩珠粒，珠粒在其中通过热源如压缩蒸汽进行加热。一旦含珠粒的热塑性聚合物软化至自身能够熔化，模具中可压缩的壁移至一起压缩珠粒，从而使珠粒熔化并变成模具的形状。

使用类似的方法，将珠粒置于与模具相邻的容器中，利用压缩气体（如空气）压缩容器，使珠粒的体积降低。然后将处于此压缩状态的珠粒转入模具中，并压缩至大致相同的压力。密闭含这些压缩聚烯烃珠粒的模具，注入压缩蒸汽，使珠粒加热至聚烯烃将要熔融温度。由模具释放压力，珠粒重新膨胀至平衡体积。当熔融珠粒重新膨胀时，它们熔化至其中含有很小空隙的一部分。

在另一个方法中（熟知为“压碎-充填”法），珠粒用于充填模具，然后通过移动模具的至少一个侧壁使其压缩至模塑空间，以适当的压力注入蒸汽，其注入时间应足以软化并熔化珠粒。可使用约 5 至 60psig 压力范围的蒸汽，维持压力的时间范围为约 1 至 15 秒钟。根据物理和

蒸汽压力的释放，珠粒被模塑至一所需形状的熔融泡沫物体。在这些模塑方法中使用蒸汽促进了泡沫珠粒的熔化。

5 模塑的物体一旦从模具中脱离并冷却，可任意地通过退火（也就是在有效温度下，在加热炉上加热有效的时间，从而稳定模塑物体
的大小和形状）改进其性能。一般地，如果模塑部件已经收缩，部件
将在退火时轻微地膨胀，从而回复部件的适当大小和形状，与此同时，
降低了模塑泡沫的密度。可使用的温度范围为约 37.78°-93.33 °C，优选
10 约 60-82.22 °C。根据所使用的温度和所需的退火量，可采用退火时间
范围为约 2 至约 48 小时，优选约 4 至约 24 小时。

15 本发明用于生产可模塑的热塑性聚合物泡沫珠粒如交联聚烯烃
泡沫珠粒的一个很大的优越性就在于可使用商业上可得到的原材料以
及相对简单且便宜的设备。在这一点上，可在模塑的地点建立一个小的
建立聚烯烃泡沫珠粒装置，这样也就消除了运输大量泡沫珠粒的高
成本。另一优越性在于模塑者可根据当前的需要确定模塑材料的生产
量，从而避免了使用用于存放大量储存货物的更大的存放空间。模塑
者可根据所需的规格生产珠粒，收缩规格可包括交联度、密度、颜色
等等。本方法不仅不需要使用用于生产可模塑聚烯烃的高压釜型压力
20 反应器，而且也不需要赋予珠粒发泡率的预模塑加压步骤。本方法
无需用于交联的高能辐射源。通过在聚烯烃或硅烷交联中使用热活化
交联剂，整个珠粒中的交联度更加均匀，这是因为交联的位置充分分
散于挤出机中的整个聚烯烃；而使用辐射交联只能穿透其表面下很小的
位置，而不是整个泡沫颗粒。使用高能辐射如电子束或 X-射线也需要解
25 决某些安全防护措施，这就给这种交联方法带来了不好的一面。

适用于本发明方法的挤出机可首先通过图 1 得到很好的理解，
图 1 表示一本领域公知的常规泡沫挤出机。该挤出机具有一配有中心
主流通道 14 的机筒 12。挤出机一段具有配有进料口 18 的入口 16，
30 从而将材料引入至主流通道。通常将机筒加热至足以熔化挤出材料的
温度，利用进料螺杆 20，将熔融挤出物送入主流通道。注入口 22 用
于将发泡剂引入到熔融混合物中。

35 机筒的一段有一口模 24，该口模决定了挤出物的形状或形式。
口模附件有一个或多个冷却通道 26，各自具有一个进口和一个出口。
适当流体（优选维持在预定的温度）连续通过冷却通道，从而在挤出前

冷却该熔融混合物。通过进口通道 28，进料螺杆将冷却的熔融混合物送入口模，该混合物以泡沫引出模孔 30。

图 2 和 3 表示适用于本发明方法 A - C 的挤出机口模。这些挤出机口模大部分与图 1 所示的相同。但是，除了中心主流通道 32 之外，图 2 - 3 的挤出机口模进一步提供了次流通道 34，次流通道可聚集任何能够在正常热塑性挤出温度下发泡的二次材料。这类二次材料上文已讨论过，它们可包括能够提高挤出机性能的任何材料。这种材料的一个实例为“气凝胶”，该材料具有优良的绝缘性能。

通过刀片或其它切割装置 38 切割热塑性材料和二次材料，将其密封在封口的焊道（encapsulated bead）36 中。热塑性材料和二次材料汇合的位置可根据所需达到的结果改变。这样，在图 2 中，热塑性材料和二次材料在模孔 40 处汇合，它们在通过切割装置时合并。然而，在图 3 中，热塑性材料和二次材料在主流通道中的互换 42 处汇合，它们在通过切割装置之前合并。

如果使用方法 A，干混接枝聚烯烃和催化剂以及任何其它必要或必需的添加剂，然后送入进料口，它们靠重力进入到主流通道中。如果使用方法 B，干混聚烯烃和化学交联剂以及任何其它必要或必需的添加剂，然后送入进料口。

在挤出机中，通过进料螺杆将共混材料送入主流通道。挤出机配有加热装置，当共混物通过进料螺杆推入主流通道时，共混物就开始熔化。在主流通道的某个位置上，共混物中的塑性成分完全熔化，此处向共混物中注入发泡剂。在送入挤出机之时，连续混合树脂/添加剂/发泡剂混合物，直至该混合物达到其挤出的位置。

图 4 显示了本发明方法 A - C 中使用的挤出和处理设备的总费用。挤出机上装配有一切粒机 44，切粒机配有高压泵 46。高压泵能够向切粒机的切割室提供控制温度的流体如水或油，并使混合物在足以预防挤出物产生泡沫的压力下挤出。

切粒机具有一含许多小孔的口模面。可发泡的混合物通过这些小孔挤出，并通过快速旋转的刀片或其它能够将挤出物切割成小珠粒的切割装置切割。如果使用含一个或多个叶片的圆筒转子，那么口模上的孔

被安排成直线状，它们可通过口模的最近位置切割。如果使用螺旋桨型刀片，所述孔被安排成圆形状，挤出物可在围绕中心轴旋转时被切割。由于泡沫从口模排出的速率不易被控制，因此模板上的孔的尺寸以及旋转刀片的速度确定了珠粒的尺寸。

5

再参见图 4，当珠粒在口模面上切割时，它们维持在足以预防发泡的压力下，直至从设备中排放出来。如果热塑性聚合物珠粒在离开切粒机的切割室之后需要交联时（如方法 A 和 B），所述珠粒首先悬浮在适当的加热介质如水中，并通过交联区 48。交联区的大小应当满足珠粒达到首先交联度的时间。珠粒一旦被交联至所需的交联度，它们在流体介质中穿过至退火或温度调节区 50。参数如热塑性聚合物发泡剂混合物的流变学或其交联后（根据需要）的流变学和最终的密度确定了最佳发泡温度。

10

15

如果不需交联热塑性聚合物珠粒，那么可使用方法 C，珠粒直接送入退火或温度调节区，其中珠粒的温度被调节至最佳发泡温度。

珠粒一旦处于所需的发泡温度，它们将从放料阀 52 排放至低压区，珠粒在此进行膨胀。水分离器或冷却系统被用于冷却或干燥珠粒。然后将珠粒收集在料仓中，通过风动或其它适合的方法取出珠粒，传送并收集，优选收集在口袋或一些其它容器中。储存膨胀的珠粒，直至需用加工。

20

25

图 5 表示用于方法 D 的口模。该口模含有主流通道 54 和次流通道 56、56'。次流通道中具有交联区和退火区，这样，熔融聚合物在此交联并在其离开口模并切割之前调节温度。

塑性流体从挤出机中流出，流入主流通道，然后进一步流入次流通道。在熔融塑性材料进入次流通道之处或附近，通过第一注射口 58、58'，向次流通道中注入润滑流体如水或其它适合的润滑剂。润滑剂在熔融塑性材料与次流通道的表面之间形成了润滑剂膜。当熔融塑性材料在次流通道中流动时，该材料穿过第温度调节区 60，温度是通过热交换流体调节的，所述热交换流体通过第二注射口 62、62' 注入并流过第一口模通道 64、64'。第一温度调节区既可促进熔融塑性材料中的交联，又可增强其发泡能力。

30

35

当熔融塑性材料通过口模穿过第一温度调节区时，该塑性材料进入第二温度调节区 66；第二温度调节区的温度是通过热交换流体调节的，所述热交换流体通过第三注射口 72、72' 注入并流过第二口模通道 74、74'。第二温度调节区的温度调节了熔融塑性材料的温度，从而使其在发泡时更加有效。

熔融塑性材料一旦处于所需的温度时，就从模孔 76、76' 中挤出并进入到低压区（可能是环境压力），该材料在此被刀片 78 切割成小颗粒，膨胀成泡沫珠粒 80。第一和第二温度调节区的长度可根据所需达到的效果而改变，并考虑到如下因素：使用的聚合物类型、聚合物流动速度、所需交联剂的量、次流通道的截面尺寸、必须交换的热量或聚合物的其它因素及其它考虑。

如果聚合物是需要交联的材料（如聚烯烃泡沫），该材料应当交联至至少足以使泡沫珠粒在模塑过程中是热稳定的。为了生产具有更稳定结构的珠粒和模塑物体，可使用高比例的交联剂。一般地，通过 ASTM D-2765 测定的交联剂百分比或凝胶含量应当为约 5 至约 85%，优选约 8%至月 60%。

实施例

下文实施例用于给出本发明内容的特定说明，但是，无论如何也不是有意用于限制本发明的范围。标明的实施例代表了本发明。

在实施例和本申请其它地方使用的命名具有以下意义：

简写	定义
rpm	转数/分钟
dg/min	熔体指数，分克/分钟
g/cc	密度，克/立方厘米
L/D	长径比
psig	磅/平方英寸，表压
g, gm	克
hrs.	小时
min.	分钟

实施例 1

作为适合于实施本发明的材料的特定例子，联合碳化物公司的接枝的可交联聚乙烯树脂 No.DFDA-1596(其熔体指数 1.5dg/min.和密度 0.920gm/cc)与联合碳化物公司的催化剂母料聚乙烯树脂 No.DFDA-1173 NT(其熔体指数为 2.0dg/min.和密度为 0.920gm/cc)和联合碳化物公司的低密度聚乙烯树脂 No.DFDA4140(其熔体指数为 2.0dg/min.和密度 0.920gm/cc)共混，所使用的比例为：40 重量份的 DFDA-1596，3 重量份的 DFDA-1173 NT 和 57 重量份的 DFDA-4140。该树脂共混物进一步与每 100 重量份树脂 1.4 重量份的单和二-甘油酯(由 Witco 公司以商品名 Atmos150 销售的稳定性控制剂)进行共混。将共混物加入到挤出机的料斗中。将包括异丁烷的发泡剂以每 100 重量份树脂共混物 12 重量份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过具有口模的造粒机，该口模的圆孔具有挤出物珠粒直径的所需尺寸。挤出物在模头面由快速旋转的刀片立即切粒。切出的珠粒的尺寸取决于切刀的速度和取决于挤出物从口模中出来的速度。通过改变切刀的速度，能够调节珠粒的尺寸。挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水淤浆运动通过交联区，在该区中水温被升高。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)。珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。在发泡之前泡沫必须交联以增强其发泡性能，因而当在模塑过程中暴露于加压的蒸汽时不会瘪泡。已经找到湿气可固化的硅烷交联的聚乙烯化合物的几个供应商，和这些产物可以通过使用 US3,646,166 中描述的技术来制造。

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 2

下面是适合于实施本发明的材料的另一例子。100 重量份的聚乙

烯树脂(熔体指数 2.0dg/min.和密度为 0.920gm/cc),对于每 100 份树脂, 1.5 份的硬脂酸锌活化剂, 1.0 份的二枯基过氧化物,和 1.4 份的 Atmos 150 的混合物进行预掺混,然后加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(包括异丁烷)以每 100 份聚乙烯大约 12 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C, 并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次,挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀,和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区,在该区中水温被升高。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联,得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区,在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)。珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡,将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm,和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 3

作为适合于实施本发明的材料的另一个例子,100 重量份的实施例 1 中的 DFDA-1596、DFDA-1173 NT 和 DFDA-4140 的共混物与按照树脂重量的 1.4 重量份的 Atmos 150 和 16 重量份的热活化化学发泡剂进行预掺混。将共混物加入到挤出机的料斗中。熔化聚合物和热活化发泡剂彻底混合好,熔化混合物向前通过造粒机,并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次,挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀,和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区,在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联,得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区,在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)。珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡,将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 4

5 作为适合于实施本发明的材料的再一例子，100 重量份的实施例 2 中的聚乙烯树脂与 1.5 份的活化剂，1.0 份的二枯基过氧化物和 16 份的热活化化学发泡剂进行预掺混，将该混合物加入到挤出机的料斗中。熔化聚合物和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

15 交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)。珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

20 所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 5

25 作为适合于实施本发明的材料的又一例子，100 重量份的由 HIMONT 生产的和命名为 SD-632 的聚丙烯树脂与每 100 份树脂 0.02 重量份的滑石进行预掺混。将共混物加入到挤出机料斗中。将发泡剂(包括异丁烷)以每 100 份树脂共混物大约 12 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 200 °C。熔化聚合物和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过具有口模的造粒机，该口模的圆孔具有挤出物珠粒直径的所需尺寸。挤出物在模头面由快速旋转的刀片立即切粒。切出的珠粒的尺寸取决于切刀的速度和取决于挤出物从口模中出来的速度。通过改变切刀的速度，能够调节珠粒的尺寸。挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发

泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。在发泡之前聚丙烯不必交联。

所生产的交联聚丙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 33.6 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 6

作为实施本发明的一个特定例子，实施例 1 中的树脂共混物与每 100 重量份树脂 7 重量份氯化石蜡，3 重量份三氧化铋和 1 重量份乙氧基化胺以及 1.4 重量份 Atmos 150 进行干混，然后将共混物加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(包括异丁烷)以每 100 份聚乙烯大约 12 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物，抗静电剂，阻燃剂和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 7

作为实施本发明的另一例子，实施例 1 中的树脂共混物与每 100 重量份树脂 7 重量份 2,4,6-三溴苯酚，3 重量份三氧化铋和 1 重量份乙氧基化胺以及 1.4 重量份 Atmos 150 进行干混，然后将共混物加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(包括异丁烷)以每 100 份聚乙烯大约 12 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物，抗静电剂，阻燃剂和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在



其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

5 交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

10 所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 8

15 作为实施本发明的另一例子，实施例 1 中的树脂共混物与每 100 重量份树脂 1.4 重量份 Atmos 150 进行混合，然后将共混物加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(它包括由 60 重量份 1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC 142b)和 40 重量份一氯二氟甲烷(HCFC-22)组成的混合物)以每 100 份聚乙烯大约 18 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物，抗静电剂，阻燃剂和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发
20 泡时它们的性能。
25

交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。
30

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm，和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

35 实施例 9

在适合于实施本发明的另一例子中，实施例 1 中的树脂共混物与每

100 重量份树脂 1.4 重量份 Atmos 150 进行混合，然后将共混物加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(它包括由 8mol%丙烷， 26mol%正丁烷和 66mol%异丁烷组成的混合物)以每 100 份聚乙烯大约 12 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物，抗静电剂，阻燃剂和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm 和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

实施例 10

在适合于实施本发明的材料的再一例子中，实施例 1 中的树脂共混物与每 100 重量份树脂 1.4 重量份 Atmos 150 进行混合，然后将共混物加入到挤出机的料斗中。将发泡剂(它包括 1,1-二氟乙烷(HFC-152a))以每 100 份聚乙烯大约 18 份的浓度通过发泡剂注孔进给挤出机。刚好在发泡剂入口之前的挤出机区中的温度保持在约 150 °C。熔化聚合物，抗静电剂，阻燃剂和发泡剂彻底混合好，熔化混合物向前通过造粒机，并与实施例 1 中一样在模头面立即切粒。再次，挤出物珠粒保持在足够的压力下以防止珠粒因溶解或包含在其中的发泡剂所引起的明显膨胀，和珠粒悬浮在水中形成淤浆。珠粒/水 淤浆运动通过交联区，在该区中水被加热。在珠粒达到交联区的尾部时它们已发生足够的交联，得以改进珠粒一旦发泡时它们的性能。

交联的珠粒然后通过温度调节区，在这里珠粒的温度被调节到合适的发泡温度(约 90.88 °C)，和珠粒被推动通过旋转型阀门进入常压和常温。压力的突然释放引起珠粒发泡。一旦发泡，将珠粒冷却、干燥和收集在容器中。

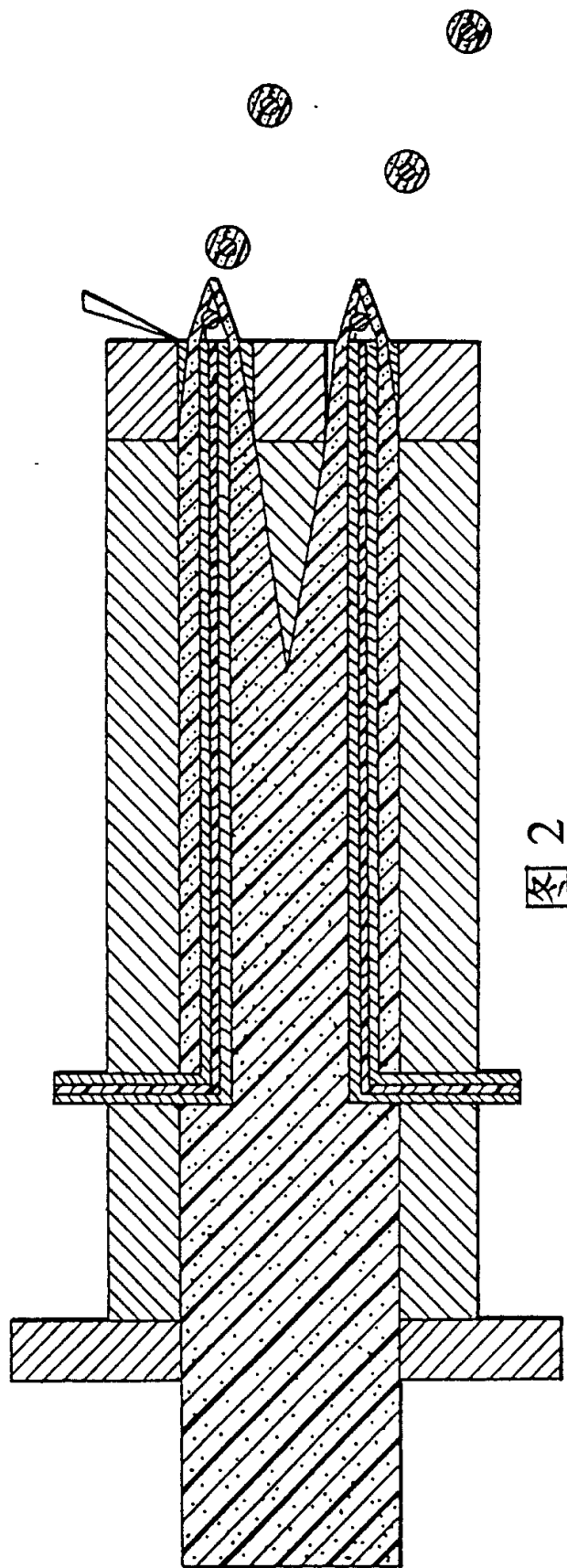
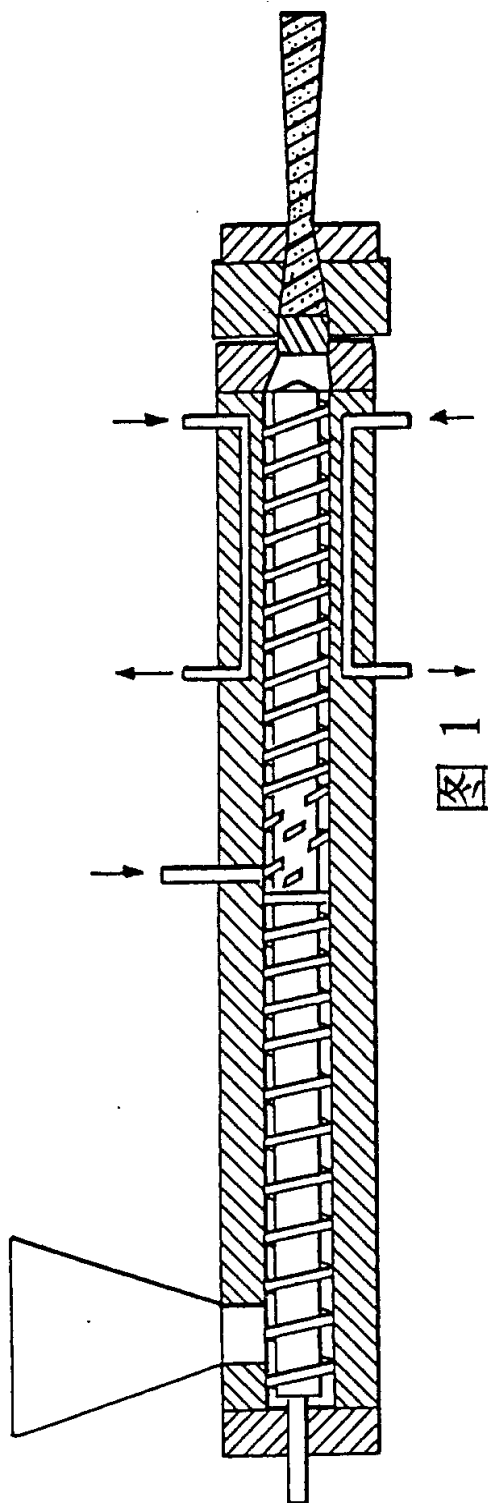
所生产的交联聚乙烯珠粒的直径为 6.36 mm 和密度为大约 32 kg/m³。通过使用更小的圆孔和更快的切刀速度能够生产更小直径的珠粒。

5

以上实施例说明了能够由含有发泡剂的聚烯烃类树脂的挤塑加工生产适合模塑的交联聚烯烃泡沫珠粒，每一种都在上面进行了描述。然而，这些实施例不是限制性的，应该认识到，在不脱离本发明精神和范围的前提下可以作一些改变和改进。所以，本发明的范围应该只能由权利要求来限定。

10

说明书附图



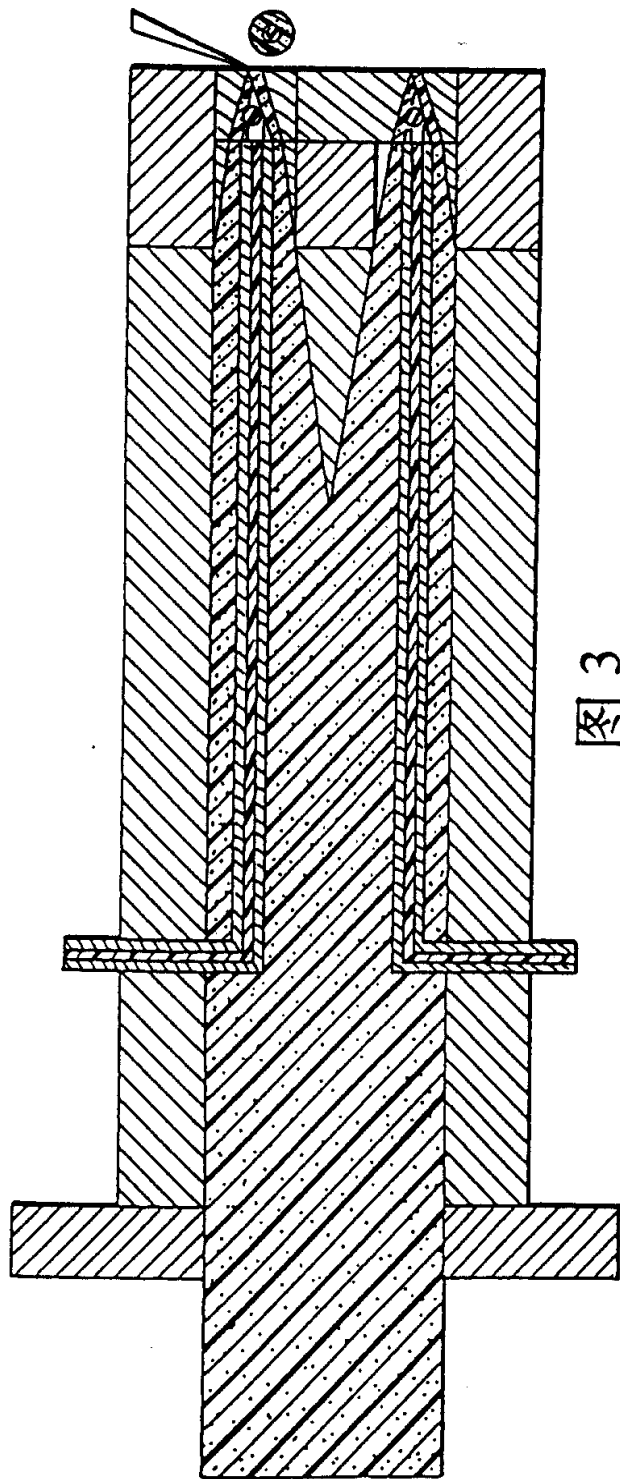


图 3

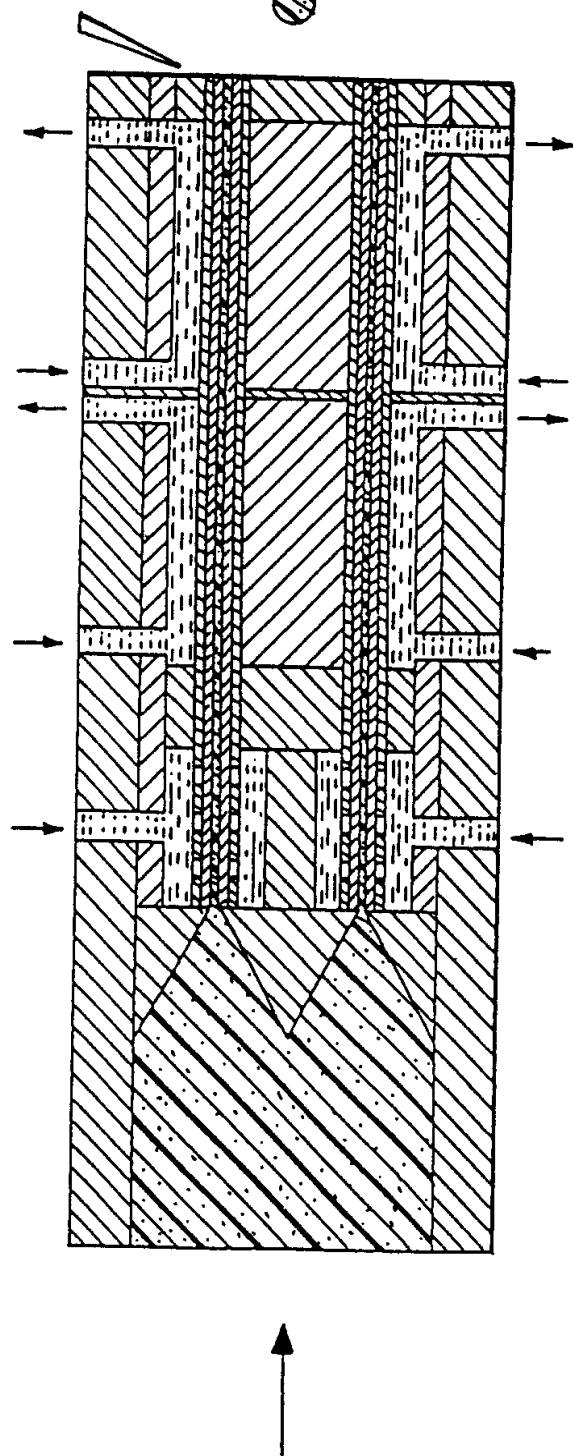


图 5

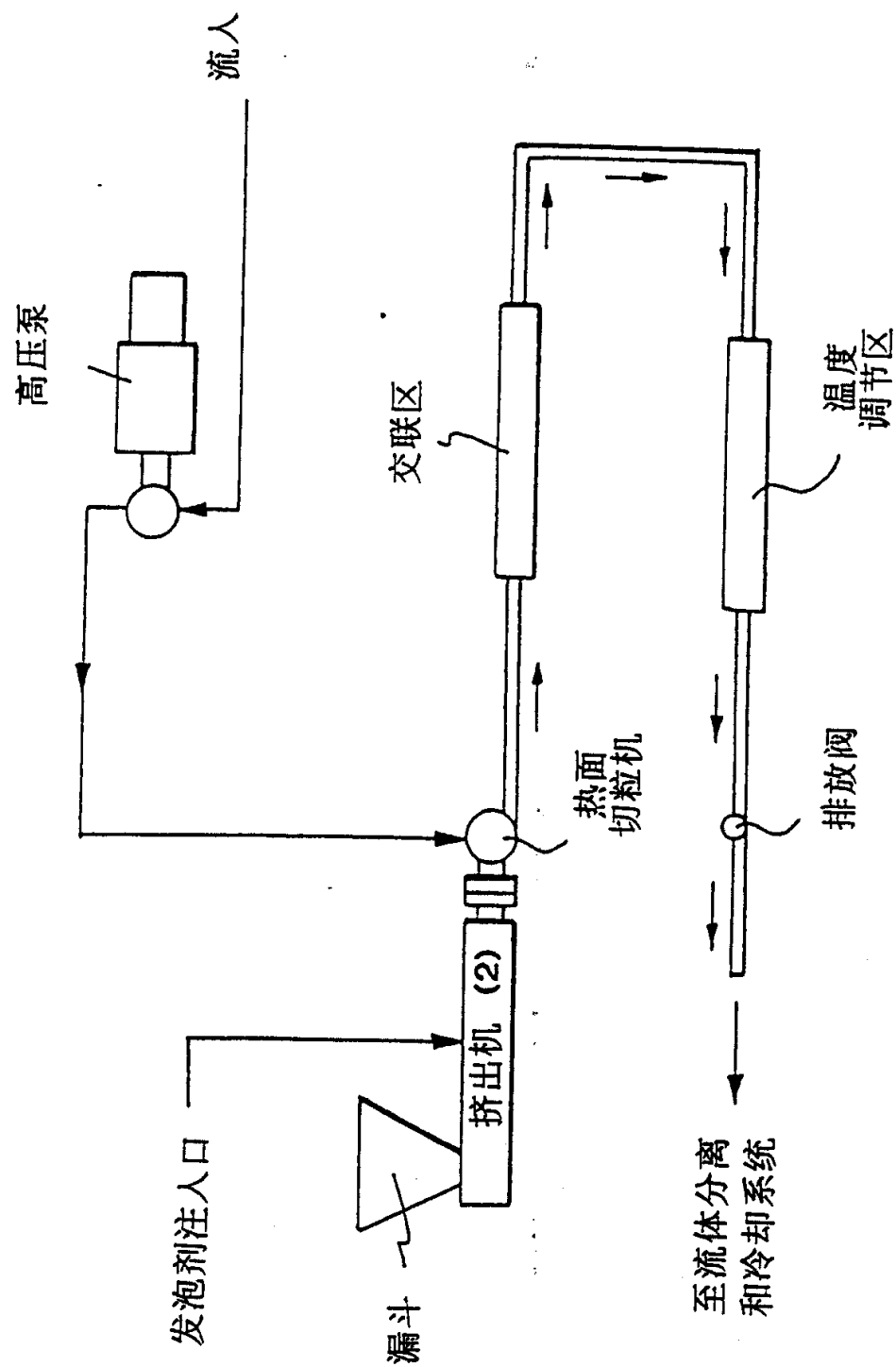


图 4