

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480020529.4

[51] Int. Cl.

*B29C 44/02 (2006.01)*

*B29C 51/02 (2006.01)*

*C08J 9/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年8月23日

[11] 公开号 CN 1822940A

[22] 申请日 2004.5.14

[21] 申请号 200480020529.4

[30] 优先权

[32] 2003.5.17 [33] US [31] 60/471,477

[86] 国际申请 PCT/US2004/015245 2004.5.14

[87] 国际公布 WO2004/104072 英 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.16

[71] 申请人 麦克格林聚合物有限公司

地址 美国华盛顿

[72] 发明人 G·L·布兰奇 T·沃德尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙捷

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

从回收材料制造完全可回收的泡沫聚合物

[57] 摘要

一种固态发泡方法容许使用高达 100% 的回收的消费前和消费后聚合物，用于制造泡沫聚合材料和热成形的泡沫聚合物制品。该方法能够在适于宽范围应用的泡沫聚合材料上可选地形成深度和结晶度可控的完整的非泡沫表皮。因为该方法不改变材料的基础化学，出自该制造工艺的所有废料均可以在没有添加剂的情况下得以重新利用，形成新的泡沫聚合材料和制品。

1. 一种制造泡沫聚合材料的闭环方法，其包括：
- (a) 用气体窜槽装置交错原料聚合材料的制品；
- (b) 在高压下将所述的交错制品在溶于所述聚合物的非反应性气体中暴露于足够长时间，以在所述聚合物内达到期望的气体浓度，从而形成至少部分气体-饱和的暴露的聚合制品；
- 5 (c) 使暴露的聚合制品减压，并将所述制品从所述的气体窜槽装置中分离出来；
- (d) 在低于聚合材料熔融温度的温度下使所述的暴露的制品发泡；
- 10 和
- (e) 修整所述的发泡制品，以产生成品泡沫聚合材料和废弃的固态工艺泡沫聚合物，
- 其中所述的原料聚合材料包括 5%至 100%的选自回收的消费前聚合物、回收的消费后聚合物和废弃的固态工艺泡沫聚合物中的任意一
- 15 种材料。
2. 一种制造泡沫聚合物体的闭环方法，其包括：
- (a) 用气体窜槽装置交错原料聚合材料的制品；
- (b) 在高压下将所述的交错制品在溶于所述聚合物的非反应性气体中暴露于足够长时间，以在所述聚合物内达到期望的气体浓度，从而形成至少部分气体-饱和的暴露的聚合制品；
- 20 (c) 使暴露的聚合制品减压，并将所述制品从所述的气体窜槽装置中分离出来；
- (d) 在低于聚合材料熔融温度的温度下使所述的暴露的制品发泡；
- 25 和
- (e) 修整所述的发泡制品，以产生成品泡沫聚合物体和废弃的固态工艺泡沫聚合物，
- 其中所述的原料聚合材料包括 5%至 100%的选自回收的消费前聚合物、回收的消费后聚合物和废弃的固态工艺聚合物的任意一种
- 30 材料。

3. 一种制造泡沫半结晶聚合物体的闭环方法，其包括：
- (a) 用气体窜槽装置交错原料聚合材料的制品；
- 5 (b) 在高压下将所述的交错制品在增塑气体中暴露足够长时间，以达到期望的气体浓度，并增加表面的结晶度水平，从而形成至少部分气体-饱和并且至少其一部分的结晶度增加的暴露的聚合制品；
- (c) 使暴露的聚合制品减压，并将所述制品从所述的气体窜槽装置中分离出来；
- 10 (d) 在低于聚合物材料熔融温度的温度下使所述的暴露的制品发泡；
- (e) 修整并形成所述的发泡制品，以产生泡沫聚合物体和废弃的固态工艺泡沫聚合物，
- 其中所述的原料聚合材料包括 5%至 100%的选自回收的消费前聚合物、回收的消费后聚合物和废弃的固态工艺泡沫聚合物的任意一种
- 15 材料。
4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中所述的暴露制品在等于或高于暴露制品的玻璃化转变温度的温度下进行发泡。
- 20 5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中所述制品暴露于高压下的温度足够低，并且制品所暴露的非反应性气体的压力足够高，使得发泡开始的温度低于不饱和聚合物的玻璃化转变温度。
- 25 6. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中所述制品暴露于高压下的温度足够低，并且所述的发泡温度等于或高于玻璃化转变温度或，以增强聚合物的发泡，由此降低生成的泡沫的密度。
- 30 7. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其进一步包括对基本上所有废弃的固态工艺泡沫聚合物进行再加工，以制成用于进一步闭环制造泡沫材料的原料聚合材料。
8. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其进一步包括在所述的泡

沫制品上诱发非泡沫聚合物表皮的形成。

5 9. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其进一步包括在低于不饱和聚合物熔融温度的温度下向所述的物体施加额外的热, 以提高所述泡沫物体表面的结晶度水平。

10 40. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其进一步包括在所述物体仍然为至少部分气体饱和的同时, 向其施加额外的热, 以提高所述泡沫物体表面的结晶度水平。

11. 根据权利要求 2 或 3 所述的方法, 其进一步包括向所述的物体施加额外的热, 以将所述泡沫物体表面的结晶度水平提高到足以增加所述物体的最大操作温度或工作温度的水平。

15 11. 一种用于泡沫聚合材料的闭环方法, 其包括:

在低于其熔融温度的温度下使原料聚合物发泡, 以产生固态工艺泡沫聚合材料, 其中所述的原料聚合物包括高达 100% 的选自回收的消费前聚合物、回收的消费后聚合物和废弃的固态工艺泡沫聚合物的任意一种材料。

20

## 从回收材料制造完全可回收的泡沫聚合物

### 相关申请的交叉参考

- 5            本发明主张2003年5月17日申请的名称为“Thermoformed Foamed Thermoplastic Packing (热成形的泡沫热塑性包装)”的美国临时申请第60/471,477号的优先权。

### 技术领域

- 10           本发明涉及从0-100%回收的聚合物中产生聚合物泡沫的方法，由此产生的泡沫保持其原始的化学结构和化学性质，使得人们可以用现有的回收工艺容易地将其再次回收，以回收反过来可以再次发泡的固体聚合物。更具体地，本发明涉及使用新鲜的聚合物、回收的消费前和消费后的固体聚合物以及回收的泡沫聚合物的任意组合，产生固体
- 15           密度范围为3至99%的泡沫或多孔聚合物，所述的回收泡沫聚合物已经通过本发明的方法进行发泡并任选地进行热成形，其包括来自制造泡沫聚合物制品的过程中的修整废料和其它废料。

### 背景技术

- 20           泡沫聚合材料制品在现代生活中无处不在。在范围从食品服务和销售到包装到建筑的工业中，现代社会需求非常多的泡沫聚合物制成的物品。然而，迄今为止，用于满足对这些制品的需求的普通制造方法有内在的低效和高的环境费用。

- 相当大量的泡沫聚合制品由固态的微孔聚合物泡沫制成。典型地，
- 25           这种泡沫的气泡密度大于 $10^8$ 泡孔/cm<sup>3</sup>，泡径大约10 $\mu$ m。与传统的固体聚合物相比，固态泡沫聚合物提供所用的材料降低3-99%的可能性，同时保持非泡沫聚合物的基本机械性能。这又大大节省了材料和运输费用。而且，泡沫聚合物通常是良好的绝缘体，使得微孔聚合泡沫材料可以在房屋建筑上有利地用作绝热体，并且的确是例如冷热食品和
- 30           饮料容器的制品的优选材料。

大量塑料填埋是广泛公认的问题。废物的体积、降解性和危害是关于废物流的主要关注点。虽然人们已经在尽力减少废物的量，但人们继续关注着塑料和塑料泡沫形式的不可分解废物的积聚。消费前和消费后的废物的有效综合回收为这些关注提供了解决方案。

5           然而，迄今为止，废泡沫聚合材料和制品(无论是否是热成形的)已非常难以回收。使聚合物发泡和成形的现有工艺的方法带来其组成上的不可逆变化，使得产生的废物量大大超过对于生成的废泡沫聚合物的使用。最近，大多数制造废料和消费前和消费后的废泡沫聚合物已经被简单地丢弃，占用我们的添埋场地。

10           现有技术发泡的热成形聚合制品典型地采用包括以下两步的方法制造：发泡挤出和热成形。以下将更详细讨论的发泡挤出需要产生非反应性气体或迫使其进入到熔融的聚合物混合物中，从而在熔体中形成气泡。使混合物冷却并在气泡周围硬化，气泡在新的固体泡沫材料中变为充有气体的小泡孔。以下也将更详细讨论的热成形需要将固体  
15           泡沫材料加热，直至它软并且柔韧，然后将其成型为制品的形状，一经冷却，泡沫便呈现刚性的形态。

          本领域的技术人员众所周知，为了用现有技术生产质量可接受的发泡制品，被挤出的熔融聚合物混合物必须具有一定的最小粘度和熔体硬度。以它们纯的未改变的形态，在制造热成形的泡沫制品中使用的  
20           主要聚合物的粘度和熔体硬度对于这样的用途是不适当的，尤其是在例如聚对苯二甲酸乙二酯（PET）的聚酯和聚乙烯（PE）的情况下。因此，在现有技术中，采用纯聚合物树脂的各种处理，以使用于发泡挤出的混合物具有适合的粘度。

          普遍采用的一种增强聚合物粘度的处理仅仅是当它熔融时向树脂  
25           混合物中加入粘度增强添加剂。在 PET 的情况中，这样的添加剂包括分子量非常高的聚酯或接枝聚酯、非晶共聚酯、如在 Rotter 等人的美国专利第 5,288,764 中教导的接枝剂以及如在 Carson 等人的美国专利第 5,310,799 中教导的高分子量乙烯基芳香族改性剂。如本领域的技术人员众所周知，添加剂的精确组成和比例随着待发泡的聚合物和研究中的  
30           具体发泡挤出工艺的要求而大为不同，它通常通过反复试验在个案分析的基础上根据经验来确定。

在现有技术的泡沫聚合物生产中普遍采用的另一种聚合物树脂的处理是交联，由此引起聚合物混合物中的聚合物分子相互部分交联。交联用来增强聚合物的熔体粘度，使许多例如聚苯乙烯和 PET 的聚合物能够进行发泡挤出，或者对此起到促进作用。在聚乙烯的情况下，

5 聚合物树脂的交联用来增加聚合物泡沫对于例如汽车发动机罩下和钢制屋面绝热这样的应用中容许的工作温度。通常通过引起聚合材料中形成自由基，然后引起聚合物分子之间的交联来导致交联。

最常见的通过自由基反应的聚合物交联是通过以下三种方法之一进行的：使熔融挤出的片材聚合材料暴露于电离辐射；在低于过氧化物分解点的温度下将过氧化物熔融研磨到热塑性树脂中，然后将混合物加热到过氧化物的分解点以上的温度；或者用有机官能的硅烷熔融

10 研磨树脂。对于一些聚合物，例如聚丙烯均聚物和共聚物，通过自由基反应进行的有效交联要求进一步加入交联促进剂或敏化剂，例如：多官能乙烯基单体和聚合物；二乙烯基苯；多元醇的丙烯酸酯和甲基

15 丙烯酸酯；烯丙醇衍生物；聚丁二烯；以及 $\alpha$ -烯烃和非共轭二烯的共聚物。

通常，通过自由基的生成和反应进行的成功交联要求生成的自由基主要引起交联聚合物的形成，并且仅仅在最小程度上引起聚合物分子的断裂。对于自由基形成导致聚合物分子的大量链断裂的应用，改

20 为使用多官能叠氮化物以通过氮烯插入反应引发交联。

当将它们加热到低于其熔点的温度时，经常也会需要增加例如 PET 的半结晶聚合物的结晶速率。通过这样做，有可能经济地使用半结晶聚合物来制造其效用取决于只有当它具有高度结晶度时聚合物才具有的质量的制品。例如，可能制造由高度结晶的 PET 制成的发泡制

25 品，其适于在较少结晶的发泡 PET 制品所不适合的高工作温度或操作温度下使用。然而，在现有技术中，由于其结晶速率相对较低，以标准的泡沫 PET 为起始物形成这样的结晶泡沫 PET 制品是不经济的。

在现有技术中，在熔融混合物中使用一组添加剂来增强这种半结晶聚合物的结晶速率。在 PET 的情况下，将聚烯烃加到熔融混合物中，

30 形成称为 CPET 的一种等级的 PET，其用来制造高工作温度的物体。聚烯烃充当成核剂，以增强形成的发泡 CPET 制品的结晶度。生产高

工作温度物体的现有工业惯例是形成固体片材（非发泡的）CPET，然后在形成后使用额外的热量来提高结晶度水平。在没有添加剂的情况下，使用适于高工作温度的高度结晶制品的经济生产中所施加的热量时，PET 的结晶度水平增加得太慢。

5           无论如何，从文中可以清楚地看到，并且本领域的技术人员也众所周知，在能够在现有技术中成功地作为泡沫挤出之前，通常必须通过使聚合物中的分子交联，或者通过涉及加入其它化合物将聚合物熔融的方法，对新鲜聚合树脂进行大量的化学或分子改性。同样清楚的是，在现有技术中，固体或泡沫 PET 在没有添加剂的情况下不能经济地变成高工作温度的物体，并且聚乙烯泡沫没有交联的话不能在高温下工作。

15           开始更详细地考察现有技术中的发泡挤出工艺，挤出涉及用气体使熔融聚合物发泡。可以通过添加剂在熔融聚合物中用化学方法生成气体，或者可以通过吹气将其用物理方法引入熔体。在一些应用中，发泡使用了气体的化学产生和吹气。

20           对于化学发泡，将为了挤出进行上述处理的聚合物粒状树脂，例如聚苯乙烯或者聚对苯二甲酸乙二酯（PET），与发泡剂一起供应到挤出机中，发泡剂例如 p,p'-氧双（苯磺酰肼）、偶氮二碳酰胺、碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐例如碳酸钙、碳酸镁或碳酸氢钠以及碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐与一种或多种例如柠檬酸的有机酸的组合物。

          此外，处理过的树脂混合物可以进一步与任选的聚合物废料混合，必须对其相对比例进行重要限制，下文将更详细地进行讨论。

25           在挤出机中，将树脂混合物加热到聚合物的玻璃液化或熔融温度（对于 PET 约 265°C，对于聚苯乙烯约 240°C）以上。如果使用物理发泡来引起发泡的话，接下来向生成的熔融混合物中吹入二氧化碳或例如戊烷的烃气或 HFC（氟碳化物）气体，以产生泡沫。从挤出机中刚出来，发泡的片材可能有不均匀的圆边。经过冷却和固化，将发泡的材料典型地切割并修整成卷绕到辊中的片材。然后将泡沫聚合物辊卷取至外部存储区，在进一步加工前固化几天。

30           由于以下原因，固化工艺通常是必需的。由于发泡气体的热收缩，新冷却的泡沫聚合物中此时为硬性（rigid）的泡孔（cell）中含有压力

远低于大气压、大约为 0.5 个大气压的发泡气体。由于大气气体比发泡气体中使用的各种气体更容易透过泡孔壁，在固化期间，大气气体渗透性地透过泡沫聚合物中的泡孔，实际上使泡孔的压力增加到大气压力以上，大约 1.5 个大气压。泡沫聚合物泡孔中的额外压力有助于热成形，并且实际上在热成形阶段中导致聚合物材料的二次膨胀。

然而，同样是在固化期间，捕获的发泡气体从泡沫聚合物中逃逸到空气中。当残余的发泡气体在最终制品中不受欢迎时，这一点可能经常关系到用烃气体发泡的聚合物，现有技术则需要容许捕获的发泡气体逸出。然而，现有技术中的固化期间释放的气体造成环境污染。烃气体的释放造成低高度的烟雾，而 HFC 氟碳气释放已知具有破坏臭氧的作用。

在泡沫聚合物的热成形制品阶段，将泡沫聚合物片材通过炉子进料，将聚合物加热到接近其软化点。然后将热的聚合物片材通过真空、空气或机械压力压入模具。本领域的技术人员众所周知，通常对于现有技术中的未处理泡沫聚合物来说，如果使用敞模成形，在模具敞口侧的发泡材料对于大多数应用来说则不可接受地多孔和不均匀，所以通常使用闭模成形。一经冷却至它再次有些硬的点，将模塑的泡沫片材通过冲边机进料，在此通过冲压和冲模机械从热成形的片材切割成想要的制品。

生产热成形泡沫制品的现有方法中的两个阶段均导致废弃聚合物的产生。在挤出阶段，废料主要以泡沫片材的形式由来自挤出机的过量泡沫聚合物组成，并由机器的开启和尺寸和颜色的变化产生，以及来自切割和修整圆边的废料。在热成形阶段，废料主要包括修整脚料（热成形工艺固有的）以及较小程度上有缺陷不合格的成形制品。虽然制造聚合物制品的现有工艺的方法中，已经采用了生产效率来降低废料量，但是典型地在单次传送中仅有 60 至 75% 的聚合物被加工成制品，其余均闲置为废料。

由于环境的原因，人们非常希望对热成形的成形制品的加工所产生的废料加以回收。理想地，由此将来自制造的废料在正常生产工艺中简单地再次发泡并热成形的制造工艺将需要对泡沫聚合物废料加以回收。然而，迄今为止，这样的泡沫聚合材料制造受到严重的限制。

如上所述，在现有技术中，通过在待熔融和挤出的树脂混合物中混入废料，可以重新利用来自制造过程的一些泡沫聚合物废料，以制造新的泡沫聚合物。例如，Harfmann 的美国专利第 6,130,261 号教导了通过将废料削片、造粒然后干燥来加工废弃 PET 泡沫进行再利用。

5           然而，实际上，通过现有技术生产的能够包括到树脂混合物中，同时仍然产生质量上可接受的泡沫聚合物材料和制品的废弃泡沫的量有相当低的限制。这是因为由于几种下文将详细讨论的不同原因，现有技术制成的泡沫聚合材料不仅在物理上，而且在化学上或多或少与在挤出机中熔融进行发泡的原始树脂有所不同。在化学上不同的现有  
10          技术的泡沫聚合材料通常不适于大比例地包含在挤出树脂混合物中，从而限制了这种材料闭环制造的可行性。因此，通常，如果本身产生的废料可以使用的话，泡沫生产装置将它们对本身产生的废料的再利用限制在至多为挤出树脂混合物的 20 至 50 wt%。

泡沫聚合材料将含有用来增强用于挤出的熔融树脂粘度的添加  
15          剂。取决于用来制造材料的挤出工艺，它可能进一步含有残余发泡剂或发泡反应产物形式的杂质，例如金属阳离子和/或例如柠檬酸盐的有机酸共轭碱。再进一步，它可能含有残余的交联添加剂和敏化剂形式的杂质。每回收一次，具有添加的发泡剂和/或其它杂质的材料的再熔融和挤出导致这些杂质的积聚，从而改变了回收泡沫聚合物的组成。

20          也许更重要的是，如本领域的技术人员所知，当现有技术发泡的热塑性聚合物被反复破碎、熔融和挤出时，它们的化学结构被破坏，随着每次连续挤出，聚合物的平均分子量在热氧化和机械降解中降低。虽然这种回收退化效应对于某些例如 PET 的聚合物来说，比起其它例如聚苯乙烯的聚合物较不显著，通常，与从中原始形成泡沫的挤出物  
25          相比，来自熔融聚合物泡沫的挤出物的熔体粘度明显较低。在聚苯乙烯泡沫的情况下，出于聚合物降解的熔体粘度的降低如此显著，以致于对于具有高百分数回收泡沫聚合物的熔融混合物来说，可接受的挤出发泡简直是不可能的。对于很多其它聚合物，对于现有技术的泡沫聚合物，当在熔融混合物中使用较高百分数的回收泡沫聚合物用于现有  
30          技术的泡沫聚合物时，如果实际上成功挤出完全可能的话，则通常要求向熔融的回收泡沫中加入粘度增强剂。

例如，Muschiatti 等人的美国专利第 5,391,582 号教导使用官能化的增链剂和交联剂，以增强回收 PET 泡沫的粘度。这样的添加剂当中有：酸、环氧和酞官能化的乙烯共聚物；部分中和的乙烯甲基丙烯酸和丙烯酸共聚物；聚酯热塑性弹性体；低分子量羧酸，酸酐，多元醇和环氧树脂。基于回收 PET 的重量，可以并入直至基于回收 PET 重量的达大约 20% 的这些和别的粘度增强组分。当回收 PET 与这样的添加剂熔融混合时，如果剩余的 25% 或更多的树脂混合物可能由支化的 PET 组分构成，混合的回收物可以包括达 75% 的适于挤出的树脂混合物。尽管这样的添加剂可能给予树脂混合物足够的粘度用于令人满意的挤出，然而，得到的挤出泡沫比起它的前身更加不易回收。

现有技术中制成的泡沫热塑性材料在化学上不同于它从中成形的聚合物树脂的另一个普遍原因在于，由于任何的若干原因，经常要求泡沫聚合制品具有相对不可渗透的光滑表面或表皮。这样的表皮可以起到增强刚性、提供阻气性、耐磨、增强外观、增强防污性的作用，并赋予其它的所要求的质量。为达到这些结果，在使制品成形之前或者在使制品成形的时候，常常将泡沫聚合物片材的表面结合到光滑、非渗透的聚合物薄膜上，典型地为称为莎纶的偏二氯乙烯共聚物，形成所谓的“阻透泡沫”，如 Schirmer 的美国专利第 4,847,148 号中所教导。

然而，人们发现当将含有莎纶的阻透泡沫废料在挤出机中加热到泡沫聚合物的熔融温度时，它发生燃烧并且不能用于挤出。为了解决回收阻透泡沫废料的问题，已经使用了除莎纶以外的薄膜材料。例如，Gusavage 等人的美国专利第 5,330,596 号教导使用乙烯乙醇、丙烯腈共聚物和/或尼龙共聚物用于阻透膜。虽然来自这种阻透泡沫的废料可能在挤出机树脂熔体中包括至一定的比例，但是，其在组成上仍不同于新鲜的泡沫聚合物树脂，并导致有些不同的挤出物。而且，如下文所述，即使采用可回收的阻透层，挤出的泡沫聚合物一经随后的再熔融和挤出便因化学降解而受损。

在泡沫聚合物的制造中，人们进一步希望使用作原料聚合物的消费后的回收材料的量最大化，而不论这种材料先前是否经过发泡。然而，由于回收材料通常已经使用如制造工厂那样多的不同工艺和工艺

参数制造成了不同的物品(从玩具、包装、办公机械等),回收聚合物中化学变化的量将甚至大于生产者自身的废料,表现出所有上文所述的现有技术工艺中的问题。而且对于很多产品来说,消费者的使用将引起另外的化学上的变化。例如暴露于太阳或高热下将破坏分子,临时  
5 存贮化学品或食品可能影响聚合物。与发泡装置的废料或消费前的回收塑料相比,这些变化使得使用现有技术的发泡工艺使消费后的回收聚合物发泡比使发泡装置废料或消费前的回收塑料发泡更为困难。

人们需要的是可以容易地使其与它的未发泡前身在化学上相同的聚合物泡沫。此外,人们需要的是生产不导致聚合物化学降解的泡沫  
10 聚合物的方法。人们进一步要求的是采用可能的最低加工温度在加工过程中限制聚合物热降解的泡沫聚合物的生产方法。再进一步,人们需要的是不改变聚合物化学的泡沫聚合材料阻透表面。再进一步,人们要求的是不受通常发泡的聚合物相对较低的熔体粘度限制,并且在发泡时不导致聚合材料熔体粘度降低的方法。再进一步,人们需要的是  
15 不使用环境有害的气体的发泡方法。对于泡沫聚合物材料和制品的真正闭环制造来说,人们需要这样一种发泡方法,它适于使基本上所有的加工中产生的制造废料以及组成广泛变化的消费前和消费后的回收塑料发泡,而不论其之前是否经过发泡。

众所周知,微孔泡沫聚合物可以通过与上述的吹制发泡挤出法大为不同的方法生产。可以通过两步间歇法生产固态的这种泡沫,如  
20 Martini-Vvedensky 等人的美国专利第 4,473,665 号中所描述,其中首先将固体聚合物在高压下在例如二氧化碳或氮气的非反应性气体中暴露足够长时间,以在聚合物中达到足以允许气泡成核的气体浓度。暴露于气体之后,随后将聚合物恢复到常压,产生过饱和样品,并加热到  
25 气体饱和聚合物的玻璃化转变温度以上的发泡温度,从而使大量的气泡在聚合物中成核。聚合物在发泡温度下保持足够长时间,以达到期望密度的泡沫,然后将其冷却,以停止气泡的成核和生长。然而,由于该方法是间歇方法,其仅仅适于单个泡沫聚合物片材的生产,这一技术对于大多数要求可规模化连续或半连续生产泡沫聚合物的泡沫聚  
30 合材料加工来说应用性有限。

更为新近地发现已经使这种气体浸渍泡沫聚合物技术适应于“半连续”的生产工艺。在 Kumar 等人的美国专利第 5,684,055 号中，聚合物片辊提供有交错（interleave）在聚合物层之间的气体窜槽装置（gas channeling means），在此引入该专利的全部内容作为参考。将辊在高压下在非反应性气体中暴露足够长时间，以在聚合物内达到期望的气体浓度。然后将饱和的聚合物片从气体窜槽装置中分离出来，通过加热聚合物引发气泡的成核和生长。发泡之后，通过冷却泡沫聚合物片材停止气泡的成核和生长。

Kumar 等人的美国专利第 5,223,545 号和 5,182,307 号中，PET 显示出其具有被高压 CO<sub>2</sub> 气体饱和所增加的结晶度水平，在此将两项专利全部引入作为参考。此外，还显示在发泡后，结晶气体仍以相当大的量保留在聚合物中。

现在已经发现，令人惊讶的是，通过气体浸渍产生的泡沫聚合物可以还原成与它从中成形的聚合树脂的熔体粘度和平均分子量实际上相同的形式。另一个惊人的发现是高压气体浸渍产生可以在比不饱和聚合物的标称玻璃化液化温度低得多的温度下发泡的聚合物。此外，气体浸渍聚合物的成功发泡不依赖于聚合物的熔体粘度，因此不受例如在回收材料中发现的聚合物熔体粘度变化的影响。气体浸渍发泡工艺通过对发泡温度的调节，容易地调节典型地在回收材料中发现的聚合物玻璃化转变温度的变化。再进一步发现，由聚合物本身的结晶形式组成的气体浸渍泡沫聚合材料的表面上可能引起相对不可渗透的光滑表皮。另外已经发现，其结晶度已通过用高压 CO<sub>2</sub> 气体饱和而提高并且在大量气体保留在聚合物中的同时进行热成形的半结晶聚合物，在使用增塑气体作为发泡剂并无需成核添加剂进行成形后，其结晶度水平增加。基于这些发现，本发明的目的是使用范围广泛的聚合材料，不论其是具有使用本专利方法的泡沫结构还是具有固体结构，包括达 100% 的消费前和消费后的回收塑料和制造废料，通过固态发泡的闭环制造方法制造泡沫聚合材料和制品。根据下文本发明优选实施方式的详细描述，本发明的这一目的和其它目的对本领域的技术人员来说将是明显的。

## 发明内容

- 5 本发明采用闭环制造泡沫聚合材料和热成形泡沫聚合物制品的固态制造。可能由高达 100%的消费前和消费后的回收塑料或制造废料组成的聚合物片材辊，装有交错在聚合物层之间的气体窜槽装置。将辊在高压下在非反应性但是可逆增塑的气体中暴露足够长时间，以在聚合物内达到期望的高压气体浓度。另外，可以对饱和时间进行调节，以达到期望的结晶度水平。然后将饱和的聚合物片材从气体窜槽装置中分离出来并减压。在一些实施方式中，一经减压，气泡成核和生长便自发进行，而在其它的实施方式中，通过将聚合物片材加热到接近或高于聚合物的玻璃化转变温度而引发并增强气泡的成核和生长。如果必要的话，发泡之后，可以任选地通过将泡沫聚合物片材冷却至低于玻璃化转变温度来停止气泡成核和生长。通过改变气体饱和以及发泡中的参数，可以诱发可选的可变厚度和结晶度可控的完整表皮的形成。
- 10
- 15 如果必要的话，可以对根据上文发泡的聚合物片材进行修整，产生典型地片材形式的成品泡沫聚合物材料。对于使聚合物制品热成形，优选将片材材料供应至热成形机，同时仍然接近它的发泡温度。在通过真空、空气或机械压力将片材推入模具之前，可以在热成形机中施加额外的热。成形之后，可以施加额外的热来增加结晶度水平，以容许成品物体的高工作温度或操作温度。重要的是，本发明的实施方式使得人们能够在比使通过现有技术生产的泡沫聚合物结晶所要求的温度低得多的温度下将结晶度提高到期望的水平。一经冷却至它再次有些硬的点，将模制的泡沫片材通过冲边机进料，在此通过冲压和冲模机械将要求的制品从热成形的片材上切割下来。
- 20
- 25 有利地，可以将来自整个制造工艺的废料削片、可选地干燥并造粒，形成可以熔融并挤压成聚合物片材辊的聚合物粒，所述的聚合物片材辊可以在闭环制造工艺中再次提供以气体窜槽装置，用气体浸渍、发泡并进行热成形。在这一方法中，用来制造制品的高达 100%的聚合物可以包括固态泡沫聚合物的废料，而且废料可以以最小的泡沫聚合物质量退化得以反复再利用。
- 30

## 附图说明

参考附图根据以下说明和权利要求，本发明的其它目的、优点、特征和特性，以及相关结构元件的方法、操作和功能，以及部件的组合和调配的经济性，将变得清楚，所有这些形成了本说明书的一部分，其中：

5

图 1 是根据本发明的泡沫聚合物制品的闭环生产工艺流程图；

图 2 是本发明的一个实施方式中泡沫聚合物的固态生产工艺流程图；

10

图 3 是通过本发明制造的具有完整表皮的发泡热塑性塑料的横截面图。

## 具体实施方式

本发明是闭环生产由通过气体浸渍方法发泡的聚合物组成的热成形制品的通用方法。它通常可应用于玻璃化无定形、非玻璃化弹性体或半结晶热塑性聚合物或共聚物的种类。虽然本文很多描述使用 PET 作为例子，应当理解到可以使用其它的聚合物或聚合物的混合物来代替 PET，或者加上 PET 使用。适合的气态聚合物体系包括 CO<sub>2</sub> 和聚丙烯，如 Mitsuko Takada 等人的 *CO<sub>2</sub>-Assisted Crystallization of Polypropylene for Increased Melting Temperature and Crystallinity*, Proceedings of Polymer Processing Society meeting, Hertogenbosh, Netherland, May 31, 1999 中所公开。可以使用其它的气体和压力（例如，CO<sub>2</sub> 可以与聚乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯和聚丙烯使用；N<sub>2</sub> 气可以与聚苯乙烯使用）。意图是这些教导应当包含任何和所有这样的聚合物的发泡制品的闭环生产。

25

现在转向图 1，描述的是热成形制品闭环生产的通用方法。将包括新鲜聚合物 102、来自制造废料再循环器 106 的消费前回收的聚合物形式的制造废料 104 和来自消费废料再循环器 110 的消费后回收的聚合物形式的消费废料 108 的聚合物原料熔融 112 并挤出 114，制成辊 116 形式的聚合物片材。根据本发明的教导，熔融混合物 112 可以包括新鲜聚合物和消费前和后回收的热塑性塑料的任意组合，只要可以将这

30

5 样的树脂成形为本发明所需要的作为原材料的热塑性辊或片材。如参考图 2 将进行更详细的描述，使片材聚合物 116 发泡 118，生成通常为发泡片材形式的泡沫聚合物材料，然后根据热成形领域已知的方法，将其热成形 120 并进行修整 122，产生热成形发泡制品 124。将不合格成品作为废料 126 报废后，剩余的制品可以作为消费者制品 128 经销，其反过来可以通过消费废料再循环器 110 回收为消费后回收聚合物 108，其适于进行熔融 112 和挤出 114，形成适于进一步发泡和热成形的片材 116。

10 有利地，将发泡工艺 118 中产生的任何废弃聚合物、从制品 122 上修整下来的废弃聚合物以及任何的不合格成品 124 作为废料进行再加工 126。可以通过削片 130、可选干燥 132 和造粒 134 对废料进行内部再加工，生成聚合物树脂，可以将其接下来用或不用另外的聚合物树脂 102、104、108 再次熔融 112 并挤出 114，制成用于进一步发泡和热成形的聚合物片材 116 辊。或者，可以通过制造废料再循环器 106  
15 对一些或全部的制造废料 126 进行再加工，形成消费前回收聚合物 104，其适于进行熔融 112 和挤出 114，以形成适于进一步发泡和热成形的片材 116。

接下来描述根据本发明在上文图 1 中标记为 118 的发泡工艺的实施方式。现在转向图 2，发泡工艺 202 包括使气体窜槽装置 204 在聚合物层 206 之间交错（见图 1 中 106），形成交错的聚合物辊、片材迭层  
20 或缘垛 208。气体窜槽装置 204 优选由透气的柔性材料组成。虽然多孔纸张是优选的材料，其它例如颗粒材料、丝网、网格和机织或非机织织物的透气材料也可以成功地用在本发明中。

25 另外可选地，可以机械地提供气体窜槽装置，而不是以透气材料的方式。这样的机械气体窜槽装置可以包括凸起部分，例如连接在聚合物材料上或整合在其中的凸起或隆脊。材料因此可以由自身来交错，凸起部分用来隔开材料层以便气体透过。

30 无论如何，接下来将交错的材料 208 在高压下在溶于聚合物的非反应性气体中暴露 210 足够长时间，以在聚合物中达到期望的气体浓度，对于 PET-CO<sub>2</sub> 体系来说典型地为至少 0.5 wt%。聚合物中的溶剂化气体将用作材料的发泡剂。这样，该气体浸渍的聚合物是初生泡沫。

暴露于压力 210 通常在室温下（约 21℃）进行。可以采用较高的温度，以加速气体在聚合物中的扩散速率，而较低的温度随着时间的过去可能导致较高的气体饱和水平，下文中将详细讨论。可以用增压泵将压力改变到罐的供给压力以上。例如，当使用 CO<sub>2</sub> 时，优选的罐压为约 0.345 至 5.2 MPa。这一压力可以用适合的增压泵增加到 8.27 MPa 以上。可以使用高达 17.2 MPa 或更高（超临界 CO<sub>2</sub>）的压力。如下文所述，实际选定的压力将取决于要求的最终泡沫密度和平均孔度以及进行发泡的温度。

10 优选的气体可以取决于被处理的聚合物。例如，二氧化碳是用于使 PET、PVC 和聚碳酸酯发泡的优选气体，而氮气是用于使聚苯乙烯发泡的优选气体。在一些实施方式中，可以另外可选地采用“改性空气”，其为已经通过反渗透在压力下将其中的氧百分数降到 1%至 20% 的大气，以及纯的大气。

15 聚合物辊暴露于气体的时间的量随着固体聚合物片材的厚度、具体的聚合物-气体体系、饱和压力和到聚合物中的扩散速率而变化，并且通常通过实验确定。然而，在 3 和 100 小时之间的期间典型地用于厚度为 0.25mm 至 2mm 的片材。例如，当用 CO<sub>2</sub> 饱和 0.5mm 厚的 PET 片材时，优选约 15 至 30 小时的饱和时间。

20 Kumar 等人在美国专利第 5,684,055 中所教导的方法中，在聚合物-透气材料片材饱和之后，将片材返回常压。重要的是，将片材减压时，溶剂化的气体开始从聚合物 212 中消散，以一种下文更详细描述的方式促进完整表皮的形成。然而，对于本讨论来说，当聚合物含有大量的溶剂化气体时，足以注意到在减压后立刻将气体浸渍的聚合物发泡时得到最大发泡。对于发泡，在一些实施方式中，将聚合物片材被安置成接近加热站 216，例如保持在气体饱和聚合物的玻璃化转变温度以上的热水浴或甘油浴。在这样的实施方式中，通过在拉力下经过加热站 216 拉伸，将饱和的聚合物片材逐渐地松开，从透气材料中分离出来 214（对于采用材料作为气体窜槽装置的那些实施方式）并加热。从而以连续方式使聚合物发泡。经过加热站 216 之后，可以将聚合物片材可以经过例如冷水浴、一组冷却的辊或仅仅是空气的冷却站 218 25 拉伸，以使聚合物冷却并停止气泡的成核和生长。在这样的实施方式

中，加热站 216 的温度以及聚合物片材经过加热站 216 和冷却站 218 拉伸的速度可以变化，以提供具有不同孔度和密度的片材。发泡之后，对聚合物片材进行修整 220，产生裁屑 224，并得到最终的泡沫聚合物材料 222，其接下来可以如上文参考图 1 所述进行热成形。

5 令人惊讶的是，已经发现，尽管采用的气体是非反应性的，并且不会从化学上改变聚合物，用气体来饱和聚合物具有可逆地使聚合物塑化的效果，有效地临时降低了其玻璃化转变温度，并使一些发泡能够在低于聚合物标称玻璃化转变温度的温度下发生。实际上，如果暴露于气体压力在足够低的温度下或是足够高的压力下进行，聚合物中  
10 溶剂化气体的压力足以使得一经减压至大气压力，气体的去溶剂化作用便可以克服聚合物在室温下的屈服强度，引起气泡的成核和形成，从而使聚合物发泡。在这种情况下，取决于希望的发泡程度，有可能无需材料的加热 216 和随后的冷却 218 便完整地产生泡沫聚合材料（参考下文实施例 1）。

15 无论如何，根据本发明，即使当通过加热诱导发泡时，聚合物至多经受接近其玻璃化转变温度的温度，而不是如现有技术中发泡挤出所要求的那样，被加热到其熔融温度以上的温度。本领域的技术人员应该注意到，不饱和 PET 的玻璃化转变温度在约 69 到约 80°C 之间，公布的标称玻璃化转变温度为大约 74°C。CO<sub>2</sub> 饱和的 PET 的玻璃化转变  
20 温度为约 40 至 60°C。作为对比，近似为现有技术中泡沫 PET 的形成温度的 PET 熔融温度为约 265°C。本发明的发泡温度和现有技术的发泡温度之间的相似对比适用于其它的例如聚苯乙烯、PVC、聚碳酸酯、ABS 共聚物和 PMMA 的热塑性聚合物。因为本发明的实施方式在远低于现有技术发泡工艺中使用的聚合物熔融温度的温度下产生泡沫  
25 聚合材料，现有技术中与重复发泡和重复使用有关的聚合物热氧化降解可以最小化或完全消除，从而有利于泡沫聚合物的闭环制造。

有利于闭环制造的另一方面是根据本发明发泡的聚合材料中可以产生完整表皮这一事实。现在转向图 3，说明的是泡沫聚合材料片材 302。片材 302 的中心是泡沫聚合物 304，其可以具有非泡沫聚合物密度的约 10%至约 99.9%的密度。基本上可以彼此相同的表面 306a 和  
30 306b 是由非泡沫聚合物组成的固体表皮。每个表皮 306a 和 306b 的厚

度可以在总截面厚度的约 3%或更小到约 25%或更大之间变化,并能够通过控制下文阐明的某些制造参数的值来确定。

在根据本发明发泡的聚合物材料上形成表皮涉及两种不同的方法。首先,已经发现当将例如 PET、聚丙烯和间规聚苯乙烯的半结晶聚合物材料保持在惰性气体压力下时,它们趋向于随着时间的过去而结晶,结晶从聚合材料的暴露表面向内进行。因此,在这种保持在压力下的气体浸渍的聚合物材料中,存在有从材料表面向内部下降的结晶度梯度。

与每种半结晶聚合物均有关的是结晶百分率阈值,如果超过这个阈值,即使是气体浸渍的材料,也会导致其在比结晶百分率较低的同聚合物的发泡温度高得多的温度下发泡,如果确实这样的话,这种气体浸渍的结晶材料将会完全发泡。例如,对于 PET 来说,阈值百分率为约 19%的结晶度。随着这些半结晶聚合物材料被保持在惰性气体压力下,它们的结晶度随时间从表面向内增加,并且随着结晶率沿着材料的结晶度梯度增加到该阈值以上,不会发泡的材料的深度有所增加。在如本发明教导进行减压和任选的加热时,低于阈值的材料内部将会发泡,而高于阈值结晶度的材料表面部分将仍然不会发泡,从而形成了结晶度高于内部泡沫聚合物的非泡沫聚合物表皮。

根据上述在泡沫聚合物上形成半结晶表皮中,返回参考图 3,表面 306a 和 306b 对应于已经在阈值以上结晶的聚合物材料部分,而内部部分 304 则对应于结晶度低于阈值的材料部分。半结晶表皮具有通常与这种聚合物中较高的结晶度有关的属性,例如改进的耐热性、高温下的形状稳定性和强度。

能够在根据本发明发泡的聚合物材料上形成表皮的第二种方法是溶剂化的气体在减压之后从聚合物表面脱附这一事实的结果。返回参考图 2,如果在气泡的成核和形成 216 前使得气体浸渍 210 之后的聚合物脱附一部分溶剂化的气体 212,当最终使聚合物发泡 216 时,它将具有厚度与脱附的溶剂化气体的量成比例的完整表皮。

能够形成这样的表皮是因为溶剂化的气体在其表面从材料中脱附,而脱附导致更加接近片材表面的聚合物材料中的溶剂化气体的浓度梯度下降。随着溶剂化气体的浓度在表面的局部材料中下降,聚合物片材到一定深度的表面便不再是初生泡沫,在随后的处理期间仍然是

非发泡的材料，从而形成完整的表皮。再次参考图 3，对于通过这种方法形成其中的表皮的材料来说，306a 和 306b 将对应于这样一种聚合物区域，其中溶剂化的气体在减压之后已经脱附至该区域不含有足以发泡的溶剂化气体的程度，而泡沫区域 304 则对应于聚合材料的内部，

5 其中足够的气体保持溶剂化以引起发泡。该表皮的深度取决于在发泡前已经发生的脱附的量，并因此取决于温度、总压力、气体分压和发泡前容许减压的浸渍聚合物脱附气体的时间。通过该第二种方法形成的表皮中的聚合物结晶度水平不需要明显高于在它之下的泡沫的聚合物。如此产生的表皮与原始聚合物具有相同的精确的材料化学。

10 通过对与这两种表皮形成的方法相关的变量加以控制，可以控制根据本发明发泡的聚合物中形成的完整表皮的深度和结晶度，从而由表皮赋予材料的例如耐热性、不透性、耐污性、增强的外观等的性能可以得以优化，同时材料大体上具有泡沫的正面性能。有利地，与现有技术中泡沫上的层压表皮不同，由于通过任一方法产生的完整表皮具有与泡沫聚合物相同的化学组成，根据本发明的具有表皮的泡沫材料容易在闭环制造中再次使用。

15

而且，由于在发泡后和热成形期间存在有增塑气体，通过在热成形后立刻加热发泡的物体，它们的结晶度可以容易地增加到足够高的水平（典型地为 20%以上），以容许更高的物体工作温度或操作温度。

20 虽然现有技术发泡的物体的结晶度也可以通过加热来增加，通过本发明产生的泡沫物体在大大低于现有技术中泡沫物体所要求的结晶温度下结晶。例如，以回收的无定形 PET 为例，已经发现用 5 MPa 的 CO<sub>2</sub> 气体（6.5 wt%的气体浓度水平）时，仅仅加热到 108-115℃便发生了充分的结晶，而正常的 CPET 结晶温度在 125-135℃的范围以内。在刚刚使物体热成形后结晶温度降低的效果最为显著。大约 3-7 天后（取决于厚度和初始的气体浓度），大多数气体已经离开塑料，塑料返回到纯净原材料的原始玻璃化转变温度和塑性。

25

当根据上文进行部分结晶时，泡沫物体的效用得以大大增强。这样的物体可以具有高达 200℃的工作温度或操作温度，因此非常适合于许多食品制备和供应用途以及其它的高温应用。作为比较，非结晶 PET

30 （通常称为 APET）的工作温度为仅仅大约 70℃。

实施例：

前 5 个实施例的每一个均使用了由不多于 58%的消费后废塑料组成、厚度为 0.457mm 的 100%回收的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 片材。

5 实施例 1：将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中，在此在 15.5℃下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压，并使其在-13.9℃下在大气压力下脱附浸渍的气体 32 分钟，之后将其在水浴中加温至 20℃。观察发泡。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 70.0%。

10 实施例 2：对样品进行与上文实施例 1 中的样品严格一样的处理，除了加温和发泡之前使样品脱附浸渍的气体 651 分钟。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 79.9%。该试验中发泡的样品表面比实施例 1 中发泡的样品表面显著地更为光滑并更有光泽。

15 实施例 3：将样品放置于用二氧化碳初始增压至 3.45 MPa 的容器中，在此在 27 小时 56 分钟期间将二氧化碳气体的压力增加到 5.52 MPa 时，保持在-21 至-24℃。然后使样品减压，并使其在 21.1℃下在大气压力下脱附浸渍的气体 120 分钟，之后将其在加热浴中加温至 76.7℃。观察发泡。一经冷却至室温，生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 27.1%。

20 实施例 4：将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中，在此在 15.5℃下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压，并使其在 21.1℃下在大气压力下脱附浸渍的气体 22 分钟，之后将其在水浴中加温至 96.1℃，然后冷却。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 22.3%。

25 实施例 5：将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中，在此在 15.5℃下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压，并使其在-13.9℃下在大气压力下脱附浸渍的气体 354 分钟，之后将其在水浴中加温至 99.9℃，然后冷却。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 19.5%。

30 以下 4 个实施例使用了 100%的消费后废聚丙烯。

5 实施例 6: 将样品放置于用二氧化碳初始增压至 4.1 MPa 的容器中, 并在 14.4°C 下用 25 小时 9 分钟升高至 5.5 MPa 的最终压力。然后使样品减压, 并使其在大气压力下脱附浸渍的气体 5 分钟, 之后将其在油浴中加温至 227°C, 然后冷却。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 87%。

10 实施例 7: 将样品放置于用二氧化碳初始增压至 4.1 MPa 的容器中, 并在 14.4°C 下用 25 小时 9 分钟升高至 5.5 MPa 的最终压力。然后使样品减压, 并使其在大气压力下脱附浸渍的气体 5 分钟, 之后将其用红外加热加温至 160°C。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 52%。

15 实施例 8: 将样品放置于用二氧化碳初始增压至 5.5 MPa 的容器中, 并用 26 小时 20 分钟升高至 6.2 MPa 的最终压力, 温度开始为 -14.4°C, 逐渐降低至 -28°C。然后使样品减压, 并使其在大气压力和 -12°C 下脱附浸渍的气体大约 1 小时, 之后将其用红外加热直至发生显著的发泡。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 54%。

20 实施例 9: 将样品放置于用二氧化碳初始增压至 5.5 MPa 的容器中, 并用 26 小时 20 分钟升高至 6.2 MPa 的最终压力, 温度开始为 -14.4°C, 逐渐降低至 -28°C。然后使样品减压, 并使其在大气压力和 3°C 下脱附浸渍的气体大约 1 小时 20 分钟, 之后将其用 149°C 的油浴加热大约 2 分钟。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 63%。

以下 3 个实施例使用了回收的无定形 PET。

25 实施例 10: 将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中, 在此在 15.5°C 下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压, 并使其在大气压力下在 -13.9°C 下脱附浸渍的气体 37 分钟, 之后将其在油浴中加热至 121°C 2 分钟, 然后冷却。生成的泡沫聚合物相对于固体聚合物的密度测量为 15.6%, 其中发泡有弯曲。发现该泡沫在 188°C 下受力 10 分钟时形状稳定。

30 实施例 11: 将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中, 在此在 15.5°C 下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压, 并使其在大气压力下在 -13.9°C 下脱附浸渍的气体 18 分钟, 之后将其在油浴中加热至 76.7°C 2 分钟, 然后冷却。将聚合物发泡, 其中有弯曲, 达到相对

于固体聚合物 33% 的密度。发现该泡沫在 188°C 下受力 5 分钟时形状不稳定。

5 实施例 12：将样品放置于用二氧化碳增压至 6.2 MPa 的容器中，在此在 15.5°C 下保持 24 小时 30 分钟。然后使样品减压，并使其在大气压力下在 -13.9°C 下脱附浸渍的气体 385 分钟，之后将其用赤热红外加热器加热 10 秒钟，然后冷却。将聚合物发泡，其中有弯曲，达到相对于固体聚合物 12.0% 的密度。发现该泡沫在 188°C 下受力 10 分钟时形状稳定。

## 10 结论、分支和范围

因此，能够看出本文描述的发明提供一种制造泡沫聚合材料和制品的闭环方法。高达 100% 的这种制造中使用的材料可以包括消费前或消费后的回收材料，并且这样的回收材料可以进一步包括根据本发明制造的微孔泡沫。可以在通过本发明生产的材料上形成为各种应用提供理想性能的可选的完整表皮。可以通过形成之后加热物体来经济地增加根据本发明生产的物体的结晶度，从而增强这种物体的耐热性。因为该方法不会不可逆地从化学上改变材料，来自根据本发明生产材料和制品的所有废料均可以再次使用，以通过该方法制造新的材料和制品。

20 尽管上文的详细描述含有许多细节，这些均不应该视为限制本发明的范围，而仅仅是提供一些本发明当前优选的实施方式的说明。在它的范围内，各种其它的实施方式和分支是可能的，上文以通用术语对若干其它的实施方式和分支进行了讨论。

25 虽然本发明已经用一定程度的特殊性做了描述，应当认识到本领域的技术人员可以在不背离本发明的精神和范围的前提下改变它的元素。因此，本发明无意限于本文提出的具体形式，而是正相反，它意在覆盖这些能够合理地包括在本发明的范围以内的替代、改性和相当物。本发明仅受随附的权利要求和它们的相当物的限制。

30

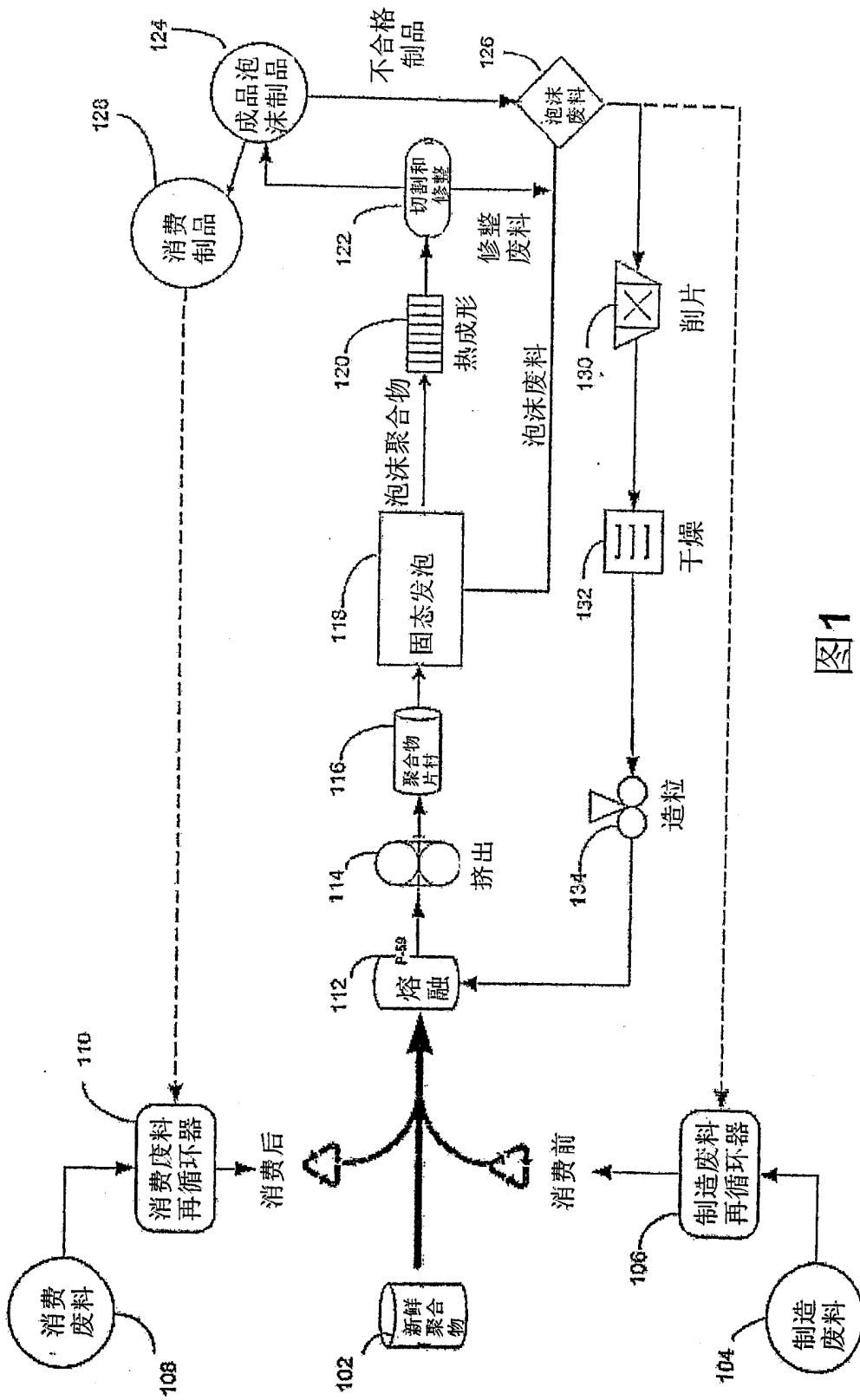


图1

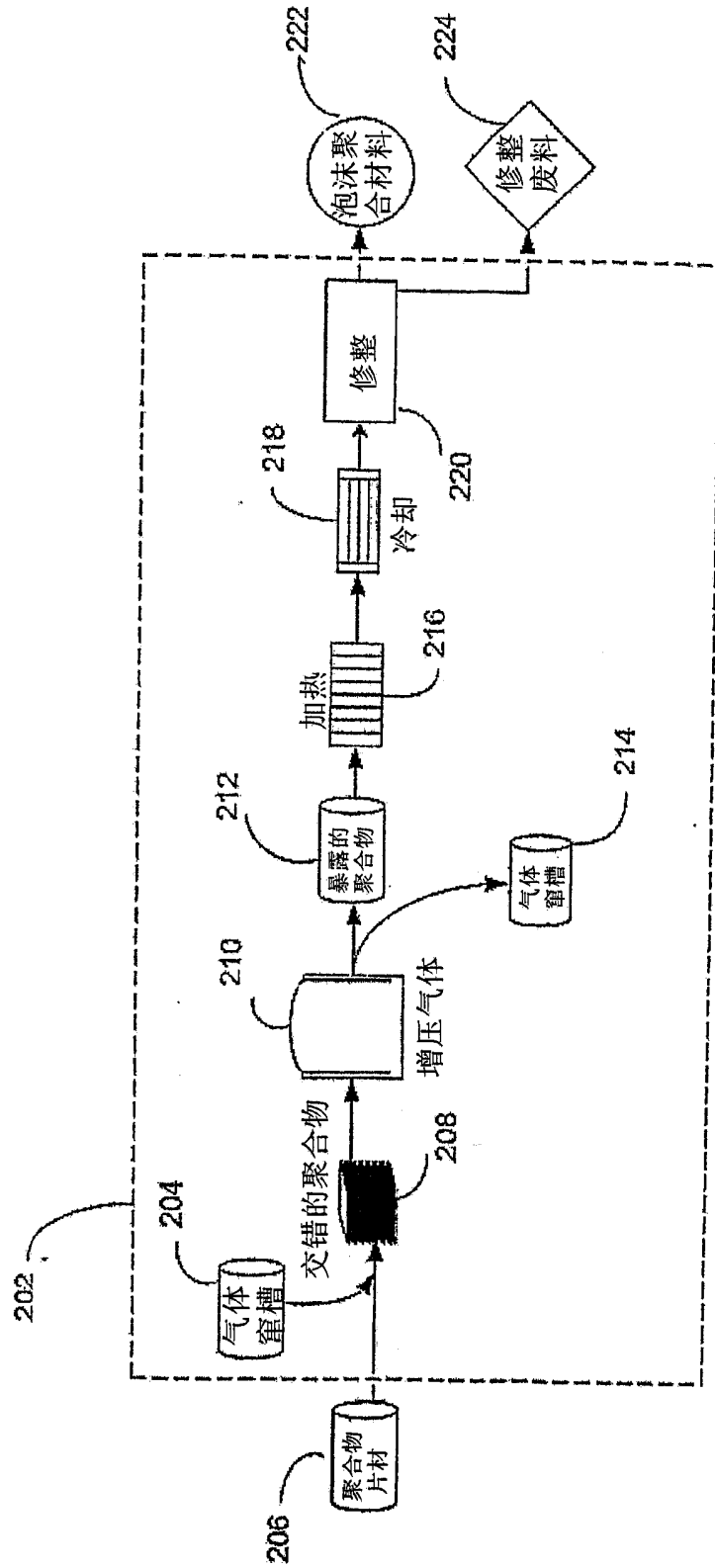


图2

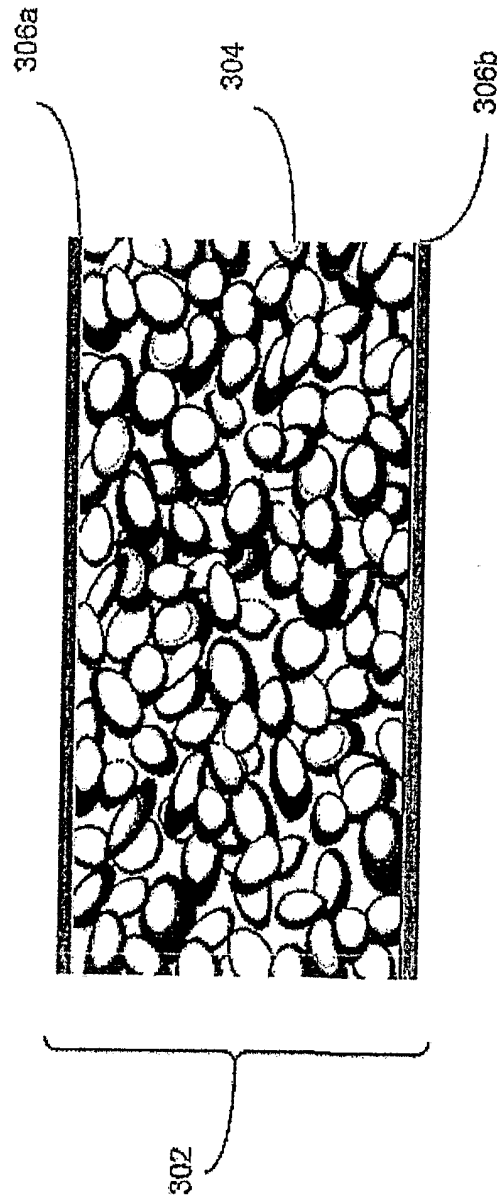


图 3