



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114174035 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 11

(21) 申请号 202080054133.0

奥利维娅·K·迪宾

(22) 申请日 2020.06.29

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

代理人 高世豪 梁笑

62/867,516 2019.06.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2022.01.26

B29C 44/42 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B29C 44/44 (2006.01)

PCT/US2020/040087 2020.06.29

B29C 48/285 (2019.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08J 9/06 (2006.01)

W02020/264484 EN 2020.12.30

C08J 9/08 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

(71) 申请人 莫西埃特有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 贾森·明尼克

特拉维斯·J·比格斯

阿利辛·M·罗兹

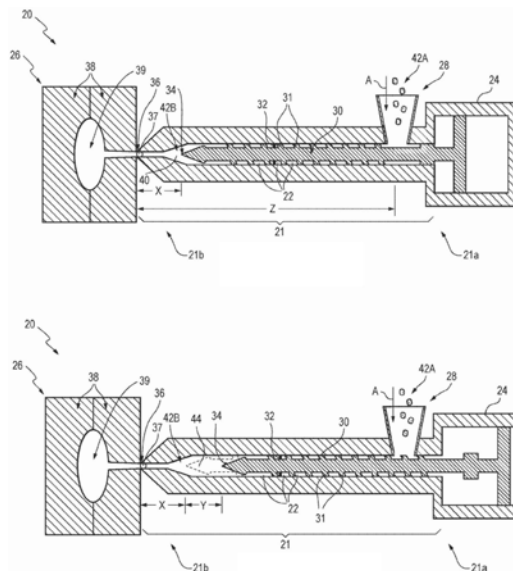
权利要求书2页 说明书50页 附图36页

(54) 发明名称

聚合物泡沫制品和制造聚合物泡沫的方法

(57) 摘要

模制聚合物泡沫制品被描述为具有新的泡沫结构。所述聚合物泡沫制品包括遍及制品整体存在的其中限定了多个气囊的连续聚合物基体，所述多个气囊包括在制品表面下方延伸500微米的表面区域中。表面区域的特征还为具有压缩气囊。即使当模制包括大于2cm的厚度、大于1000cm³的体积；或大于1000cm³的体积和大于2cm的厚度二者的聚合物泡沫制品时，也实现了新的泡沫结构。还描述了制造模制聚合物泡沫制品的方法。



1. 一种方法,包括:
将热塑性聚合物和发气剂源添加至挤出机;
将所述热塑性聚合物和所述发气剂源在所述挤出机中在压力下加热并混合以形成熔融充气混合物,其中所述熔融充气混合物的温度超过所述发气剂源的临界温度;
在所述挤出机的收集区中收集一定量的所述熔融充气混合物;
在所述收集区中限定膨胀体积以使所述收集区中的压力下降;
在所述限定之后允许经过一定时间的膨胀期;以及
分配来自所述收集区的熔融聚合物泡沫。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中选择所述膨胀体积以在所述收集区中提供总预期熔融泡沫体积的10%至300%。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述膨胀期为5秒至600秒。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述熔融充气混合物在所述膨胀期期间基本上不受干扰。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述分配为分配至模具。
6. 根据权利要求5所述的方法,还包括所述挤出机的所述收集区与所述模具之间的流体连接。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述分配包括所述熔融聚合物泡沫的线性流动。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,还包括将经分配的熔融聚合物泡沫冷却至低于所述热塑性聚合物的熔融转变的温度。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,还包括向所述挤出机中添加一种或更多种另外的材料,所述一种或更多种材料选自着色剂、稳定剂、增亮剂、成核剂、纤维、颗粒、和填料。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述发气剂源为发气剂以及所述添加为加压添加。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述发气剂源包括碳酸氢盐、多元羧酸或其盐或酯、或其混合物。
12. 一种热塑性聚合物泡沫制品,所述制品具有遍及其整体的泡沫结构,所述泡沫结构为其中限定了多个气囊的连续聚合物基体,此外其中所述制品的表面区域包括压缩气囊。
13. 根据权利要求12所述的聚合物泡沫制品,其中所述表面区域为所述制品的从其表面延伸500微米的区域。
14. 根据权利要求13所述的聚合物泡沫制品,其中所述制品包括距其表面大于500微米的压缩气囊。
15. 根据权利要求12至14中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中热塑性聚合物选自一种或更多种聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚(乳酸)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、四氟乙烯共聚物、聚醚砜、聚缩醛、聚芳酰胺、聚苯醚、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、离聚物、聚醚-酰胺嵌段共聚物、聚芳醚酮、聚砜、聚苯硫醚、聚酰胺-酰亚胺共聚物、聚(丁二酸丁二醇酯)、纤维素制品、多糖,以及其共聚物、合金、掺合物和共混物。

16. 根据权利要求12至15中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述连续聚合物基体还包含选自以下的一种或更多种另外的材料:着色剂、稳定剂、增亮剂、成核剂、纤维、颗粒、和填料。

17. 根据权利要求12至16中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述连续聚合物基体还包含滑石。

18. 根据权利要求12至17中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述连续聚合物基体包含混合塑料废物流。

19. 根据权利要求12至18中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述聚合物泡沫制品包括大于2cm的厚度。

20. 根据权利要求12至18中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述聚合物泡沫制品包括大于1000cm³的体积。

21. 根据权利要求12至18中任一项所述的聚合物泡沫制品,其中所述聚合物泡沫制品包括大于2cm的厚度和大于1000cm³的体积。

聚合物泡沫制品和制造聚合物泡沫的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年6月27日提交的且题为“Method for Molten Foam Injection Molding of Foamed Parts”的美国临时专利申请第62/867,516号的优先权。美国临时专利申请第62/867,516号在此通过引用完全并入,如在本文中完全阐述的。

背景技术

[0003] 由于提供了与实心聚合物制品相关的高强度,同时还实现密度的降低并因此实现用于形成选定体积的制品的聚合物的量的降低的高度期望的属性,因此发泡聚合物制品在工业中被广泛采用。此外,该工业享有由发泡制品与其实心对应物相比的重量降低所提供的益处,同时仍然获得由聚合物本身实现的强度、韧性、抗冲击性等益处。

[0004] 因此,该工业已经开发了用于将气体夹带到热塑性聚合物中以制造这样的泡沫制品的几种现在常规的方法。为了使用气体对发泡热塑性聚合物制品进行模制,商业指南和工业实践采用这样的熔融混合设备:可操作该熔融混合设备以在使气体或气体源与热塑性聚合物熔融混合,进一步地,在高于热塑性聚合物的熔融温度的温度下熔融混合的同时保持压力以限制设备内部中的气体膨胀。这样的方法和设备被设计成使气囊或气袋的形成最少化,否则所述气囊或气袋将通过熔融热塑性聚合物中的气体的膨胀而形成。因此,当驻留在熔融混合设备内并且布置在熔融混合设备内时,热塑性聚合物可以包含溶解或分散在其中的气体源或气体本身,同时不包括气囊或基本上不包括气囊。熔融热塑性聚合物和气体的处于或高于在大气压下将形成气囊的温度同时不包括气囊或基本上不包括气囊的混合物可以称为熔融充气混合物(molten pneumatic mixture)。气体或发气剂(pneumatogen)将在大气压下在熔融充气混合物中形成气囊的温度可以称为临界温度。因此,本领域中公知的熔融混合设备被设计成并且适合于制造并分配熔融充气混合物。此外,这样的设备适合于通过添加在特征温度下被释放或者通过在特征温度下的放热或吸热化学反应形成的初生气体、潜伏气体或潜在气体制造熔融充气混合物。初生气体、潜伏气体或潜在气体的临界温度是发生反应或气体被释放到热塑性聚合物中的温度。所有这样的材料和方法是充分了解的,并且出于该目的,不同设计的熔融混合设备可在商业上广泛获得。通常采用的熔融混合设备是这样的单螺杆挤出机或双螺杆挤出机:其被改良成在螺杆的远端处具有加压室以接收在混合期间通过操作螺杆将设定量或“注射量”的熔融充气混合物朝向加压室推进而行进的熔融充气混合物。

[0005] 在加压室中积累设定量或注射量后,将熔融充气混合物从熔融混合设备中分配并通过流体连接的管、管道等引导至获得期望形状的模具的腔中。通常进行分配以在热塑性聚合物仍为熔融的同时使通过释放压力而在模具腔中发生的发泡(气囊形成)的量最大化。然后将腔中的膨胀泡沫冷却以产生发泡制品。使用该方法模制的发泡部件在本领域中称为注塑泡沫塑料部件。该技术通常限于制造厚度为约2cm或更小的部件的范围内。

[0006] 采用发气剂源在模制部件中诱导泡沫结构的注射成型法可以从Bociaga等的最近的同行评审期刊文章“The influence of foaming agent addition,talc filler

content, and injection velocity on selected properties, surface state, and structure of polypropylene injection molded parts.”Cellular Polymers 2020, 39 (1) 3-30中了解。在该出版物中, 将对于4.1mm厚的标准注射成型ISO测试棒的模制通常所采用的过程条件系统地改变以创建过程设置和制剂变量(发气剂源的浓度、填料含量、注射速度、注射时间、保持时间和保持压力)的16种不同的组合。作者教导了控制过程和制剂在所得泡沫部件中的泡沫结构方面产生一些变化, 但所有变量均产生具有“表层”的部件, “表层”为描述接近不含或基本上不含气囊的注塑泡沫塑料制品的表面的高度特征区域的技术术语。

[0007] 对注射成型发泡制品的表面的检查以及对在表面下方在任何方向上延伸约500微米的区域的检查揭示了实心热塑性区域—即, 不含气囊或基本上不含气囊的区域。由根据常规注射成型法的注射成型产生的泡沫部件包括表层特征。此外, 根据所采用的方法、设备和材料, 大多数这样的部件的表层显著厚于500 μm , 并且可以为1mm、2mm、3mm、或甚至更厚。

[0008] 为了制造大型发泡部件(例如如货盘或手推车体), 以上常规方法是不足的, 因为在填充模具期间在熔融充气混合物流动和膨胀时, 大的模具腔引起过度的压降, 并且在填充期间可能形成气囊, 但随后从粘性聚物流中合并或泄漏。因此, 在“结构泡沫”模制的一些情况下, 同时使用多个喷嘴以快速填充大的或厚的模具腔。在另一些情况下, 可以在模具腔内施加显著的背压以防止在填充期间形成气囊; 在填充模具之后释放压力用于使气囊基本上形成在模具腔内。这两种方法通常以单一过程使用。

[0009] 然而, 前述结构泡沫模制方法没有解决实际上阻挡工业开发非常大的部件的问题。众所周知, 接近熔融物质表面的区域将比其内部冷却得更快, 并且在物质内形成温度的冷却梯度。物质内最深的点处的冷却速率最慢。就填充有大量熔融聚合物或充气混合物的大模具腔而言, 物质的内部区域可能冷却得如此慢使得热塑性塑料的粘性流动允许气囊合并, 从而形成大的不含聚合物的袋并破坏限定这样的泡沫的预期的连续聚合物基体。当聚合物冷却至低于其熔融转变的温度时, 这种作用可能通过聚合物体积的收缩而加剧。对于大型发泡部件, 这种作用甚至可能导致部件内部的泡沫结构的完全坍塌。

[0010] 在没有遍及部件的连续聚合物基体的情况下, 无法实现与发泡制品相关的组合的强度和密度降低。具有大的不含聚合物的区域或空隙的发泡部件损害部件的结构完整性, 这使得这样的部件不适合于其预期用途。这些严重的技术问题将聚合物泡沫的工业应用限于许多以其他方式高度有用且有益的应用。因此, 持续需要提供用于制造发泡制品, 特别是大的或厚的发泡制品的改进方法。持续需要获得始终具有连续泡沫结构的部件。特别需要获得具有大于2cm的厚度并且始终具有连续泡沫结构的部件。在工业中持续需要使用常规设备和材料来解决这样的需求。

发明内容

[0011] 本文描述了制造熔融聚合物泡沫的方法。所述方法包括: 将热塑性聚合物和发气剂源添加至挤出机; 将热塑性聚合物和发气剂源在挤出机中在压力下加热并混合以形成熔融充气混合物, 其中熔融充气混合物的温度超过发气剂源的临界温度; 在挤出机的收集区中收集一定量的熔融充气混合物; 限定收集区中的膨胀体积以使收集区中的压力下降; 在限定之后允许经过一定时间的膨胀期; 以及分配来自收集区的熔融聚合物泡沫。在实施方

案中,选择膨胀体积以在收集区中提供总预期熔融泡沫体积的10%至300%。在实施方案中,膨胀期为5秒至600秒。在实施方案中,熔融充气混合物在膨胀期期间不受干扰或基本上不受干扰。

[0012] 在实施方案中,分配为分配至成形元件;在一些实施方案中,成形元件为模具。在实施方案中,在挤出机的收集区与模具之间存在流体连接。在实施方案中,分配为熔融聚合物泡沫的无阻碍流动。在实施方案中,分配为熔融聚合物泡沫的线性流动。

[0013] 在实施方案中,所述方法还包括将经分配的熔融聚合物泡沫冷却至低于热塑性聚合物的熔融转变的温度。在实施方案中,对于挤出机的一种或更多种另外的材料,其中一种或更多种材料选自着色剂、稳定剂、增亮剂、成核剂、纤维、颗粒、和填料。在实施方案中,发气剂源为发气剂以及添加为加压添加。在另一些实施方案中,发气剂源包括碳酸氢盐、多元羧酸或其盐或酯、或其混合物。

[0014] 本文还公开了使用本文所述的方法、材料和设备制造的聚合物泡沫制品。在实施方案中,聚合物泡沫制品具有遍及其整体的表征为在其中限定了多个气囊的连续聚合物基体的泡沫结构。在实施方案中,聚合物泡沫制品的表面区域包括压缩气囊。在实施方案中,表面区域为从制品的表面延伸500微米的区域。

[0015] 本文还公开了热塑性聚合物泡沫制品,所述制品具有遍及其整体的泡沫结构,所述泡沫结构为在其中限定了多个气囊的连续聚合物基体,此外其中制品的表面区域包括压缩气囊。在一些实施方案中,表面区域为制品的从其表面延伸500微米的区域。在一些实施方案中,制品包括距其表面大于500微米的压缩气囊。在实施方案中,聚合物泡沫制品包括大于2cm的厚度;在另一些实施方案中,聚合物泡沫制品包括大于1000cm³、为1000cm³至5000cm³或甚至大于5000cm³的体积;以及在又一些实施方案中,聚合物泡沫制品包括大于1000cm³的体积和大于2cm的厚度、1000cm³至5000cm³的体积和大于2cm的厚度、或者大于5000cm³的体积和大于2cm的厚度。

[0016] 在实施方案中,用于制造聚合物泡沫制品的材料没有特别限制并且包括选自以下的热塑性聚合物:聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚(乳酸)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯、四氟乙烯共聚物、聚醚砜、聚缩醛、聚芳酰胺、聚苯醚、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、离聚物(ionomeric polymer)、聚醚-酰胺嵌段共聚物、聚芳醚酮(polyaryletherkeytone)、聚砜、聚苯硫醚、聚酰胺-酰亚胺共聚物、聚(丁二酸丁二醇酯)、纤维素制品、多糖、及其共聚物、合金、掺合物和共混物。在一些实施方案中,热塑性聚合物为混合的塑料废物流。连续聚合物基体任选地还包含选自以下的一种或更多种另外的材料:着色剂、稳定剂、增亮剂、成核剂、纤维、颗粒、和填料。

[0017] 其他目的和特征在下文中将部分地明显并且部分地指出。

附图说明

[0018] 图1A至1B示出了可用于进行本文所述的方法的熔融混合设备。

[0019] 图2-1是如实施例1中所描述的根据标准泡沫成型法模制的部件的照片图像。图2-2是如实施例1中所描述的根据熔融泡沫注射成型(molten-foam injection molding, MFIM)法模制的部件的照片图像。图2-3和2-5是从如实施例1中所描述的根据标准泡沫成型法制造的部件中切割的块的照片图像。图2-2和2-3是从如实施例1中所描述的根据MFIM法

制造的部件中切割的块的照片图像。

[0020] 图3A是如实施例2中所描述的根据标准泡沫成型法制造并被切割成两块以显示截面的部件A的截面的照片图像。图3B是如实施例2中所描述的根据MFIM法制造并被切割成两块以显示截面的部件B的截面的照片图像。

[0021] 图4A是如实施例2中所描述的根据MFIM法制造并被切割成两块以显示截面的部件C的截面的照片图像。图4B是如实施例2中所描述的根据标准泡沫成型法制造并被切割成两块以显示截面的部件D的截面的照片图像。

[0022] 图5是包括如实施例3中所描述的试验B的针对不同减压时间的部件密度对减压体积的图的图。

[0023] 图6是包括针对如实施例4中所描述的在试验A、B和C中制造的部件的应变对时间的图的图。

[0024] 图7示出了如实施例4中所描述的部件A、B和C的不同方面的视图的照片图像。

[0025] 图8示出了如实施例4中所描述的部件A'、B'、C'和D'的截面的照片图像视图。

[0026] 图9是如实施例5中所描述的两个部件的图。

[0027] 图10是如实施例6中所描述的根据MFIM法制造的第一部件的断层成像扫描的等距图像。

[0028] 图11是如实施例6中所描述的图10中示出的截面平面的图像。

[0029] 图12是包括如实施例6中所描述制造的第一部件的平均孔尺寸和孔计数相对于孔圆度的图的图。

[0030] 图13是如实施例6中所描述的第二(球形)部件的截面的X射线断层成像图像的图。

[0031] 图14是包括如实施例6中所描述制造的第二(球形)部件的平均孔尺寸和孔计数相对于孔圆度的图的图。

[0032] 图15是如实施例7中所描述的根据MFIM法制造的断裂的三英寸直径复合球的断裂表面的显微照片。

[0033] 图16是如实施例7中所描述的根据MFIM法制造的断裂的三英寸直径复合球的断裂表面的显微照片图像。

[0034] 图17是如实施例7中所描述的根据MFIM法制造的断裂的三英寸直径复合球的断裂表面的显微照片图像。

[0035] 图18是如实施例7中所描述的根据MFIM法制造的断裂的三英寸直径复合球的断裂表面的显微照片图像。

[0036] 图19示出了来自如实施例8中所描述的根据标准泡沫成型法运行10、运行11、运行14和运行15制造的ISO棒部件的截面的显微照片图像。

[0037] 图20示出了来自如实施例8中所描述的根据MFIM法运行9、运行10、运行15、和运行16制造的ISO棒部件的截面的显微照片图像。

[0038] 图21示出了如实施例8中所描述的根据MFIM法运行9制造的ISO棒部件的截面的显微照片以及根据MFIM法运行9制造的重复部件的应力-应变图。

[0039] 图22包括如实施例8中所描述的根据标准泡沫成型法运行10制造的ISO棒部件的截面的显微照片以及根据标准泡沫成型法运行10制造的重复部件的应力-应变图。

[0040] 图23包括来自如实施例8中所描述的根据标准泡沫成型法运行15制造的ISO棒部

件的X射线断层成像的两个图像。

[0041] 图24包括来自如实施例8中所描述的根据MFIM法运行9制造的ISO棒部件的X射线断层成像的两个图像。

[0042] 图25是来自如实施例9中所描述的根据MFIM法制造的大型拉伸棒部件的X射线扫描的图像。

[0043] 图26包括如实施例9中所描述的根据MFIM法制造的八个大型拉伸棒部件的截面。

[0044] 图27是如实施例9中所描述的根据MFIM法制造的大型拉伸棒部件的X射线断层成像图像。

[0045] 图28包括如实施例10中所描述的根据MFIM法制造的拉伸棒部件内的不同深度处的一系列X射线断层成像图像以及根据标准泡沫成型法制造的拉伸棒部件内的不同深度处的一系列图像。

[0046] 图29是包括如实施例10中所描述的根据MFIM法制造的拉伸棒部件的孔计数对深度的图以及根据标准泡沫成型法制造的拉伸棒部件的孔计数对深度的图的图。

[0047] 图30是包括如实施例10中所描述的根据MFIM法制造的拉伸棒部件的孔圆度对深度的图以及根据标准泡沫成型法制造的拉伸棒部件的孔圆度对深度的图的图。

[0048] 图31是包括如实施例10中所描述的根据MFIM法制造的拉伸棒部件的孔尺寸对深度的图以及根据标准泡沫成型法制造的拉伸棒部件的孔尺寸对深度的图的图。

[0049] 图32是如实施例12中所描述的根据反向MFIM法制造的样品20的照片。

[0050] 图32是如实施例12中所描述的根据反向MFIM法制造的样品20的照片。

[0051] 图33是如实施例12中所描述的根据MFIM法制造的样品10的照片。

[0052] 图34是示出如实施例12中所描述的根据反向MFIM法制造的样品20的截面的照片。

[0053] 图35是示出如实施例12中所描述的根据MFIM法制造的样品10的截面的照片。

[0054] 图36是如实施例12中所描述的样品10 (MFIM) 和样品20 (反向MFIM) 的孔计数对深度 (距表面的距离) 的图。

[0055] 图37是如实施例12中所描述的样品10 (MFIM) 和样品20 (反向MFIM) 的孔尺寸对深度 (距表面的距离) 的图。

[0056] 图38是包括如实施例12中所描述的来自压缩模量测量的样品10 (MFIM) 的平均应力对应变的图以及样品20 (反向MFIM) 的图的图。

[0057] 图39是包括如实施例12中所描述的来自弯曲模量测量的样品10 (MFIM) 的平均应力对应变的图以及样品20 (反向MFIM) 的图的图。

[0058] 图40是如实施例14中所描述的由不同密度的三种茂金属聚乙烯 (mPE) 材料制成并且根据MFIM法制造的来自压缩模量测量的应力对应变的图的图。

[0059] 图41示出了可用于进行本文所述的方法的模具配置。

[0060] 在整个附图中,相应的附图标记指示相应的部件。

具体实施方式

[0061] 虽然本公开内容提供了对优选实施方案的参照,但是本领域技术人员将认识到,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行改变。将参照附图详细描述多个实施方案,其中遍及若干视图,相同的附图标记表示相同的部件和组件。对多个实

实施方案的参照不限制在此所附的权利要求的范围。此外,本说明书中阐述的任何实例不旨在是限制性的并且仅阐述所附权利要求的许多可能实施方案中的一些。

[0062] 除非另外限定,否则本文中所使用的所有技术术语和科学术语具有与本领域普通技术人员通常理解的相同的含义。在冲突的情况下,以本文件(包括定义)为准。下面描述优选的方法和材料,但是在本发明的实践或测试中可以使用与本文描述的方法和材料相似或等同的方法和材料。本文中提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献均通过引用整体并入。本文中公开的材料、方法和实例仅是说明性的并且不旨在是限制性的。

[0063] 如本文所用,“聚合物基体”(包括“连续聚合物基体”、“热塑性聚合物基体”、“熔融聚合物基体”和类似术语)是指连续的固体或熔融热塑性聚合物相或限定连续相的一定量的固体或熔融热塑性聚合物。

[0064] 如本文所用,“熔融混合物”意指熔融热塑性聚合物或熔融热塑性聚合物的混合物,任选地包含与熔融热塑性聚合物或其混合物混合的一种或更多种另外的材料。

[0065] 如本文所用,“熔融充气混合物”意指热塑性聚合物和发气剂源的混合物,其中聚合物处于高于其熔融温度的温度并且混合物的温度超过发气剂源的临界温度,此外,其中混合物的特征为没有气囊或基本上没有气囊。熔融充气混合物在足以防止气囊形成,或基本上防止气囊形成,或使发气剂源作为气体或超临界液体溶解或分散在热塑性聚合物内的压力下存在。关于熔融充气混合物的“基本上防止气囊形成”、“基本上没有气囊”以及类似术语意指虽然可以使用压力条件来防止在熔融混合物中形成气囊,但在获得并保持加压的熔融混合物的情况下,加工设备中的缺陷、部件磨损等可能导致不干扰整体的无意的压力损失。

[0066] 如本文所用,“泡沫”、“聚合物泡沫”、“热塑性聚合物泡沫”、“熔融泡沫”、“熔融聚合物泡沫”以及类似术语通常是指限定分散在其中的作为不连续相的多个气囊的连续聚合物基体。

[0067] 如本文所用,术语“气囊”意指由连续热塑性聚合物基体限定并被连续热塑性聚合物基体包围的离散空隙。

[0068] 如本文所用,术语“发气剂”意指能够在熔融热塑性聚合物基体内限定气囊的气态化合物。

[0069] 如本文所用,术语“临界温度”意指发气剂源在大气压下产生发气剂的温度。

[0070] 如本文所用,术语“发气剂源”是指这样的潜伏发气剂、潜在发气剂或初生发气剂:添加至热塑性聚合物基体中或存在于热塑性聚合物基体内,例如溶解在基体中和/或作为超临界流体存在于其中;或呈通过化学反应产生发气剂的有机化合物的形式;或这些的组合;或者其中发气剂源在发气剂源的临界温度特征下为发气剂,成为发气剂,或产生发气剂。

[0071] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”(“having/has”)、“可以”、“含有”及其变体旨在为不排除另外的动作或结构的可能性的开放式过渡短语、术语或词语。除非上下文另外明确指出,否则单数形式“一种/个/者”(“a/an/the”)包括复数引用。无论是否明确阐述,本公开内容还考虑“包括”本文中呈现的实施方案或要素、“由”本文中呈现的实施方案或要素“组成”以及“基本上由”本文中呈现的实施方案或要素“组成”的另一些实施方案。

[0072] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情况可能发生但不

必发生,并且意指该描述包括该事件或情况发生的情况和该事件或情况不发生的情况。

[0073] 如本文所用,在描述本公开内容的实施方案时所采用的修饰例如组合物中成分的量、浓度、体积、过程温度、过程时间、产率、流量、压力和类似值及其范围的术语“约”是指可能例如通过以下发生的数值数量的变化:通过用于制造化合物、组合物、浓缩物或使用制剂的典型测量和处理步骤;通过这些步骤中的无意误差;通过用于进行这些方法的起始材料或成分的制造、来源或纯度的差异,以及类似的相近考虑因素。术语“约”还涵盖由于具有特定初始浓度或混合物的制剂的老化而不同的量,以及由于混合或加工具有特定初始浓度或混合物的制剂而不同的量。在由术语“约”修饰的情况下,在此所附的权利要求包括这些量的等同方案。此外,除非上下文具体地限制,否则在采用“约”来描述值的范围例如“约1至5”的情况下,该陈述意指“1至5”和“约1至约5”和“1至约5”和“约1至5”。

[0074] 如本文所用,术语“基本上”意指如该术语在美国专利法中解释的“主要由……组成”,并且包括如该术语在美国专利法中解释的“由……组成”。例如,“基本上不含”特定化合物或材料的组合物可以不含该化合物或材料,或者可以具有例如通过无意的污染、副反应、或不完全纯化而存在的少量的该化合物或材料。“少量”可以为痕量、不可测量的量、不干扰值或特性的量、或者如上下文中提供的一些其他量。“基本上仅”具有提供的列表的组分的组合物可以仅由那些组分组成,或者具有存在的痕量的一些其他组分,或者具有不实质影响该组合物的特性的一种或更多种另外的组分。此外,在描述本公开内容的实施方案时所采用的修饰例如组合物中的成分的类型或量、特性、可测量的量、方法、值、或范围的“基本上”是指不以否定预期的组合物、特性、量、方法、值、或范围的方式影响整体所列举的组合物、特性、量、方法、值、或其范围的变化。在由术语“基本上”修饰的情况下,在此所附的权利要求包括根据该定义的等同方案。

[0075] 如本文所用,任何列举的值的范围考虑该范围内的所有值,并且应被解释为用于列举具有为所列举范围内的实数值的端点的任何子范围的权利要求的支持。作为假设的说明性实例,本说明书中的1至5的范围的公开内容应被认为支持以下范围中的任一者的权利要求:1至5;1至4;1至3;1至2;2至5;2至4;2至3;3至5;3至4;和4至5。

[0076] 在本文公开的实施方案中,将熔融聚合物泡沫挤出的方法包括以下,主要由以下组成,或由以下组成:将热塑性聚合物和发气剂源添加至位于挤出机的第一端上的入口;将热塑性聚合物和发气剂源在挤出机中加热并混合以形成熔融充气混合物,其中熔融充气混合物的温度超过发气剂源的临界温度;在挤出机的邻近挤出机的第二端定位的筒体区中收集一定量的熔融充气混合物;在筒体区中形成膨胀体积,其中该形成使筒体区中的压力下降;在压力下降之后允许经过一定时间;以及分配来自挤出机的熔融聚合物泡沫。

[0077] 在实施方案中,挤出机是被设计成并且适合于将热塑性聚合物及其混合物任选地与一种或更多种另外的材料(例如填料、成核剂、稀释剂、稳定剂、增亮剂等)一起熔融、混合和分配的任何机器;以及此外,其中挤出机包括用于收集大量混合的熔融材料的收集区,并且还能够伴随有压降的收集区中形成膨胀体积。挤出机在工业上是公知的,并且广泛用于对熔融热塑性聚合物进行熔融、混合和控制。在实施方案中,挤出机适合于并且被设计成用于将热塑性聚合物和发气剂源的混合物熔融、混合和分配。这样的挤出机适合于在足以防止或基本上防止在熔融充气混合物中形成气囊的压力下获得熔融充气混合物。

[0078] 在实施方案中,可用于进行本方法的挤出机包括内部体积,所述内部体积在本领

域中称为挤出机的“筒体”，被设计成并且适合于接收固体热塑性聚合物，还适合于进行固体热塑性聚合物的熔融和混合。在实施方案中，挤出机限定了这样的内部体积：其被设计成用于接收固体热塑性聚合物和发气剂或发气剂源，还用于进行至少聚合物的熔融以及用于将发气剂或发气剂源与熔融聚合物混合以获得熔融充气混合物。在实施方案中，挤出机还包括用于收集大量熔融充气混合物材料的收集区。在实施方案中，挤出机还包括在伴随有压降的收集区中形成膨胀体积的装置。

[0079] 在实施方案中，挤出机为注射成型机。在实施方案中，挤出机为由伊利诺伊州绍姆堡市的Plustech Inc. 销售的SODICK™模制机。在实施方案中，挤出机包括布置在内部体积（在本领域中称为“筒体”）内的一个或两个本领域中称为“螺杆”的构件。在实施方案中，螺杆整体上具有正圆柱形形状，并且还包括称为“螺纹”（“flight”）的一个或更多个突出的螺纹构件。在一些实施方案中，挤出机为被限定为包括一个可移动地布置在筒体内的螺杆的单螺杆挤出机，所述螺杆用于使圆筒围绕其轴旋转、用于使圆筒沿其轴横向移动、或用于包括旋转和横向移动二者的组合移动。在另一些实施方案中，挤出机为双螺杆挤出机，所述双螺杆挤出机被限定为包括以相对于彼此基本上平行且邻近的关系可移动地布置在筒体内的两个螺杆，此外其中各螺杆可移动地布置在筒体内以用于使圆筒围绕其轴旋转、用于使圆筒沿其轴横向移动、或用于包括旋转和横向移动二者的组合移动。双螺杆挤出机的螺杆进一步被布置成使得当以逆向旋转方式转动时螺杆的动作限定了布置在筒体内的熔融热塑性聚合物的设计的混合和传输模式。

[0080] 在实施方案中，挤出机还适合于并且被设计成接收固体热塑性聚合物。在实施方案中，挤出机的筒体还适合于并且被设计成通过包括接近挤出机的第一端定位并且适合于将固体热塑性聚合物添加至筒体中的入口来接收固体热塑性聚合物。固体热塑性聚合物以任何合适的形式例如珠粒、丸粒、粉末、带状物、或块（其全部为技术人员熟悉的形式）添加至入口。在实施方案中，挤出机包括第二、第三或者甚至第四或更高数量的入口，这些入口被设计成并且适合于将一种或更多种另外的材料（包括一种或更多种固体、液体或气体）添加或引入至挤出机的内部体积，还适合于将一种或更多种另外的材料与热塑性聚合物混合。挤出机的内部体积适合于将热塑性聚合物和任选地一种或更多种另外的材料接收、容纳和熔融；并且使热塑性聚合物和任选的一种或更多种另外的材料经受加热、剪切和混合以形成熔融混合物，同时在通常从其第一端行进到其第二端的方向上传输熔融混合物。在挤出机为单螺杆挤出机或双螺杆挤出机的实施方案中，剪切、混合和传输通过使螺杆旋转或使两个螺杆逆向旋转来实现。

[0081] 在实施方案中，挤出机内部体积或其一部分被一个或更多个热源包围或部分包围。在多个实施方案中，适当地适合于加热挤出机内部体积的热源包括加热水套、加热油套、电阻加热器、明火焰或夹套火焰（jacketd flame）、或者另外的热源。热源是可操作的以升高挤出机的内部体积中的温度。温度由操作者适当地选择以用于使热塑性聚合物熔融和/或在挤出机内部体积的一部分内保持期望的温度。在实施方案中，挤出机适合于包括多于一个热源，其中热源是可独立操作的以使技术人员能够在内部体积内提供一系列温度“区域”。在与将一种或更多种材料添加至挤出机入口或从挤出机出口分配一种更多种材料相关的一些挤出机中可以包括另外的温度区域。在实施方案中，一个或更多个温度区域内的温度由操作者设定以用于对热塑性聚合物和任选地一种或更多种另外的材料的熔融、混

合、剪切和传输的增大的控制和优化。

[0082] 挤出机被常规设计成并且适合于在熔融混合物的加热、混合和传输期间在挤出机的内部体积内施加并保持压力。在实施方案中,挤出机被设计成并且适合于在熔融混合物的加热、混合和传输期间在内部体积或筒体内施加并保持第一压力。在实施方案中,在熔融充气混合物的加热、混合和传输期间筒体内部的压力足以防止或基本上防止熔融充气混合物从筒体中泄漏。在实施方案中,当筒体内的温度超过发气剂源的临界温度时,筒体内的压力足以防止熔融充气混合物形成气囊。在实施方案中,当筒体内的温度超过发气剂源的临界温度时,筒体内的压力基本上足以防止熔融充气混合物形成气囊。在本段所描述的这样的实施方案中,“基本上”是指如技术人员熟悉的由于挤出机和/或螺杆的制造、老化或使用方式而导致的材料从筒体的无意泄漏或压力从筒体的无意损失。此外,在这样的实施方案中,在“足以防止熔融充气混合物形成气囊”的语境中的“基本上”意指在对熔融充气混合物保持压力的同时,小百分比(例如最高至10%)的发气剂可能无意地形成气囊;但是操作者的目标是保持足够的压力以防止气囊形成。

[0083] 在实施方案中,挤出机的筒体包括收集区,所述收集区用于收集一定量的熔融混合物以为从挤出机中分配熔融混合物作准备。熔融混合物的质量由使用者选择。在实施方案中,熔融混合物为熔融充气混合物。在这样的实施方案中,用于描述在挤出机筒体的收集区中收集大量的熔融充气混合物的技术术语称为“建立注料”。如注射成型领域中的技术人员将理解的,为了建立注料,通过以下收集大量的熔融充气混合物:通过经由一个或多个螺杆的旋转(或另外的混合元件)将熔融充气混合物从挤出机的第一端朝向第二端传输一即,朝向收集区并传输到收集区中,并且通过进一步使熔融充气混合物在收集区中积累,直至收集全部期望质量的熔融充气混合物并将其布置在筒体的收集区中。收集区位于挤出机的第二端与一个或多个螺杆之间,并且与筒体的其余部分处于加压连通。

[0084] 在用于形成热塑性聚合物泡沫的常规注射成型中,通过经由一个或多个螺杆的旋转(或另外的混合元件)将熔融充气混合物朝向收集区传输并传输到收集区中,在收集区中收集或“建立”大量的熔融充气混合物或“注料”。当全部选定质量的熔融充气混合物布置在收集区内时,称为建立了注料。技术人员将理解的是,熔融混合设备的前述描述(例如挤出机或其他熔融混合设备的机械元件和特征)以及此外制造熔融充气混合物并将熔融充气混合物收集成注料的方法的前述描述与常规设备和使用这样的设备制造熔融充气混合物并建立其注料的方法一致。

[0085] 根据这些已知的方法和设备,当存在于筒体中(包括在混合、加热、传输和收集期间)时,以及此外当被布置在收集区内时,通常防止或基本上防止熔融充气混合物的注料形成气囊。常规地,当在收集区中收集期望的注料时,打开位于收集区与位于挤出机第二端上的出口之间的闸门或门,从而提供从筒体到出口的流体连接以从挤出机中分配注料。在一些实施方案中,当打开闸门或门时,施加机械柱塞以将熔融充气混合物从筒体推动并通过出口。在实施方案中,以在朝向挤出机第二端的方向上的横向移动适当地采用一个或多个螺杆,这进而将熔融充气混合物从筒体的收集区推动并通过出口。

[0086] 我们发现,在挤出机的收集区中建立熔融充气混合物的注料之后,有利于在挤出机的收集区中形成、提供或限定膨胀体积,其中限定伴随收集区中的压降;允许在限定之后度过在本文中称为膨胀期的一段时间;并在膨胀期之后从挤出机中分配注料。这样的实施

方案中的注料以熔融聚合物泡沫的形式进行分配。在实施方案中,邻近布置在挤出机的收集区内的注料限定膨胀体积。在实施方案中,当膨胀体积处于被限定的过程中时,不使注料混合或经受施加的剪切或延伸。在实施方案中,在膨胀期期间不传输注料。在实施方案中,在膨胀期期间允许注料在收集区中不受干扰或基本上不受干扰地静置或驻留。在任一前述实施方案中,可以在膨胀期期间加热注料;然而,在一些实施方案中,在膨胀期期间不向注料中添加热。

[0087] 在经过或度过膨胀期之后,可以从挤出机的第二端分配熔融聚合物泡沫。熔融聚合物泡沫包括多个气囊。不受理论的限制,我们认为当使熔融充气混合物经受膨胀的体积并伴随压降(第二压力)时形成气囊。根据已知的物理学原理,气囊的形成很可能是由在筒体的收集区中对膨胀体积的限定和伴随的压降以及其中通过发气剂的作用形成气囊的膨胀期引起的。在一些实施方案中,在建立注料之后限定膨胀体积产生归因于被分配的熔融聚合物泡沫的优异特性。换言之,我们发现在压力下形成熔融充气混合物然后在分配该混合物(例如进入模具腔中)之前降低压力并伴随形成限定的体积产生熔融聚合物泡沫,所述熔融聚合物泡沫在冷却时提供了具有意想不到的且高度有益的物理特性的凝固的聚合物泡沫制品。

[0088] 我们发现根据前述方法从挤出机中分配的熔融聚合物泡沫获得了显著的技术益处。在由将熔融聚合物泡沫冷却至低于热塑性聚合物的熔融转变温度的温度产生的凝固的聚合物泡沫中观察到这些益处。使用在膨胀期之后从挤出机中分配的熔融聚合物泡沫制造的制品的结构在宏观和微观二者上与通过常规方法制造的聚合物泡沫不同;并且表现出例如适用于结构构件的优异特性。使用本文所述的方法、设备和材料制造的聚合物泡沫制品的特征为具有遍及其整体的连续热塑性基体和遍及聚合物泡沫制品整体分布的多个气囊。该特征对于以下制品而言是符合的:厚度大于2cm,体积大于1000cm³或者除体积大于1000cm³、在1000cm³至5000cm³之间、或甚至大于5000cm³之外厚度也大于2cm的制品;以及此外,包括大于1000cm³的体积和大于2cm的厚度、1000cm³至5000cm³的体积和大于2cm的厚度、或者大于5000cm³的体积和大于2cm的厚度的制品。

[0089] 在实施方案中,在单螺杆挤出机中限定膨胀体积适当地通过将螺杆朝向挤出机的第一端并远离挤出机的收集注料的收集区横向地移动来实现。在实施方案中,在双螺杆挤出机中限定膨胀体积通过将两个螺杆朝向挤出机的第一端并远离挤出机的收集注料的区域横向地移动来实现。横向移动任选地伴随一个或多个螺杆的旋转。即,可以在横向移动期间使一个或两个螺杆旋转,或者可以在横向移动期间停止旋转。将理解的是,通过一个或两个螺杆的横向移动限定膨胀体积由挤出机的操作者有利地选择以提供选定的膨胀体积。即,一个或多个螺杆的横向移动的距离由操作者适当地选择以限定选定的膨胀体积。

[0090] 因此,在实施方案中,操作者以膨胀体积为目标向收集区中添加足够的体积以容纳总预期熔融聚合物泡沫体积;或其一些百分比。可以基于为建立注料而添加的热塑性聚合物和发气剂源加上任何另外的材料的量来计算注料的总预期熔融聚合物泡沫体积,此外假设所有发气剂源将帮助在待获得的熔融聚合物泡沫中形成气囊。技术人员将理解的是,工业上获得的发气剂源提供有适合于基于为制造注料而添加的发气剂源的量来计算总预期熔融聚合物泡沫体积的信息以及其他加工条件。在实施方案中,膨胀体积为注料体积与预期熔融聚合物泡沫体积之差。在实施方案中,膨胀体积以以下为目标:在收集区中提供总

预期熔融聚合物泡沫体积的10%至100%，例如注料体积与预期熔融聚合物泡沫体积之差的15%至100%、或20%至100%、或25%至100%、或30%至100%、或35%至100%、或40%至100%、或45%至100%、或50%至100%、或55%至100%、或60%至100%、或65%至100%、或70%至100%、或75%至100%、或80%至100%、或85%至100%、或90%至100%、或10%至95%、或10%至90%、或10%至85%、或10%至80%、或10%至75%、或10%至70%、或10%至65%、或10%至60%、或10%至55%、或10%至50%、或10%至45%、或10%至40%、或10%至35%、或10%至30%、或10%至25%、或10%至20%、或10%至15%、或15%至20%、或20%至25%、或25%至30%、或30%至35%、或35%至40%、或40%至45%、或45%至50%、或50%至55%、或55%至60%、或60%至65%、或65%至70%、或70%至75%、或75%至80%、或80%至85%、或85%至90%、或90%至95%、或95%至100%。在又一些实施方案中，膨胀体积为注料体积与预期熔融聚合物泡沫体积之差的100%至300%，例如注料体积与预期熔融聚合物泡沫体积之差的100%至105%、或100%至110%、或100%至115%、或100%至120%、或105%至110%、或110%至115%、或115%至120%、或120%至125%、或120%至150%、或150%至200%、或200%至250%、或250%至300%。

[0091] 在限定膨胀体积之后，在从挤出机中分配熔融聚合物泡沫之前，允许度过或经过一段时间。在实施方案中，该段时间称为膨胀期。在一些实施方案中，在膨胀期期间，在膨胀期期间在收集区内不进行混合、传输、剪切或其他物理操作或另外的体积变化。相反，在这样的实施方案中，在膨胀期期间使注料在收集区内静置。在膨胀期结束时，从挤出机出口中分配熔融聚合物泡沫。在实施方案中，将熔融聚合物泡沫分配到模具腔中，并将熔融聚合物泡沫冷却至低于热塑性聚合物的熔融转变的温度以获得凝固的聚合物泡沫制品。

[0092] 在实施方案中，根据样品的质量、发气剂源和量以及注料中存在的任何另外的材料，由操作者将膨胀期选择为约5秒至600秒。在实施方案中，膨胀期为5秒至600秒、或5秒至500秒、或5秒至400秒、或5秒至300秒、或20秒至600秒、或20秒至500秒、或20秒至400秒、或20秒至300秒、或10秒至200秒、或20秒至200秒、或30秒至200秒、或40秒至200秒、或50秒至200秒、或5秒至190秒、或5秒至180秒、或5秒至170秒、或5秒至160秒、或5秒至150秒、或5秒至140秒、或5秒至130秒、或5秒至120秒、或5秒至110秒、或5秒至100秒、或5秒至90秒、或5秒至80秒、或5秒至70秒、或5秒至60秒、或5秒至50秒、或5秒至40秒、或5秒至30秒、或5秒至20秒、或5秒至10秒、或10秒至15秒、或15秒至20秒、或20秒至25秒、或25秒至30秒、或30秒至35秒、或35秒至40秒、或40秒至45秒、或45秒至50秒、或50秒至55秒、或55秒至60秒、或60秒至70秒、或70秒至80秒、或80秒至90秒、或90秒至100秒、或100秒至110秒、或110秒至120秒、或120秒至130秒、或130秒至140秒、或140秒至150秒、或150秒至160秒、或160秒至170秒、或170秒至180秒、或180秒至190秒、或190秒至200秒、或200秒至250秒、250秒至300秒、或300秒至350秒、或350秒至400秒、或400秒至450秒、或450秒至500秒、或500秒至550秒、或550秒至600秒。

[0093] 当将熔融聚合物泡沫冷却至低于热塑性聚合物的熔融温度的温度以得到凝固的聚合物泡沫时，使用前述方法引起形成在以下部分中描述的获得若干显著技术益处的熔融聚合物泡沫。聚合物泡沫制品的特征通常为具有限定遍及制品整体分散的多个气囊的连续聚合物基体的整体制品。在实施方案中，聚合物泡沫制品的特征特别地为具有限定分散在制品的表面区域中的多个气囊的连续聚合物基体，其中表面区域被限定为制品的在制品表

面(聚合物泡沫-空气界面)与距表面内部500微米距离之间的区域。

[0094] 图1A中示出了有效地用于进行上述方法的设备的代表性实施方案。图1A是根据本文公开的实施方案的示例性单螺杆注射成型设备20的示意图,所述单螺杆注射成型设备20可用于执行本文所述的方法以制造熔融聚合物泡沫和同样在本文中公开的聚合物泡沫制品。如图1A中所示,注射成型系统20包括筒体21,所述筒体21附接至马达或驱动段24和模具段26。筒体21包括第一端21a、第二端21b,并且限定了中空内部筒体部分22。筒体部分22还限定了邻近筒体第二端21b的喷嘴36。螺杆30布置在筒体部分22内并且包括螺杆尖端部分34。螺杆30可操作地连接到马达段24以用于使螺杆30围绕其中心轴旋转;或用于由箭头Z指示的横向移动。螺杆30的横向移动可以在通常从筒体第一端21a朝向筒体第二端21b的方向上;或者在从筒体第二端21b朝向筒体第一端21a的方向上。螺杆30在任一方向上的横向移动任选地进一步与旋转移动相结合。螺杆30还包括一个或更多个螺纹31,所述一个或更多个螺纹31是用于将筒体部分22内存在的材料通常从筒体第一端21a朝向筒体第二端21b混合并传输的混合元件。通过筒体21内的螺杆螺纹31以及还通过止回阀32的位置,螺杆30可在筒体部分22中可加压密封的关系布置在筒体部分22内,以使得能够在筒体部分22内保持超过大气压的压力。截止阀37接近第二端20b连接至筒体21,并且是可操作的以控制喷嘴36与模具段26之间的流体连接、加压连接或二者。布置在筒体部分22内并且围绕螺杆30的止回阀32是可操作的以防止背压将驻留在筒体部分22中的材料朝向筒体第一端21a推动,并因此提供了截止阀37与止回阀32之间的可加压密封、流体密封或可加压流体密封的关系。

[0095] 此外关于图1A,模具段26包括如所示的两个模具部分38。模具部分38可移除地接合在一起以限定腔39。在一些实施方案中,模具部分38中的一者或更多者是可移动的以允许从其中放出凝固的聚合物泡沫制品。在一些实施方案中,模具部分38处于彼此接触的关系;在另一些实施方案中,模具部分28通过间隙间隔开。

[0096] 在实施方案中,使用诸如图1A至1B中所示的系统20的设备适当地进行本文公开的方法。在图1A中,如由箭头A所示,通过入口28将包含选定量的热塑性聚合物、发气剂和任选地一种或更多种另外的材料的选定质量的混合物42A添加至筒体部分22中。在一些实施方案中,发气剂源为发气剂以及入口28或另外的入口(未示出)为与筒体部分22加压连接的气体入口;并且在选定的压力下将发气剂添加至气体入口,同时将非气态材料添加至入口28。在通过入口28将混合物42A添加至筒体部分22期间,可操作马达24以使螺杆30旋转。螺杆30的旋转将混合物42A传输并混合至螺杆尖端34。适当地采用热源(未示出)以向筒体部分22内的混合物42A中添加热。马达24使螺杆30旋转以在通常从筒体21的第一端21a朝向第二端21b行进的方向上传输筒体部分22中存在的混合物42A,直至到达螺杆尖端34。此外,在传输期间螺杆30的旋转提供了混合物42A的混合。当混合物42A通过螺杆30的旋转传输并混合时,使邻近筒体部分22的加热元件或加热带(未示出)运行以加热混合物42A。邻近筒体部分22可以存在多个加热区域以改变筒体21的第一端21a与第二端21b之间的筒体部分22内部的温度。在传输期间,可操作在筒体部分22内旋转的螺杆30以将混合物42A混合;并且当传输混合物时向混合物中添加热,从而至少在到达筒体21的第二端21b之前将混合物的温度升高至高于热塑性聚合物的熔点以将混合物42A转变为熔融充气混合物42B。此外,螺杆30布置在筒体部分22内,此外其中螺纹31在螺杆30的旋转期间与筒体21接触;结合止回阀32、处于关闭位置的截止阀37或二者在筒体部分22内提供了可加压密封的关系,由此熔融

充气混合物42B在超过大气压的压力下存在于筒体部分22中。即使发气剂源高于其临界温度,筒体部分22内的压力也足以防止或基本上防止气囊形成。

[0097] 此外,操作螺杆30的旋转以将加压熔融充气混合物朝向螺杆尖端34传输,从而在筒体部分22的收集区40内传输或积累选定质量的加压熔融充气混合物42B。收集区40被限定为图1A中的筒体部分22的在止回阀32与截止阀37之间延伸的体积内的区域,进一步被限定为筒体部分22的沿筒体21的X距离定位的区域。在筒体部分22的收集区40中收集或积累选定质量或“注射量”的加压熔融充气混合物42B。收集区40内的压力足以防止或基本上防止在熔融充气混合物中形成气囊。在实施方案中,注料基本上充满收集区40。

[0098] 建立熔融充气混合物42B的注料使用技术人员熟悉的常规方法来实现。用于建立用于注射成型的注料的方法和材料的常规变化和已知变化被本文所述的方法涵盖。在建立注料之后,可以使其经受本文公开的方法以获得本文公开的关于形成聚合物泡沫和聚合物泡沫制品的所有技术益处。例如,为了形成注料,适当地采用例如由马萨诸塞州威明顿市的Trexel Inc.所采用的MUCCELL®高压过程的方法,其中在加压混合下将作为气体的发气剂源直接添加至挤出机以防止或基本上防止气囊形成,然后是注料收集。各种专利技术和贸易出版物还描述了用于获得熔融充气混合物和形成注料的专业熔融混合和传送设计,例如用于混合和回流模式等的专业螺杆设计;这些中的任一者可以有效地与前述注料形成方法和设备结合使用以形成如本文所述的注料并在熔融混合设备的收集区内在压力下收集注料。

[0099] 在注料形成并在收集区中收集之后,在其中限定膨胀体积,此外,其中膨胀伴随收集区中和注料附近的压力下降。因此,图1A描绘了这样的熔融充气混合物设备20,其中螺杆30被定位成在收集区40中收集注料。注料包括选定质量的熔融充气混合物42B并且在压力下布置在收集区40内。在这个过程阶段,进一步相对于图1A,图1B描绘了这样的设备20,其中螺杆30被定位成限定收集区40内的膨胀体积44。稍微更详细地,图1B示出了在由螺杆30朝向筒体第一端21a的横向移动产生的位置中的螺杆30;即,螺杆30在图1B中相对于图1A回缩。螺杆30从收集区40的回缩和所产生的部分位移限定了收集区40内的膨胀体积44并且还导致收集区40内的压力下降。在一些实施方案中,螺杆30的旋转在回缩之前停止。在一些实施方案中,螺杆30的旋转在回缩期间或在回缩完成之后停止。螺杆30的回缩距离(即螺杆30朝向筒体第一端21a的横向移动的距离)由操作者选择以提供合适的膨胀体积44。

[0100] 在图1B表示的一些实施方案中,由操作者选择膨胀体积44以提供具有与注料的总预期熔融聚合物泡沫体积相匹配的总体积的收集区40;在这样的实施方案中,在添加膨胀体积44之后收集区40中的总体积为图1B的熔融充气混合物42B的总预期熔融聚合物泡沫体积。在另一些实施方案中,由操作者选择膨胀体积44以提供总体积为驻留在收集区40中的熔融充气混合物或注料的总预期熔融聚合物泡沫体积的一定百分比的收集区40;即,在添加膨胀体积44之后收集区40中的总体积等于总预期熔融聚合物泡沫体积的约50%至120%。在一些实施方案中,膨胀体积被设定成提供收集区中的总体积以容纳总预期熔融聚合物泡沫体积的100%。注料的总预期熔融聚合物泡沫体积可以基于为建立注料而添加的热塑性聚合物和发气剂源加上任何另外的材料的量来计算,此外假设所有发气剂源均帮助在待获得的熔融聚合物泡沫中形成气囊。

[0101] 在如图1B中所示使螺杆30回缩以限定膨胀体积44之后,在将注料保持在如图1B中

所示的收集区40(具体地,其中收集区40包括膨胀体积44)内的同时,允许经过或度过一段时间(称为“膨胀期”)。膨胀期由操作者选择为5秒至200秒。在实施方案中,在膨胀期期间,使注料在收集区40内不受干扰或基本上不受干扰地静置。在实施方案中,“不受干扰”意指注料在膨胀期期间不经受引起注料的混合、剪切或传输(流动)的任何过程。在实施方案中,“基本上不受干扰”意指不有意地通过在膨胀期期间进行的混合、剪切或传输过程干扰注料,但是例如热差、泄漏和其他制造问题可能在膨胀期期间对驻留在收集区中的注料产生无意的应力或应变。

[0102] 在经过膨胀期之后,打开如图1B中所示的喷嘴截止阀37并从筒体22中分配熔融聚合物泡沫。在如图1A至1B中所示的实施方案中,熔融聚合物泡沫流入腔39。分配可以为通过机械方式例如利用螺杆的横向移动推入或通过向收集区施加加压气体的加压分配,但是一些实施方案中,对于分配熔融聚合物泡沫,施加压力不是必须的。在实施方案中,在不添加外部压力源例如在图1A至1B中通过利用螺杆30朝向筒体第二端21b的额外的横向移动推动熔融聚合物泡沫的情况下,在熔融聚合物泡沫的分配期间如图1A至1B中所示的喷嘴36处的压力为超过重力的1psi至20psi,例如3psi至20psi、5psi至20psi、7psi至20psi、10psi至20psi、15psi至20psi、1psi至15psi、1psi至10psi、1psi至7psi、1psi至5psi、2psi至5psi、5psi至10psi、10psi至15psi、或15psi至20psi。在实施方案中,分配通过保持喷嘴36与腔39之间的流体连接来实现。在一些这样的实施方案中,流体连接进一步为加压连接。

[0103] 在布置在图1A至1B中所示的由模具部分38限定的腔39内之后,将熔融聚合物泡沫冷却或使其冷却直至其达到低于热塑性聚合物的熔融转变的温度,例如目前周围环境的环境条件中的温度。在膨胀体积被设定成在收集区中提供小于总预期熔融聚合物泡沫体积的100%的总体积的一些实施方案中,在分配熔融聚合物泡沫之后并且在温度充分冷却以达到热塑性聚合物的熔融转变温度之前,气囊可能继续成核和/或发展(尺寸增长)。熔融聚合物泡沫的冷却是使用用于冷却注射成型制品的常规方法实现的,并且没有限制地包括将模具浸入具有设定温度的液体冷却剂中,或用液体冷却剂例如液体水喷洒模具;将气流冲击到模具上;环境空气冷却;等等。

[0104] 在前述方法的一个替代实施方案中,使用如图1B中所示配置的设备20来形成熔融聚合物泡沫。图1B示出了在由螺杆30朝向筒体第一端21a的横向移动产生的位置中的螺杆30;即,螺杆30在图1B中相对于图1A回缩。螺杆30从收集区40的回缩和所产生的部分位移在收集区40内限定了膨胀体积44,并且还导致收集区40内的压力下降。使用如图1B中所示的设备20配置来以与上述基本相同的方式朝向筒体21的第二端21b混合、加热和传输熔融充气混合物42B。此外,螺杆30布置在筒体部分22内,此外其中螺纹31在螺杆30的旋转期间与筒体21接触;结合止回阀32、处于关闭位置的截止阀37或二者在筒体部分22内提供了可加压密封的关系,由此熔融充气混合物42B在超过大气压的压力下存在于筒体部分22中。即使发气剂源高于其临界温度,筒体部分22内的压力也足以防止或基本上防止气囊形成。然而,在该替代实施方案中,将熔融充气混合物传输通过止回阀32并进入进一步附加有膨胀体积44的收集区40。

[0105] 本公开的方法的优点是,用于挤出和注射成型的常规材料和设备可用于进行所述方法。进行所公开的方法不需要专门的设备或材料要求。因此,可用于注射成型和/或可用于形成聚合物泡沫的任何热塑性聚合物或其混合物可有效地使用常规技术例如标准注射

成型设备与任何工业上可用的发气剂源,任选地连同如由设备的操作者选择的一种或更多种另外的材料组合。

[0106] 在实施方案中,可用于与本文所述的方法、设备和制品结合的热塑性聚合物包括工业中已知可用于注射成型或聚合物泡沫制品的注射成型的任何热塑性塑料或其混合物;以及这样的聚合物的混合物。可用的聚合物的特征为具有适合用于注射成型(例如用于注料形成)的熔体流动粘度。因此,热塑性聚合物可以包括这样的交联度:所述交联度为热可逆的或者不以其他方式阻碍足够的粘性熔体流动以用于注射成型过程。

[0107] 在实施方案中,可用于与本文所述的方法、设备和制品结合的热塑性聚合物包括烯烃聚合物例如聚乙烯、聚丙烯、聚 α -烯烃及其各种共聚物 and 支化/交联的变体,所述支化/交联的变体包括但不限于低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、热塑性聚烯烃弹性体(TPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)等;聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚酯例如聚酯对苯二甲酸酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚羟基烷酸酯(PHA)例如聚羟基丁酸酯(PHB)、聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚苯乙烯、聚氨酯(包括热塑性聚氨酯弹性体(PU、TPU))、聚己内酯、聚氯乙烯(PVC)、四氟乙烯共聚物、聚醚砜(PES)、聚缩醛、聚芳酰胺、聚苯醚(PPO)、聚丁烯、聚丁二烯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯(丙烯酸类)、离聚物(SURLYN[®]和类似的离子官能化的烯烃共聚物)、聚醚-酰胺嵌段共聚物(PEBAX[®])、聚芳醚酮(PAEK)、聚砜、聚苯硫醚(PPS)、聚酰胺-酰亚胺共聚物、聚(丁二酸丁二醇酯)、纤维素制品、多糖,以及其共聚物、合金、掺合物、和共混物,可用于与本文所述的方法结合使用而没有限制。

[0108] 关于聚合物共混物和混合物的不受限制使用,我们发现在实施方案中,混合流回收塑料可用作热塑性聚合物。因此,在实施方案中,海洋废塑料是从海洋和海滩收集的并且具有以下示例性内容物的聚合物废物的混合流:10%至90%的聚烯烃内容物、10%至90%的PET内容物、1%至25%的聚苯乙烯内容物、和1%至50%的未知聚合物内容物。这样的混合塑料流和废塑料流(不限于从海洋和海滩收集的那些)同样地可用于使用本文所述的方法和设备形成熔融聚合物泡沫和聚合物泡沫制品。

[0109] 发气剂源在工业中是广泛可用的,并且充分了解并广泛报道了在熔融混合期间可用于调配发气剂的条件。因此,可用于注射成型、反应注射成型或制造聚合物泡沫的其他方法的任何发气剂源在本文中可用于根据本文所述的方法、设备和聚合物泡沫制品形成熔融聚合物泡沫和凝固的聚合物泡沫制品。可用于与本文所述的方法和设备结合的发气剂包括空气、CO₂和N₂,每一者均以珠粒、丸粒等形式或以潜伏形式封装在热塑性塑料内,其中当在熔融混合设备内加热时,化学反应产生CO₂或N₂。这样的化学反应合适地为放热或吸热的,而关于其与本文公开的方法和设备的结合使用没有限制。合适的发气剂源包括碳酸氢钠、基于多元羧酸例如柠檬酸的化合物或其盐或酯,例如柠檬酸钠或柠檬酸钠的三甲酯;碳酸氢钠与多元羧酸例如柠檬酸的混合物;磺酰肼,包括对甲苯磺酰肼(p-TSH)和4,4'-氧代双-(苯磺酰肼)(OBSH)、纯的和经改性的偶氮二甲酰胺、氨基脲、四唑和二嗪农(diazinone)。在前述任一者中,发气剂源任选地进一步封装在被设计成在注料的加热、混合和收集期间熔融的载体树脂中。

[0110] 在实施方案中,可用的发气剂源包括市售的组合物,例如全部可从瑞士的

Clariant AG获得的HYDROCEROL®BIH 70、HYDROCEROL®BIH CF-40-T、或HYDROCEROL®XH-901；可从明尼苏达州威诺纳市的RTP Company获得的FCX 7301；可从明尼苏达州威诺纳市的RTP Company获得的FCX 27314；可从佛罗里达州那不勒斯市的CelChem LLC获得的CELOGEN®780；可从康涅狄格州绍斯伯里市的Galata Chemicals获得的ACTAFOAM®780；可从康涅狄格州绍斯伯里市的Galata Chemicals获得的ACTAFOAM®AZ；可从法国米路斯的ADEKA Polymer Additives Europe获得的ORGATER MB.BA.20；可从伊利诺伊州罗克福德市的Endex International获得的ENDEX 1750™；以及可从新泽西州东卢瑟福市的Bergen International获得的FOAMAZOL™57。

[0111] 在一些实施方案中，发气剂源为发气剂，其中发气剂作为气体施加至熔融混合设备，例如类似于图1A至1B中所示的挤出机的设备。在这样的实施方案中，通过直接加压添加至熔融混合设备内并在熔融混合设备内混合来使气体溶解在热塑性聚合物内。在一些实施方案中，气体在溶解到熔融热塑性聚合物中之前或与溶解到熔融热塑性聚合物中同时通过加压变成超临界流体。将发气剂直接施加至注射成型设备在工业上称为MUCCELL®过程，如特拉华州威明顿市的Trexel Inc.所采用的。对于该过程需要专业设备，例如从气体储存器（罐、圆筒等）到挤出机设备入口的经调节的加压流体连接，以在将热塑性聚合物也添加至筒体并使其熔融时与筒体形成加压关系。在可获得这样的专业设备的情况下，与本文所述的方法相结合，通过将发气剂直接施加至热塑性聚合物和一种或更多种另外的材料中以形成熔融充气混合物，发气剂可有效地用作发气剂源。

[0112] 根据与期望的聚合物泡沫密度以及发气剂和发气剂源的形成热塑性聚合物泡沫的操作相关的常规技术，发气剂源以以热塑性聚合物的选定的密度降低为目标量添加至热塑性聚合物以及任意的任选地一种或更多种另外的材料中。添加至热塑性聚合物中的发气剂源的量没有特别限制；因此，我们发现在不使用聚合物气泡或玻璃气泡等的情况下实现了高至85%的密度降低，从而提供了具有下面报道的独特且出乎意料特性并且还具有高至85%的目标密度降低的聚合物泡沫制品。如本文所用，“密度降低”意指聚合物泡沫制品与不添加发气剂（源）以制造制品的相同制品（即，排除或基本上排除气囊的聚合物制品）相比的质量降低百分比。因此，在实施方案中，本文所述的熔融聚合物泡沫和聚合物泡沫制品适当地排除玻璃气泡或聚合物气泡，同时提供以下选定密度降低：高至85%，例如30%至85%，例如35%至85%、40%至85%、45%至85%、50%至85%、55%至85%、60%至85%、65%至85%、70%至85%、75%至85%、30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%、65%至70%、70%至75%、75%至80%、或80%至85%。包括玻璃气泡或聚合物气泡进一步扩大了根据本文的方法制造的聚合物泡沫制品的可获得的密度降低。在一些实施方案中，可以实现大于85%的密度降低。尽管如此，受益于密度降低的聚合物泡沫制品的特征为具有其中分散有气囊的遍及的连续聚合物基体，所述聚合物泡沫制品包括体积大于1000cm³、为1000cm³至5000cm³、或者甚至大于5000cm³的模制品；以及体积大于1000cm³且厚度大于2cm、体积在1000cm³至5000cm³之间且厚度大于2cm、或者体积大于5000cm³且厚度大于2cm的模制品。

[0113] 如上所述，添加至热塑性聚合物中的发气剂源的量没有特别限制；因此，我们发现聚合物泡沫制品的总体积的高至70%包括气囊。气囊的总体积占聚合物泡沫制品的总体积

的百分比称为制品的“空隙分数”；因此，在不包含聚合物气泡或玻璃气泡等的情况下实现了高至约70%的空隙分数，从而提供了这样的聚合物泡沫制品：其具有下面报道的独特且出乎意料特性并且还具具有聚合物泡沫制品的体积的高至70%的目标空隙分数。因此，在实施方案中，本文所述的熔融聚合物泡沫和聚合物泡沫制品适当地排除了玻璃气泡或聚合物气泡，同时提供了以下空隙分数：高至70%，例如5%至70%，例如10%至70%、15%至70%、20%至70%、25%至70%、30%至70%、35%至70%、40%至70%、45%至70%、50%至70%、55%至70%、60%至70%、5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%、或65%至70%。包括玻璃气泡或聚合物气泡进一步扩大了根据本文的方法制造的聚合物泡沫制品的可获得的空隙分数。在一些实施方案中，可以实现大于70%的空隙分数。尽管如此，具有70%空隙分数的聚合物泡沫制品的特征为具有在其中分散有气囊的遍及的连续聚合物基体，所述聚合物泡沫制品包括具有大于5000cm³的体积，大于2cm的厚度，或者大于5000cm³的体积和大于2cm的厚度二者的模制品。

[0114] 在一些实施方案中，在将掺合物施加至用于加热和混合的熔融混合设备中之前，将热塑性聚合物和发气剂源掺合。在另一些实施方案中，将热塑性聚合物和发气剂源例如通过可用于向熔融混合设备中添加材料的两个不同的入口或端口分别添加至熔融混合设备中。在又一些实施方案中，将包含热塑性聚合物和发气剂源二者的固体混合物作为单一输入物添加至用于加热和混合的熔融混合设备中。

[0115] 在实施方案中，将一种或更多种另外的材料与热塑性聚合物和发气剂源一起包含在熔融混合设备中或添加至熔融混合设备中；将这样的另外的材料与热塑性聚合物、发气剂源、或二者适当地混合或掺合；或者将一种或更多种另外的材料例如通过单独的端口或入口单独地添加至熔融混合设备中。合适的另外的材料的实例包括着色剂（染料和颜料）、稳定剂、增亮剂、成核剂、纤维、颗粒和填料。一些合适材料的具体实例包括滑石，二氧化钛，玻璃气泡或玻璃珠，热塑性聚合物颗粒、热塑性聚合物纤维、热塑性聚合物珠粒或热塑性聚合物气泡以及热固性聚合物颗粒、热固性聚合物纤维、热固性聚合物珠粒或热固性聚合物气泡。合适材料的另外的实例包括纤维，例如玻璃纤维、碳纤维、纤维素纤维和包含纤维素的纤维、天然纤维例如棉纤维或毛纤维、以及合成纤维（例如聚酯纤维、聚酰胺纤维或芳族聚酰胺纤维）；并且包括微纤维、纳米纤维、卷曲纤维、切碎纤维或短切纤维、相分离的混合纤维例如包含前述聚合物中的任一者的双组分纤维、以及由前述聚合物中的任一者形成的热固性塑料。合适的另外的材料的另一些实例为在适当时被进一步切碎或短切并且包括以下的废物材料：织造织物或非织造织物、布或纸；沙子、砾石、碎石、矿渣、再生混凝土和土工合成骨料；以及其他生物废物流、有机废物流和矿物废物流及其混合流。合适的另外的材料的另一些实例为矿物例如碳酸钙和白云石，粘土例如蒙脱石、海泡石、和膨润土，云母，硅灰石，水菱镁矿/碳酸钙镁石混合物，合成矿物，二氧化硅团聚体或胶体，氢氧化铝，氧化铝-二氧化硅复合胶体和颗粒，埃洛石纳米管，氢氧化镁，碱式碳酸镁，沉淀碳酸钙和氧化铈。合适的另外的材料的另一些实例包括碳质填料，例如石墨、石墨烯、石墨烯量子点、碳纳米管和C₆₀巴基球(buckeyball)。合适的另外的材料的另一些实例包括导热填料，例如硼氮化物(BN)和经表面处理的BN。

[0116] 在实施方案中，将一种或更多种另外的材料以以下量与热塑性聚合物和发气剂源

一起包含在熔融混合设备中或添加至熔融混合设备中以形成注料：热塑性聚合物的质量的约0.1%至50%，例如添加至熔融混合设备中的热塑性聚合物的质量的0.1%至45%、0.1%至40%、0.1%至35%、0.1%至30%、0.1%至25%、0.1%至20%、0.1%至15%、0.1%至10%、0.1%至9%、0.1%至8%、0.1%至7%、0.1%至6%、0.1%至5%、0.1%至4%、0.1%至3%、0.1%至2%、0.1%至1%、1%至50%、2%至50%、3%至50%、4%至50%、5%至50%、6%至50%、7%至50%、8%至50%、9%至50%、10%至50%、11%至50%、12%至50%、13%至50%、14%至50%、15%至50%、20%至50%、25%至50%、30%至50%、35%至50%、40%至50%、45%至50%、0.1%至2%、2%至5%、5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至45%、或45%至50%。

[0117] 因此，在不是挤出机的熔融混合设备中，技术人员将理解的是，以下方法将产生具有以下部分中描述的显著技术益处的熔融聚合物泡沫。形成并收集熔融聚合物泡沫的方法包括以下：将热塑性聚合物和发气剂源加热并混合以形成熔融充气混合物，其中熔融充气混合物的温度超过发气剂源的临界温度并且施加至熔融充气混合物的压力足以基本上防止气囊形成；在收集区中收集选定量的熔融充气混合物；在收集区中邻近熔融充气混合物限定导致压降的膨胀体积；将保持膨胀体积一定时间的膨胀期；以及从收集区中收集熔融聚合物泡沫。在实施方案中，熔融充气混合物在膨胀期期间不受干扰或基本上不受干扰。

[0118] 在一些实施方案中，收集熔融聚合物泡沫包括将熔融聚合物泡沫施加至由模具限定的腔中；以及将熔融聚合物泡沫冷却至低于热塑性聚合物的熔融温度以获得聚合物泡沫制品。在将熔融聚合物泡沫施加至模具的腔中的实施方案中，经冷却的聚合物泡沫制品获得了模具的形状和尺寸，此外其中聚合物泡沫的特征为具有遍及制品整体分布的气囊的连续聚合物基体。在实施方案中，通过使熔融聚合物泡沫流动并通过重力进入模具腔来将熔融聚合物泡沫施加至模具腔中；在一些这样的实施方案中，流动是不受阻碍的并且被允许落入敞口腔中。在另一些实施方案中，在加压流动下将熔融聚合物泡沫施加至成形元件。在实施方案中，通过与模具腔流体连接的喷嘴或递送熔融聚合物泡沫的其他装置将熔融聚合物泡沫从熔融混合设备的收集区递送至模具腔。

[0119] 例如，在实施方案中，挤出机适合于并且被设计成将熔融混合物从出口分配到成形元件中，所述成形元件为其中限定了腔并且被设计成并且适合于接收熔融聚合物混合物例如熔融充气混合物的模具。在实施方案中，成形元件为被配置成并且适合于接收从出口分配的熔融热塑性聚合物的模具，此外，其中模具的特征为通常限定了具有期望制品的选定形状和尺寸的空隙或腔。

[0120] 在实施方案中，从挤出机的分配通过机械推动、通过从挤出机的筒体内施加气体压力、或其组合来实现。在另一些实施方案中，在度过膨胀期之后，仅打开收集区的出口、阀门、闸门、喷嘴或门，并且使熔融聚合物泡沫不受阻碍地流过出口；然后将熔融流引导至冷却设备或其他加工设备，或者允许熔融流倒入成形元件中。在另一些实施方案中，成形元件流体连接至出口并且进一步被设计成并适合于充满熔融混合物，使得熔融混合物在冷却并凝固时获得选定的形状。在一些实施方案中，成形元件流体连接至挤出机出口，使得在收集区、出口与成形元件或模具之间保持一定压力。与聚合物制品（例如聚合物泡沫制品）的注射成型相关的任何常规热塑性模制或成形过程均适合用于对本文所述的熔融聚合物泡沫进行模制。

[0121] 在允许熔融聚合物泡沫不受阻碍地流过出口,或者在没有另外的流动阻抗的情况下将熔融聚合物泡沫在压力下从出口推动的实施方案中,熔融流最终冲击在表面例如通常垂直于熔融流的方向的表面上。我们观察到,在持续的熔融流期间,在这样的情况下的流然后获得了一般地圆柱形(盘绕)和平面(折叠)图案,例如由Batty和Bridson,“Accurate Viscous Free Surfaces for Buckling,Coiling,and Rotating Liquids”Symposium on Computer Animation,都柏林,2008年7月所报道的。在实施方案中,允许熔融聚合物泡沫从熔融混合设备的出口不受阻碍地流动或从熔融混合设备的出口不受阻碍地“倾倒”熔融聚合物泡沫并且进入被配置为敞口容器的模具中。在实施方案中,敞口容器模具完全充满熔融聚合物泡沫;在另一些实施方案中,敞口容器模具部分地填充有熔融聚合物泡沫。

[0122] 在与上述盘绕的熔融流相关的一些实施方案中,基本上不含剪切的熔融流或基本上线性的熔融流或基本上线性且不含剪切的熔融流通过挤出机的出口与进入模具腔之间的流体连接提供。在一些这样的实施方案中,熔融流可以通过冲击在其垂直表面上或者通过沿模具腔的基本上垂直的壁或侧面向下流动并在模具腔的底部处收集来获得盘绕的熔融流。图41中示出了一个这样的实施方案的示意图,其示出了图1A至1B的挤出机的变体,其中设备20的模具26位于基本水平的表面100上。参照如图1A至1B中所示的元件,筒体21的远端21b处不存在截止阀37;相反,在图41中,收集区40延伸至邻近模具26内限定的模具腔39定位的模具阀137。因此,可操作模具阀137以限定收集区40,或提供出口以用于经由基本上线性的水平流110将熔融聚合物泡沫分配至模具腔39中。模具阀137位于水平表面100上方的高度H,并且在位于水平表面100上时位于模具26的底或底部120上方的高度H2。参照图41,选择性地打开模具阀137以提供收集区40与模具腔39之间的流体连接。因此,选择性地打开模具阀137以提供进入模具腔39的熔融聚合物泡沫的基本上线性的水平流110。在进入模具腔39时,线性流向下流动经过距离H2,以及在一些实施方案中,随着其继续填充模具腔39获得了盘绕的熔融流。考虑了所述方法和设备的其他相关变体以提供如本文所述的盘绕的熔融流。

[0123] 在实施方案中,在从如图41中所示定位的模具或敞口容器中冷却并取出聚合物泡沫制品时,在制品表面处可见盘绕和折叠流动图案。这样的可见流动图案的实例可以在例如如图2-2和2-4中看到。在对利用盘绕和折叠流动形成的聚合物泡沫制品的内部进行低温断裂和微观检查时,制品的内部不含或基本上不含流动图案、界面或盘绕和折叠的其他证据。例如,这样的聚合物泡沫制品的低温断裂在盘绕与折叠之间的任何可辨别界面处不导致断裂;并且这样的聚合物泡沫制品的内部的宏观检查和微观检查二者获得了相对于流动图案的均匀外观。这样的聚合物泡沫制品的物理特性与通过以下获得的物理特性一致:经由熔融混合设备的出口与模具之间的流体连接使熔融聚合物泡沫经受定向流体流动、或者使熔融聚合物泡沫经受加压定向流体流动。

[0124] 在一些实施方案中,本文的方法包括用根据前述方法形成的熔融聚合物泡沫基本上充满模具,然后将熔融聚合物泡沫冷却以形成凝固的聚合物泡沫;以及在实施方案中,进一步从模具中取出凝固的聚合物泡沫制品。在实施方案中,冷却是冷却至低于热塑性聚合物的熔融转变的温度。在实施方案中,冷却是冷却至与周围环境的环境温度平衡的温度。在一些实施方案中,模具还包括在用熔融聚合物泡沫填充模具期间用于模具中的压力平衡的一个或更多个排气口,但在另一些实施方案中不存在排气口。在冷却之后,可以将聚合物泡

沫制品从模具中取出以用于进一步修饰或使用。

[0125] 根据前述描述中的任一者,表1提供了用于使用常规单螺杆挤出机型反应注射成型设备,进一步通过采用如所示的一种或更多种代表性热塑性聚合物和基于柠檬酸的发气剂源制造熔融聚合物泡沫的加工条件的可用但非限制性的实例。

[0126] 表1. 可用于制造和模制熔融聚合物泡沫的代表性热塑性聚合物和条件。

变量	聚合物样品							
	高抗冲 聚苯乙烯	PBT	PC/ABS	聚酰胺6/15% 滑石	热塑性弹性体	Surlyn 离聚物	30% LDPE/ 70% PP	PMMA
发泡剂% Hydrocerol BIH 70 (吸热) 或 Hydrocerol XII-901 (放热)	2 (吸热)	3 (吸热)	3 (吸热)	2 (吸热)	2 (吸热)	2 (吸热)	2 (吸热)	3% (吸热) + 0.5% (放热)
模具腔尺寸 (英寸)	4x4x2	4x4x2	4x4x2	6" 球	4x4x2	4x4x2	3" 球	4x4x2
注射体积 (cc)	545	545	545	1856	545	545	252	545
注射量 (cm ³)	4026.3	4294.7	295.0	983.2	327.7	278.6	98.3	180.3
减压体积 (cm ³)	131.1	409.7	1065.2	819.4	163.9	49.2	49.2	163.9
熔融温度 (°C)	213	227	221	265	221	150	360	226
合模力	10	10	15	20	10	17	14	10
冷却时间 (秒)	120	120	90	160	320	500	120	160
减压时间 (秒)	60	80	60	100	60	50	56	100
保持压力 (MPa)	0	0	0	0	0	0	0	0
保持时间 (秒)	0	0	0	0	0	0	0	0
注射速度 (cm ³ /秒)	0.066	0.098	0.041	0.066	0.057	0.066	0.082	0.049
模具温度 (°C)	10	43	29	44	30	10	20	35
螺杆速度 (m/秒)	0.15	0.11	0.21	0.15	0.15	0.15	0.12	0.09
比背压 (MPa)	6.90	12.41	7.59	10.34	8.97	8.97	6.90	5.17
注射压力 (MPa)	31.03	37.93	41.38	34.48	48.28	129.66	13.79	14.48
最终部件密度 (g/cc)	0.456	0.571	0.597	0.454	0.594	0.476	0.327	0.482

[0127]

[0128] 在实施方案中,有效地用于形成使用本文公开的方法和材料制造的聚合物泡沫制品的模具的尺寸包括这样的模具:其限定了可以通过熔融聚合物泡沫的一次注料充满的腔,或者可以通过熔融聚合物泡沫的一次注料充满的一系列腔。因此,模具腔的尺寸仅受由使用者采用的熔融混合设备中可以建立的注射量的限制。具有高至 $1 \times 10^5 \text{cm}^3$ 体积的代表性模具腔可用于制造大型部件,例如汽车驾驶室或外部部件、工字梁结构部件和适当采用聚合物泡沫的其他大型塑料物品。此外,模具腔的形状没有特别限制,并且在整体形状以及甚至表面图案和特征方面可以是复杂的,例如可识别为哑铃、餐具、具有凸起地理特征的装饰球体的形状;人类或动物或昆虫形状;用于对例如电子制品、电器、汽车等进行配框或包装的框架或包装形状;用于将螺杆、螺栓和其他非热塑性物品稍后布置并安装到聚合物泡沫制品中或将螺杆、螺栓和其他非热塑性物品稍后穿过聚合物泡沫制品布置并安装的形状;等等全部是用于对如本文所述的聚合物泡沫制品进行模制的合适的模具形状。在一些实施方案中,腔包括关于腔的一个或更多个区域高至300%的厚度梯度。

[0129] 根据前述描述中的任一者,表2提供了可用于通过熔融聚合物泡沫的加压流动或通过熔融聚合物泡沫的无阻碍流动进入模具来对熔融聚合物泡沫进行模制的模具腔容积和模具尺寸的可用但非限制性的实例。此外,当适当地增大注料质量时,更大的模具体积(例如高至 $100,000 \text{cm}^3$ 或更大)是有用的。

[0130] 表2. 可用于对熔融聚合物泡沫进行模制的代表性模具腔体积和尺寸。

[0131]

部件	腔体积 (cc)
3"直径球	231.00
6"直径球	1,856.66
9"直径球	6,243.47
18"直径球	50,038.52
鸭体	4,771.70
鸭头	812.80
12"x12"x1"板	2,359.74
4"x4"x2"砖形物	545.69
4"x4"x4"块	1,091.38
12"x12"x12"块	28,316.84
17"x4"x1"板	1,114.32
11"x4"x2"板	1,442.06
2"x2"x0.5"板	32.77
2"x2"x2"块	131.10
2.625"x5.625"x1"板	241.97
1"x1"x2"板	32.77

[0132] 上述的任何方法、过程、用途、机器、设备或其单独的特征可彼此自由组合以形成具有独特且出乎意料的特性的聚合物泡沫和聚合物泡沫制品。因此,在实施方案中,使用前述描述的方法、材料和设备形成聚合物泡沫制品。聚合物泡沫制品是通过根据以上公开的任何方法和材料以及其可以任何部分并且以任何方式组合以形成如上所述的熔融聚合物泡沫的变体形成或模制熔融聚合物泡沫而制造的离散的、整体式物体。

[0133] 因此,在前述讨论中用于指方法、材料和设备的术语在下文中用于指使用前述讨论中涵盖的一种或更多种方法、材料和设备制造的制品。

[0134] 在实施方案中,前述方法的任何组合引起聚合物泡沫制品的形成,所述聚合物泡沫制品包括限定了多个气囊的连续热塑性聚合物基体,主要由限定了多个气囊的连续热塑性聚合物基体组成,或者由限定了多个气囊的连续热塑性聚合物基体组成。连续热塑性聚合物基体包含固体热塑性聚合物(即热塑性聚合物在低于其熔融转变的温度下存在),由固体热塑性聚合物(即热塑性聚合物在低于其熔融转变的温度下存在)组成,或者主要由固体热塑性聚合物(即热塑性聚合物在低于其熔融转变的温度下存在)组成。在实施方案中,连续热塑性聚合物基体还包含分散在固体热塑性聚合物中的一种或更多种另外的材料。

[0135] 基于添加到注料中的发气剂源的量,聚合物泡沫制品获得了选定百分比的基于形成聚合物泡沫所添加的热塑性聚合物和任何其他材料的密度的密度降低。在实施方案中,如由使用者选择的30%、40%、50%、60%、70%的密度降低,以及甚至高至80%至85%的密度降低。在实施方案中,高至85%的密度降低仅通过在聚合物基体中存在不连续分布的气囊来实现。在实施方案中,在使用本文所述的方法和设备形成聚合物泡沫制品之前,聚合物泡沫制品不包括添加到注料中的中空颗粒例如聚合物气泡或玻璃气泡。

[0136] 进一步结合降低的密度,如上所述,本文的聚合物泡沫制品的特征为具有遍及其整体或基本上遍及其整体的连续热塑性聚合物基体。我们发现大型聚合物泡沫制品可以适当地由本文公开的熔融聚合物泡沫形成以包括限定了多个气囊的连续聚合物基体。“大型”制品是这样的制品:其具有1000cm³或更大例如2000cm³或更大、3000cm³或更大、4000cm³或更大、或者5000cm³或更大的体积,或者在1000cm³至5000cm³之间的任何体积;以及包括高至10,000cm³、高至20,000cm³、高至50,000cm³、或者甚至高至100,000cm³或更大的体积。因此,大型聚合物泡沫制品可以适当地形成为包括遍及其整体的限定了多个气囊的连续聚合物基体。制品的体积仅受模具腔的尺寸和熔融混合设备中可以收集的注射量的限制。在实施方案中,大型制品由从熔融混合设备的单个出口分配的一次注料形成,即,没有将熔融聚合物泡沫流分离至多个同步的分布管、喷嘴或者将多个熔融流同时引导到单个模具腔中的其他方法。

[0137] 此外,我们发现厚的聚合物泡沫制品可以适当地形成为包括限定了多个气囊的连续聚合物基体。如本文所用的厚度是指在聚合物泡沫制品表面上的任意两点之间穿过其内部的直线距离。“厚”制品定义为具有以下厚度:2cm或更大,例如3cm、4cm、5cm、6cm、7cm、8cm、9cm、10cm、15cm、20cm、25cm、30cm、35cm、40cm、45cm、或者甚至50cm或更大。在一些实施方案中,聚合物泡沫制品是使用本文所述的方法和材料形成的,所述聚合物泡沫制品的特征为大和厚二者,此外其中大的厚聚合物泡沫制品的特征仍然为具有遍及制品的限定了多个气囊的连续聚合物基体。在实施方案中,大的厚制品由从熔融混合设备的单个出口分配的一次注料形成,即,没有将熔融聚合物泡沫流分离至多个同步的分配管、喷嘴或者将多个熔融流同时引导到单个模具腔中的其他方法。

[0138] 大的聚合物泡沫制品、厚的聚合物泡沫制品或大且厚的聚合物泡沫制品的制造由于熔融泡沫在将其分配到具有这样尺寸的腔中之后的冷却梯度而在工业中是有问题的。这样的制品的内部趋于冷却得非常慢,并且布置在模具腔中的一些热塑性聚合物可能保持高于其熔融温度,从而使在热塑性塑料凝固(达到低于其熔融转变的温度)之前发生显著的气

囊合并。鲜明对比的是,我们发现使用本文公开的方法、材料和设备适当地形成了大的制品、厚制品和大的厚制品,此外其中所形成的聚合物泡沫制品的特征在于具有遍及制品分布的气囊的连续聚合物基体。较大制品的较慢冷却的内部在冷却期间显示出极少气囊合并的证据或没有显示出气囊合并的证据。不管所形成的聚合物泡沫制品的尺寸、厚度或体积如何,气囊在熔融聚合物泡沫的冷却期间保持完整或基本上保持完整,并且在冷却期间不合并,从而产生连续聚合物基体。

[0139] 本文描述的聚合物泡沫制品的该特征是出乎意料且意想不到的:现有技术的方法产生在冷却期间趋于经历气囊合并的泡沫。因此,位于模具内部体积中的常规技术的熔融聚合物泡沫可能冷却得如此慢使得气囊能够完全合并,并因此使用常规聚合物发泡方法形成的大制品或厚制品的内部可能在其内部中获得非常大的间隙或者甚至获得完全塌陷的结构。鲜明对比的是,根据本方法形成的熔融聚合物泡沫在熔融聚合物泡沫的冷却期间不经历显著的气囊合并或连续聚合物基体的塌陷。因此,使用本文所述的方法、材料和设备实现了具有遍及的连续聚合物基体的大且厚的聚合物泡沫制品。

[0140] 作为根据前述方法、设备和材料的聚合物发泡制品的结构特征的连续聚合物基体的特征为遍及聚合物发泡制品的整体(包括其表面区域)存在。表面区域可以适当地表征为聚合物泡沫制品的距表面500微米或更小的内部区域。如本文所限定的表面区域是发泡制品的常规称为“表层”的区域的一部分,所述表层为使用常规方法制造的聚合物泡沫制品中不含气囊或基本上不含气囊的区域。常规形成的泡沫制品包括至少与表面区域一样厚(即500微米厚)的表层;但通常表层厚得多,并且可以从制品的表面起行进远至1mm、1.5mm、2mm、2.5mm、甚至3mm。然而,使用本公开的方法形成的聚合物泡沫制品获得了从其表面起并且遍及其整个厚度和体积的真正的泡沫结构。在实施方案中,微观检查揭示了使用本文公开的条件、过程和材料形成的聚合物泡沫制品的表面上气囊的证据。因此,就遍及聚合物泡沫制品整体的聚合物基体结构在聚合物泡沫制品的任何方向上以及在每个区域(包括在非常大和/或厚的聚合物泡沫制品的内部内以及在制品的表面处和表面区域中)中的连续性而言,本文公开的方法获得了出乎意料的结果。

[0141] 以下实施例包括对使用本文公开的方法制造并且表现出这种连续泡沫结构的多个聚合物泡沫制品的表面区域的分析。宏观上,使用本文公开的方法制造的聚合物泡沫制品可以看起来具有表层:即,制品的表面区域可以看起来不同于制品的内部区域。然而,我们发现与特征在于不存在气囊的表层鲜明对比的是,通过本方法制造的聚合物泡沫制品的表面区域包括多个压缩气囊。宏观上,压缩气囊产生了表明表层的外观;然而,微观检查揭示了视觉上的明显差异是由接近制品表面的连续聚合物基体的“平坦化”或压缩布置引起的。

[0142] 因此,例如如在图17和图18中看出,存在朝向通过采用本文公开的条件、过程和材料形成的聚合物泡沫制品的表面移动的从球形气囊到压缩气囊的逐渐过渡。因此,在实施方案中,使用本文公开的方法制造的聚合物发泡制品的表面区域包括多个压缩气囊。在实施方案中,使用本文公开的方法制造的聚合物泡沫制品的表面区域中存在压缩气囊。在一些这样的实施方案中,压缩气囊存在于聚合物泡沫制品的距表面500微米或更小的内部区域内。在一些这样的实施方案中,压缩气囊存在于聚合物泡沫制品的距表面远至2cm的内部区域内。压缩气囊定义为圆度小于1的气囊,其中圆度值为零表示完全非球形气囊,以及值

为1表示完美球形气囊。在实施方案中,在发泡聚合物制品的表面区域中观察到圆度小于0.9的气囊,此外其中表面区域中的10%至90%、或10%至80%、或10%至70%、或10%至60%、或10%至50%、或10%至40%、或10%至30%、或10%至20%、或20%至80%、或20%至70%、或20%至60%、或20%至50%、或20%至40%、或20%至30%、或30%至70%、或30%至60%、或30%至50%、或30%至40%的气囊的圆度为0.9或更小。在实施方案中,发泡聚合物制品的表面区域中的平均圆度为0.70至0.95,例如0.75至0.95、或0.80至0.95、或0.85至0.95、或0.90至0.95、或0.70至0.90、或0.70至0.85、或0.70至0.80、或0.70至0.75、或0.70至0.75、或0.75至0.80、或0.80至0.85、或0.85至0.90、或0.90至0.95。

[0143] 在实施方案中,压缩气囊存在于聚合物泡沫制品的距其表面大于500微米处。例如,在实施方案中,压缩气囊存在于距聚合物泡沫制品的表面高至1mm处,或者距聚合物泡沫制品的表面高至2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、1cm、或更大处。在一些实施方案中,聚合物泡沫制品中的压缩气囊的区域对应于制品总体积的0.01%至70%,例如制品总体积的0.1%至70%、或0.5%至70%、或1%至70%、或2%至70%、或3%至70%、或4%至70%、或5%至70%、或6%至70%、或7%至70%、或8%至70%、或9%至70%、或10%至70%、或15%至70%、或20%至70%、或30%至70%、或40%至70%、或50%至70%、或60%至70%、或0.01%至60%、或0.01%至60%、或0.01%至50%、或0.01%至40%、或0.01%至30%、或0.01%至20%、或0.01%至10%、或0.01%至9%、或0.01%至8%、或0.01%至7%、或0.01%至6%、或0.01%至5%、或0.01%至4%、或0.01%至3%、或0.01%至2%、或0.01%至1%、或0.01%至0.1%。

[0144] 图12和14示出了使用本公开的方法制造的两个聚合物泡沫制品的平均气囊尺寸和平均气囊计数对平均气囊圆度的图。气囊尺寸和分布的定量分析揭示了平均气囊尺寸与气囊圆度之间的反向关系,以及平均气囊尺寸与气囊数量之间的反向关系。

[0145] 图18另外地示出了使用如本文所述的方法、材料和设备形成的聚合物泡沫制品的表面存在气囊的视觉证据。图18另外地示出了在距使用如本文所述的方法、材料和设备形成的聚合物泡沫制品的表面基本上500微米处存在多个压缩气囊的视觉证据。在这个意义上,本公开的聚合物泡沫制品获得了与现有技术的泡沫制品显著的差异。虽然通过常规方法制造的泡沫制品的“表层”或最初500微米的厚度不包含气囊或基本上不包含气囊,但现有技术泡沫制品的特征通常是无论气囊位于何处其都是球形的。因此,在常规泡沫制品的观察气囊的厚度处,气囊通常为圆度接近1或约1的球形。使用常规方法制造发泡制品无法形成压缩气囊,并因此在这样的常规泡沫制品中未观察到气囊圆度的分布。此外,甚至在通过常规方法制造的泡沫制品的最初500微米厚度中也未形成气囊,因此对于如本文所述的发泡聚合物制品和使用常规注射成型法制造的发泡制品的表面区域,不能获取关于气囊的比较。

[0146] 此外,根据目标最终用途或应用适当地优化本文公开的条件、过程和材料以形成具有不同物理特性的聚合物泡沫制品。例如,聚合物泡沫制品的密度作为膨胀体积的函数而适当地变化。通过降低膨胀体积,所得聚合物泡沫制品的密度以一般线性的方式降低,例如如图5中所示。此外,如从图5中可以看出,增加膨胀期的时间使得形成更致密的聚合物泡沫制品。适当地使用全部在本文公开的条件、方法和材料的范围内的这样的条件和其他变量来改变所得聚合物泡沫制品的物理特性。

[0147] 在本文公开的条件、过程和材料的一个变体中,通过将熔融聚合物泡沫的流动分离成朝向多个模具或模具段的2个、3个、4个或更多个路径来适当地分配熔融聚合物泡沫以由一次注料形成多个聚合物泡沫制品。在本文公开的条件、过程和材料的另一个变体中,使用两次注料来填充单个模具,其中就热塑性聚合物含量或混合聚合物、发气剂源、任选地包含的一种或更多种另外的材料的比率,密度,空隙分数,压缩气囊的区域的深度,或一些其他材料或物理特性差异而言,第一注料与第二注料不同。

[0148] 在本文公开的条件、过程和材料的另一个变体中,使使用本文公开的方法制造的聚合物泡沫制品经受根据ASTM D6117的紧固件拔出测试。聚合物泡沫制品获得了优于使用常规发泡方法制造的泡沫制品的优异的拔出强度。此外,使用本文公开的材料、方法和设备形成的聚合物泡沫制品不需要对紧固件位置进行预钻孔、攻丝或设计。

[0149] 在本文公开的条件、过程和材料的又一变体中,使使用本文公开的方法制造的聚合物泡沫制品经受弹道测试。利用国家司法协会(National Institute of Justice,NIJ)“Ballistic Resistance of Body Armor NIJ Standard-0101.06”的指导,使用基于柠檬酸的发气剂源由聚醚-酰胺嵌段共聚物(PEBAX®)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、和聚丙烯形成一系列3英寸厚的聚合物泡沫制品。发现使用全部三种这些热塑性聚合物制造的聚合物泡沫制品阻止.22LR手枪子弹,通过NIJ级别I;以及发现使用全部三种这些热塑性聚合物制造的聚合物泡沫制品阻止9mm LUGER®手枪子弹,通过NIJ级别II和IIA。

[0150] 实验部分

[0151] 以下实施例旨在进一步举例说明本发明,并且不旨在以任何方式限制本发明的范围。实施例1和11在Engel Duo 550Ton注射成型机(可从美国宾夕法尼亚州约克市的Engel Machinery Inc.获得)上进行。实施例2至4在Van Dorn 300注射成型机(可从美国俄亥俄州斯特朗斯维尔市的Van Dorn Demag获得)上进行。除非另有说明,否则其余实施例在Engel Victory 340Ton注射成型机(可从美国宾夕法尼亚州约克市的Engel Machinery Inc.获得)上进行。

[0152] 在本文的实施例中,“cc”意指“立方厘米”(cm³),“sec”意指“秒”。

[0153] 标准泡沫成型和MFIM

[0154] 在本文的实施例中,采用了在本文中称为“标准泡沫成型”和“熔融泡沫注射成型”(“MFIM”)的两种直接注射膨胀泡沫成型技术。

[0155] 在标准泡沫成型中,使用以下一般步骤:A)通过将聚合物(其可以呈丸粒、粉末、珠粒、颗粒等形式)与发泡剂(起泡剂)以及任何其他添加剂(例如填料)共混来制备混合物。根据标准注射成型法,将混合物引入至注射单元,并且旋转的注射单元螺杆使混合物在注射单元筒体中向前移动,因此形成加热的流体材料。B)通过螺杆的旋转将设定体积的材料给料至注射单元筒体的前方,因此使设定体积从进料区移动至螺杆的前方。在该进料步骤期间,使螺杆旋转以将熔融混合物向前平移进入筒体中的螺杆与喷嘴之间的空间中,从而提供设定体积。C)通过螺杆的向前平移和/或螺杆的旋转将熔融混合物注射至模具腔中。

[0156] 在熔融泡沫注射成型(MFIM)法中,使用以下一般步骤:A)通过将聚合物(其可以呈球料(nurdle)、丸粒、粉末、珠粒、颗粒等形式)与化学发泡剂以及任何其他添加剂(例如填料)共混来制备混合物。根据标准注射成型法,将混合物引入至注射单元,并且旋转的注射单元螺杆使材料在注射单元筒体中向前移动,因此形成加热的流体材料。B)通过螺杆的旋

转将设定体积的材料给料至注射单元筒体的前方,因此使设定体积从进料区移动至螺杆前方。在该进料步骤期间,使螺杆旋转以使材料在螺杆与喷嘴之间移动,从而提供设定体积。C) 在材料已经移动至螺杆前方之后,在本文称为“减压”的步骤中,使螺杆在不旋转或基本上不旋转的情况下向后远离喷嘴移动以避免使更多的材料移动至螺杆前方。

[0157] 在筒体内产生螺杆与喷嘴之间的不含混合物的空间,该有意空间(intentional space)具有在本文中称为“减压体积”的体积。D) 将材料在筒体中在螺杆与喷嘴之间停留在本文中称为“减压时间”的一段时间。在减压时间期间,材料由于通过步骤(C)中添加的空间产生的压降而发泡。E) 通过螺杆的向前平移和/或螺杆的旋转将熔融泡沫注射至模具腔中。

[0158] 实施例1

[0159] 使用低密度聚乙烯与2重量%的可从瑞士穆顿兹的Clariant AG获得的Hydrocerol®BIH 70发泡剂共混的共混物来泡沫模制两个部件。使用Engel Duo 550Ton注射成型机(可从美国宾夕法尼亚州约克市的Engel Machinery Inc.获得)进行模制。模具腔为直径六英寸(15.24cm)的(近似)球形形状。第一部件使用标准泡沫成型法进行模制,以及第二部件使用MFIM法进行模制。使用具有进给6英寸直径球腔的冷浇口和流道系统的铝模具用于两个部件。用于各部件的熔体递送系统是相同的,大多数加工条件也是如此。对于MFIM法和用作对照的标准泡沫成型法的过程设置详述于表3中。根据各过程,部件由大致等的质量制成。

表3: 对于实施例1的设置; 等同质量研究

	标准泡沫成型 过程	MFIM
筒体温度(°C)	182 / 182 / 182 / 174 / 163 / 154 / 161 / 121 / 49	
模具温度(°C)	10	
注射速度(cc/秒)	655.5	
[0160] 背压(kPa)	17237	
减压(cc)	--	164
螺杆速度(cm/秒)	15.24	
冷却时间(秒)	160	
保持时间(秒)	30	--
保持压力(kPa)	8963	--
注料重量(g)	328.9	331.9

[0161] 拍摄第一部件和第二部件。图2-1是使用标准泡沫成型法模制的第一部件的照片图像。如在图像中看出,标准泡沫法不产生充满模具腔的部件,并且该部件与模具的球形腔的形状不匹配。

[0162] 图2-2是使用MFIM法模制的第二部件的照片图像。如在图像中看出,MFIM法产生了

完全充满或基本上充满球形模具腔的部件,并且该部件与模具的球形腔的形状匹配或基本上匹配。

[0163] 将使用标准泡沫成型法模制的第一部件切割成两块。图2-3和2-5是根据标准泡沫成型法制造的部件的其中一块的照片图像。如在图像中看出,第一部件包括大的中空腔。

[0164] 将根据MFIM法模制的第二部件切割成两块。图2-4和2-6是第二部件的其中一块的照片图像。如在图像中看出,第二部件缺少标准泡沫法部件的大的中空腔。MFIM部件具有遍及的孔结构。

[0165] 实施例2

[0166] 通过泡沫注射成型形成两个部件,根据标准泡沫成型法的部件A和根据MFIM法的部件B。在两种方法中,将LDPE/滑石丸粒与发泡剂干混并在装载到模制机期间混合。

[0167] 对于部件B,形成低密度聚乙烯(LDPE)、滑石和Hydrocerol®BIH 70的混合物并进到Van Dorn 300注射成型机中以在筒体内部提供聚合物注料。在注料积累在螺杆前方之后,根据MFIM法将螺杆在不旋转的情况下向后远离注射喷嘴平移以在螺杆与喷嘴之间产生空间,该空间具有减压体积。然后,使混合物在注射到模具中之前发泡到该空间中。

[0168] 对于部件A使用相同的步骤,不同之处在于在注料积累在螺杆前方之后,螺杆没有向后远离喷嘴,即减压体积为零。对注料进行计量以在标准泡沫成型条件下以相对于实心部件重量减少10%的目标填充模具腔。

[0169] 下表4至7示出了实施例2中使用的聚合物、模具、机器和加工设置。

表4: 材料组成		
		重量%
[0170]	聚合物: LDPE	82 %
	填料: 滑石	15 %
	发泡剂: Hydrocerol® BIH 70	3 %

[0171]

表5: 基线模具参数	
块形模具(2×4×4英寸) (5.08 x 10.16 x 10.16 cm)	ASTM模具
模具腔体积 (cc)	524.39
浇口体积 (cc)	17.39
总体积 (cc)	541.78

[0172]

表6: 用于生产“零减压”和MFIM部件的一般设置	
筒体温度 (°C)	154 185 177 166
模具温度 (°C)	20
背压 (kPa)	0
螺杆速度 (rpm)	165
螺杆旋转延迟时间 (秒)	100
保持时间 (秒)	10
注射速度 (cc/秒)	394

表7: 独立设置

注料详细内容	部件A	部件B
聚合物质量 (g)	456.2	189.4
[0173] 筒体中的聚合物体积 (cc)	486.3	162.12
减压体积 (cc)	0	231.57
总熔融注射量 (cc)	486.297	393.69
冷却时间 (秒)	800	160

[0174] 将部件A和部件B各自切割成两半以示出截面。图3A和图3B分别示出了部件A和部件B的所得截面。如图3A中所示,部件A具有从表面延伸近0.8英寸(20.3mm)的厚的外区域,表明模制部件的大于50%是完全实心的。部件A的密度为0.84g/cc。

[0175] 图3B示出了使用表4和表5中所示的设置根据MFIM法模制的部件B的截面。如在图3B中看出,部件B具有包括孔尺寸和形状的分布的泡沫结构。部件B几乎不存在实心、未发泡的外区域。部件B的密度为0.35g/cc。

[0176] 使用球形腔模具来通过泡沫注射成型形成另外的两个部件(部件C和部件D)。使用LDPE、滑石、Hydrocerol®BIH 70的相同混合物组成来形成部件C和部件D。部件C通过MFIM法制造,部件D通过标准泡沫成型法制造。两种方法均产生了具有六英寸(15.24cm)直径的球形或近似球形的部件。将部件C和部件D从中间(最宽的部分)切割成两块以暴露该部件的截面。图4A是通过MFIM法制造的部件C(471g,所需冷却时间160秒)的截面的照片图像。图4B是使用标准发泡过程目标模制的部件D(1360g,所需冷却时间800秒)的截面的照片图像。

[0177] 获得了与用块形模具相似的结果。根据MFIM法制造的部件C显示出遍及部件的孔,而根据标准泡沫成型法制造的部件D显示出不含或基本上不含孔(“实心”)的与部件外表面相邻的区域。部件C比部件D更不致密。

[0178] 实施例3

[0179] 在实施例3中,使用MFIM法在不同的减压体积(试验A)以及不同的减压体积和减压时间(试验B)下模制块形部件。

[0180] 表8至10示出了用于试验A和B的材料组成、模具几何形状信息、和加工设置。

[0181]

表8: 材料组成		
		重量%
聚合物:	LDPE	82 %
填料:	滑石	15 %
发泡剂:	Hydrocerol [®] BIH 70	3 %

[0182]

表9: 基线模具参数	
块形模具(2×2×2英寸) (5.08 x 5.08 x 5.08 cm)	ASTM模具
模具腔体积 (cc)	132.74
浇口体积 (cc)	17.39
总体积 (cc)	150.13

[0183] 恰好在模制之前将复合LDPE/滑石丸粒与发泡剂混合。

[0184] 试验A

[0185] 在试验A中,除了在注射之前聚合物相对于筒体中的减压体积(空的空间)的体积比之外,全部变量均保持恒定。表10中示出了对于试验A的各样品运行的设置:

表10: 试验A的设置

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
筒体温度 (°C)	171 185 177 166	171 185 177 166	171 185 177 166	171 185 177 166	171 185 177 166
模具温度 (°C)	21	21	21	21	21
[0186] 注射压力 (kPa)	4137	4137	4137	4137	4137
背压 (psi)	0	0	0	0	0
减压体积 (cc)	0	7.7	15.4	23.2	30.1
螺杆速度 (rpm)	165	165	165	165	165
总周期时间 (秒)	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5
注射量 (cc)	92.62	84.91	77.19	69.47	61.75
减压时间 (秒)	20	20	20	20	20

[0187] 注入到聚合物腔中的熔融泡沫的体积是恒定的,但熔融泡沫的密度是聚合物注料/减压体积比率的函数。将聚合物注料/减压体积改变,从而给出具有如表11中所示的重量和密度的部件:

表11: 试验A部件重量和密度

样品	筒体中的 聚合物 体积 (cc)	筒体中的减压 体积 (cc)	总熔融 泡沫注料 体积 (cc)	聚合物注料占 总体积 (聚合物 +减压体积) 的百分比	减压时间 (秒)	部件 重量 (g)	部件密度 (g/cc)
1	92	0	92	100%	20	94.1	0.71
2	85	7	92	92%	20	90.4	0.68
3	77	15	92	83%	20	86.0	0.65
4	69	23	92	75%	20	81.8	0.62
5	62	30	92	67%	20	76.1	0.58

[0189] 表11中的结果表明,通过减少熔融泡沫注料中的聚合物的质量和体积以及相应增加减压体积,可以改变所得部件的密度。

[0190] 试验B

[0191] 在试验B中,将在与试验A相同的条件下的五种模制进行三次;一次用20秒的减压

时间(与试验A相同),一次用70秒的减压时间,以及一次用120秒的减压时间。将15个所得泡沫模制部件称重,并利用模具腔的体积计算密度。对于三个减压时间中的每一者,将部件密度绘制为减压体积的函数。在图5中示出了该图。如在图5中看出,部件密度作为减压体积的函数而变化。此外,如图5中所示,减压时间越大,部件越致密。

[0192] 实施例4

[0193] 在实施例4中,使用MFIM法运行了两个系列的试验(系列I和系列II)。在系列I中,使用恒定的注射速度但改变模具闭合高度。在系列II中,模具闭合高度随着注射速度增加而增加。在系列II中,除了注射速度(cc/秒)和模具闭合高度之外,所有条件均保持恒定。在这些试验中,将LDPE/滑石丸粒与发泡剂干混,并在装载到模制机中期间混合。

[0194] 下表12至13示出了用于这些试验的注射共混物的材料组成和基础模具配置。

		重量%
[0195]	聚合物: LDPE	82 %
	填料: 滑石	15 %
	发泡剂: Hydrocerol® BIH 70	3 %

[0196]	块形模具(2×4×4英寸) (5.08 x 10.16 x 10.16 cm)	ASTM模具
	模具腔体积 (cc)	524.39
	浇口体积 (cc)	17.39
	总体积 (cc)	541.78

[0197] 系列I

[0198] 在系列I中,使用每秒394立方厘米的注射速度,并运行三个试验,试验A用1.02mm的模具闭合高度生产A部件;试验B用0.76mm的模具闭合高度生产部件B,以及试验C用0.51mm的模具闭合高度生产部件C。对于系列I试验的设置示于表14中:

	筒体温度 (°C)	154 185 177 166
	模具温度 (°C)	20
	注射速度 (cc/秒)	394
	背压 (psi)	0
[0199]	螺杆速度 (rpm)	165
	螺杆旋转延迟时间 (秒)	100
	保持压力 (kPa)	0
	保持时间 (秒)	10
	填充时间 (秒)	1.78
	模具闭合高度 (mm)	1.02, 0.76, 0.51

[0200] 在各模制周期 (试验A、试验B和试验C中的每一者) 期间, 将应变仪 (Kistler表面应变传感器类型9232A (Kistler Surface Strain Sensor Type 9232A), 可从瑞士温特图尔的Kistler Holding AG获得) 安装在模具腔正上方或模具腔内部。应变传感器包括在模制周期期间测量作为时间的函数的铝腔的应变的两个压电传感器。将应变测量用作由熔融泡沫的注射和模具腔内发生的任何随后的另外发泡产生的作用在模具腔表面上的力的间接量度。对于试验A, 1.02mm间隙高度 (线A); 试验B, 0.76mm模具闭合高度 (线B); 以及试验C, 0.51mm模具闭合高度 (线C) 的腔应变测量结果示于图6中。在图6中, 将应变 (每单位长度的单位延伸) 相对于以秒计的时间作图。应变曲线表明试验C中的压力高于试验B, 以及试验B高于试验A。

[0201] 图7包括示出了部件A、部件B和部件C的侧视图、俯视图、斜视图、和底视图的照片图像。部件A和部件B显示出坍塌的证据, 因为这些部件未与模具腔形状充分匹配。部件A显示出比部件B更多的坍塌。部件C比部件A和部件B中的任一者更充分地形成, 因为部件C的边缘被更好地界定, 并且部件C更好地符合模具腔形状, 并且部件内部看起来更均匀。

[0202] 认为如果在凝固期间未施加足够的压力以使腔中的泡沫稳定, 则部件在模制期间在腔中可能部分坍塌。因此, 在系列II中, 模具在较慢的注射速率下更紧密地闭合以保持足够的压力从而防止部件在模制期间坍塌。

[0203] 系列II

[0204] 在系列II中, 两半模具之间的间隙 (模具闭合高度) 随注射速率降低而系统地降低。所使用的模制条件与系列I中的条件相同, 不同之处在于所使用的注射速率和模具闭合高度为如表15中所示的那些:

表15: 系列II

试验	注射速率 (cc/秒)	模具闭合高度 (mm)
A'	394	+ 0.51 (间隙)
B'	317	+ 0.21 (间隙)
C'	162	-0.26 (压力)
D'	85	-0.51 (压力)

[0205]

[0206] 分别在试验A'、B'、C'和D'中生产了四个部件(部件A'、部件B'、部件C'和部件D')。

[0207] 将部件A'、部件B'、部件C'和部件D'各自切割成两个,并拍摄截面。照片图像示于图8中。为了生产在凝固之前不坍塌的部件,两半模具必须逐渐闭合,如表15中所示,直到它们实际上被挤压在一起(如由负尺寸指示)。

[0208] 部件A'、部件B'、部件C'和部件D'未显示出坍塌的证据,具有充分界定的边缘和表面,并且看起来相当均匀。因此,使用MFIM法利用显著不同的注射速率通过在注射期间控制腔内的压力(例如通过改变模具闭合高度)来制造部件。

[0209] 实施例5

[0210] 在实施例5中,将与实施例1至3相同的LDPE复合材料用于非标准的双腔模具中,其中模制参数如表16至18中所示。

表16: 材料组成

		重量%
聚合物:	LDPE	82 %
填料:	滑石	15 %
发泡剂:	Hydrocerol [®] BIH 70	3 %
将LDPE/滑石丸粒与发泡剂干混,并在装载到模制机中期间混合。		

[0211]

[0212]

总模具腔体积 (cc)	1232
浇口&流道体积 (cc)	18
单个模具腔体积 (cc)	607

[0213]

注射量 (cc)	555.7
减压体积 (cc)	463.1
减压时间 (秒)	160
填充体积时间 (秒)	0.00
填充体积速度 (cm/秒)	0.00
保持压力 (kPa)	0.00
保持时间 (秒)	10.00
背压 (kPa)	0.00
缓冲料垫 (cm)	0.00
冷却时间 (秒)	180.00
浇口断开 (cm)	2.54 (堆)
浇口体积 (cc)	18
筒体温度 (°C)	163 185 177 166
模具温度 (°C)	26.7
注射速度 (cc/秒)	394
螺杆速度 (rpm)	165
螺杆旋转延迟时间 (秒)	20
填充时间 (秒)	2.385

[0214] 实施例5生产了图9中所示的部件51。在注射期间，使熔融泡沫熔体通过浇口52进

入并分离成两个单独的通道以基本上同时填充部件51。因此，MFIM法可以用于通过在模具中将熔体分离成多个路径来形成部件。

[0215] 实施例6

[0216] 使用在装载到注射成型机中之前将15重量%滑石/85重量%聚碳酸酯复合材料与3重量% **Hydrocerol®** XH-901共混的制剂模制第一部件。使用MFIM法形成第一部件。在表19和20中提供过程详细内容。使用具有524.4cc的模具腔体积和17.4cc的浇口体积的4×2×2块形模具(5.08×10.16×10.16cm)来制造部件。将浇口从部件上切下,然后使部件经受X射线断层成像以对5.08×10.16×10.16cm几何形状内形成的多孔结构进行定量。

[0217]

表19: 材料组成		
		重量%
聚合物:	聚碳酸酯	82 %
填料:	滑石	15 %
发泡剂:	Hydrocerol® XH-901	3 %

筒体温度 (°C)	288 282 277 260 232 204
喷嘴温度 (°C)	288
进料口温度 (°C)	65.5
模具温度 (°C)	32
注射速度 (cc/秒)	655.48
比背压 (kPa)	6,895
聚合物注射量 (cc)	139
减压量 (cc)	90
总熔融泡沫注射量 (cc)	229
螺杆速度 (cm/秒)	7.62
螺杆旋转延迟时间 (秒)	40
近似减压时间 (秒)	80
保持压力 (kPa)	0
保持时间 (秒)	0
冷却时间 (秒)	120
夹持力 (kN)	267

[0219] 使用Zeiss Metrotom 800 130kV成像系统(可从德国上科亨的Carl Zeiss AG获得)进行X射线断层成像。该仪器对由于组件几何形状和所使用的材料的密度而导致的X射线辐射的衰减进行测量。使用Feldkamp重建算法(用于工业的标准技术)计算列数据。该仪器具有在该测量的条件下用于3.5 μ m的最终分辨的1536 \times 1920像素的平板检测器。

[0220] 图10中示出了第一部件的全Zeiss 3D断层成像扫描的等距图像,其中实心聚合物部分显示为透明,孔被遮挡以用于可视化,以及指示用于单个截面的切割平面A-A。图11是从X射线数据中选择的单平面截面A-A,其中应用阈值分析以允许离散孔识别和随后的定量分析。

[0221] 获得了孔的截面的圆度。这些截面的圆度用作孔的球度的量度。因此,圆度和球度在实施例中可互换使用。图12中示出的定量分析揭示了作为每个孔的圆度的函数的计数和平均尺寸二者的孔分布。圆度值为0表示完全非球形孔,以及值为1表示完美球形孔。数据示出了孔尺寸和形状分布。除了最变形的孔(在圆度标度上由0.1至0.2表示)之外,在给定圆度的平均孔尺寸与孔数量之间存在反向关系。此外,在平均孔尺寸与孔数量之间存在反向关系。

[0222] 使用MFIM法,使用如表21和表22中概述的聚合物制剂和加工参数由低密度聚乙烯

(LDPE) 模制直径为六英寸 (15.24cm) 的第二球形部件。将LDPE/滑石丸粒与发泡剂 Hydrocerol® BIH 70干混,并在装载到模制机中期间混合。

		重量%
[0223]	聚合物:	LDPE 82 %
	填料:	滑石 15%
	发泡剂:	Hydrocerol BIH-70 3%

	筒体温度 (°C)	182 174 171 171 166 135
	喷嘴温度 (°C)	182
	进料口温度 (°C)	54
	模具温度 (°C)	21
	注射速度 (cc/秒)	655.5
	比背压 (kPa)	6895
	聚合物注射量 (cc)	574
[0224]	减压量 (cc)	1475
	总熔融泡沫注射量 (cc)	2048
	螺杆速度 (cm/秒)	15.24
	螺杆旋转延迟时间 (秒)	60
	近似减压时间 (秒)	100
	保持压力 (kPa)	0
	保持时间 (秒)	0
	冷却时间 (秒)	160
	夹持力 (kN)	178

[0225] 图13是球的截面的X射线断层成像图像。如在图13中看出,外区域包括过多的较小孔尺寸,中心区域中具有较大的孔。

[0226] 图14示出了平均孔尺寸和平均孔计数对平均孔圆度的图,并且揭示了平均孔尺寸与圆度之间的反向关系以及平均孔尺寸与孔数量之间的反向关系。

[0227] 实施例7

[0228] 使用MFIM法来模制具有三英寸 (7.62cm) 直径的LDPE复合球 (92重量%聚合物、5重

量%滑石、和3重量% Hydrocerol® BIH 70) 并且所得泡沫孔结构在图15至18中详述。表23中提供了模制条件。将部件在Engel Victory 340Ton注射成型压机上在定制设计的水冷铝模具中模制。模具腔的体积为15.38英寸³ (252cc), 注射量为5英寸³ (82cc), 以及筒体中的减压体积为5英寸³ (82cc)。减压时间为77秒。模制部件重量为80.31g, 得到0.32g/cc的最终部件密度。

表23: 机器设定点和模具详细内容

填充体积时间 (秒)	0.00
填充体积速度 (cm/秒)	0.00
保持压力 (kPa)	0.00
保持时间 (秒)	0.00
缓冲料垫 (cm)	0.00
冷却时间 (秒)	120.00
浇口断开 (cm)	2.54 (堆)
浇口体积 (cc)	18
模具腔体积 (cc)	252
筒体温度 (°C)	180 174 166 160
模具温度 (°C)	13
注射速度 (cc/秒)	51
背压 (kPa)	689.5
螺杆速度 (cm/秒)	30.5
螺杆旋转延迟时间 (秒)	40
填充时间 (秒)	2.38
夹持力 (kN)	98

[0229]

[0230] 在从模具中取出之后, 将部件在环境条件下老化24小时, 然后刻痕并浸入液氮中

两分钟。在从液氮中取出之后,使球沿刻痕的表面线断裂,并使用环境扫描电子显微镜(ESEM)(FEI Quanta FEG 650)对断裂表面进行成像。图15至18中所示的图像是使用大视野探测器、5.0kV和40Pa的压力在不同放大倍数下对球部件的断裂表面拍摄的显微照片。

[0231] 图15中的白框指示图16中详述的区域。图16中的白框指示图17中详述的区域。

[0232] 在图17中,图像左侧的孔较大并且相对地为球形,而照片右侧的那些孔随着其接近球的表面而看起来逐渐变平。

[0233] 图18中的图像详述了由图17中的白框指示的区域。如在图18中看出,存在朝向部件的表面移动的从球形到“变平的”或压缩的孔的逐渐过渡。

[0234] 实施例8

[0235] 为了建立在标准泡沫成型条件下制造的标准厚度的部件之间的基线差异,利用16次运行统计分析设计实验(DOE)方式使用最近发表的标准泡沫注射成型的研究(Paultkiewicz等,Cellular Polymers 39,3-30(2020))来建立模制参数基线。将材料(标准模制级聚丙烯与0重量%、10重量%和20重量%滑石;以及0重量%、1重量%、和2重量% Hydrocerol®BIH70(发泡剂))复合至出版物中概述的规格以接近地模拟基线研究。该研究旨在研究发泡剂浓度、滑石含量、和过程条件对注射成型泡沫部件的选定特性的影响。使用具有厚度4.1mm、以标距长度计的10mm宽度、和170mm长度的腔尺寸的标准ISO拉伸棒模具。对于ISO棒模具没有开发特殊的排气。在确保注射成型机、材料配方、和工艺窗口能够重复由Paultkiewicz等发表的结果之后,在将压力和保持时间(已发表研究中的重要变量)分别设置为零kN和零秒的恒定值的同时使用特定于MFIM的过程变量(尤其是减压体积和减压时间)进行第二研究。

[0236] 使用配备有水冷的Engel Victory 340Ton机器完成模制。对于“标准”泡沫成型法和MFIM模制法二者,所使用的恒定过程条件和变量过程条件示于表24中。

表24: 恒定机器设定点和模具详细内容		
	标准模制	MFIM模制
<i>变量设置</i>		
设计的实验变量	低/中/高水平	
发泡剂含量 (ba) (重量%)	0 / 1 / 2	0 / 1 / 2
滑石含量 (ta) (重量%)	0 / 10 / 20	0 / 10 / 20
注射速度 (cc/秒)	34.4 / 54.6 / 74.6	34.4 / 54.6 / 74.6
保持压力 (kPa)	75840 / 19995	0
保持时间 (秒)	2 / 20	0
减压体积 (cc)	-	0 / 7.4 / 14.7
减压时间 (秒)	-	15
<i>恒定设置</i>		
冷却时间 (秒)	20	
模具温度 (°C)	20	
注射温度 (°C)	210	
比背压 (kPa)	6895	
冷却时间 (秒)	20.00	
筒体温度 (°C)	210 / 210 / 210 / 177 / 163 / 149 / 38	
注射量 (英寸 ³)	44.2	29.5

[0237]

[0238] 对于各标准模制研究和MFIM模制研究,所设计的研究需要16种加工条件/聚合物配方的组合(16次运行)。每次运行进行多次重复,从而对于每次运行产生重复部件。表25概述了标准设计运行和MFIM设计运行二者中的运行之间的变化。以随机顺序进行这些运行以避免偏差。ISO拉伸棒的L/T比为40.5。

熔融泡沫注射成型法				标准泡沫成型法			
运行#	减压体积 (cc)	发泡剂 (%)	滑石负载 (重量%)	运行#	保持压力 (kPa)	发泡剂 (%)	滑石负载 (重量%)
1	0	0	0	1	75842	0	0
2	14.7	0	0	2	75842	0	0
3	0	0	20	3	75842	0	20
4	14.7	0	20	4	75842	0	20
5	7.4	0	10	5	75842	0	10
6	7.4	1	0	6	19995	1	0
7	7.4	1	20	7	19995	1	20
8	0	1	10	8	19995	1	10
9	14.7	1	10	9	19995	1	10
10	7.4	1	10	10	19995	1	10
11	7.4	1	10	11	19995	1	10
12	0	2	0	12	19995	2	0
13	14.7	2	0	13	19995	2	0
14	0	2	20	14	19995	2	20
15	14.7	2	20	15	19995	2	20
16	7.4	2	20	16	19995	2	10

[0239]

[0240] 在对两个16次运行DOE研究的32个独特的过程组合进行模制之后,对各系列的五个样品进行拉伸强度的机械测试,并在断裂之后对断裂表面进行成像。来自标准泡沫成型法的运行10、运行11、运行12和运行15的代表性ISO棒截面选择示于图19中,以及来自MFIM法的运行9、运行10、运行15和运行16的代表性ISO棒截面选择示于图20中。

[0241] 当检查截面图像时,如从最近的文献中采用的标准泡沫成型技术与MFIM法之间的差异是明显的。标准过程棒中的结构由位于聚合物的缺乏孔的厚区域的所有侧面上的相对少但充分界定的球形孔组成。由标准泡沫成型法获得的截面图像与Paultkiewicz等的出版物中的截面图像良好地一致,并且代表当前的工业标准。相比之下,MFIM模制的ISO棒的典型截面显示出具有更不对称的变形孔的孔结构。

[0242] 类似于本文所述的前述实施例,并且尽管是具有比先前描述大得多的L/T比(40.5)的薄得多的部件,在几乎所有的情况下MFIM截面中的孔也行进至与表面相邻的区域。结果清楚地表明,采用MFIM中的减压步骤,结合消除标准泡沫成型法的保持压力和保持时间的变量,导致模制部件中的孔结构显著不同。

[0243] 运行来自MFIM运行9的五个重复部件的拉伸测试。图21示出了来自MFIM运行9的所测试的五个部件的代表性截面和一系列应力/应变图。

[0244] 运行使用标准泡沫成型法制造的来自运行10的五个重复部件的拉伸测试。图22示出了来自标准泡沫法运行10的所测试的五个部件的代表性截面和一系列应力/应变图。

[0245] 来自MFIM运行9的五个部件的平均拉伸强度小于来自标准泡沫成型法运行10的五个部件的平均拉伸强度。然而，MFIM部件显示出更大的断裂应变(伸长率)。

[0246] 在来自运行9的MFIM部件的截面(102个孔)中可见比来自运行10的标准泡沫成型法部件(19个孔)中更多的孔。

[0247] 对于来自标准泡沫成型法的运行15的随机选择的重复部件(示于图23中)以及对于在MFIM法的运行9期间生产的随机选择的重复部件(示于图24中)完成了X射线断层成像扫描(在实施例5中描述的条件下完成)。图23和图24二者均示出了在50%深度处拍摄的“顶”视图和同样在50%深度处拍摄的“侧”视图。

[0248] 在标准泡沫成型法ISO棒(图23)的形成的孔结构中,孔是圆形形状,并且与棒表面相邻的区域缺少孔。

[0249] 相比之下,如图24中所示的经由MFIM法生产的ISO棒包括大量的细长孔并且在与部件表面相邻的区域中发现孔。

[0250] 实施例9

[0251] 为了探索最终孔结构对MFIM加工条件的依赖性,在Engel Victory 340Ton注射成型机上使用MFIM法模制八个LDPE拉伸棒。模具包括逐渐变细至宽度为3.5cm的凸缘的具有以下尺寸的经铝材料改性的拉伸棒腔:24cm的长度、2.54cm的厚度、以及具有6cm的标距长度和2.54cm的标距宽度的可变宽度。从冷浇口和流道系统通过1.0cm直径的闸门进给大型拉伸棒。材料配方包含具有或不具有滑石的LDPE,始终包含2重量%的发泡剂Clariant Hydrocerol®BIH 70。将熔融温度设置成表26中详述的配置,并且在建立用于注射的注料之前,在筒体中的驻留时间为13分钟。在建立注料之后,将螺杆回缩以得到4.0立方英寸(66cc)或6.0立方英寸(98cc)的减压体积,并使LDPE发泡剂混合物在注射之前发泡15秒或45秒进入空的筒体空间。完成了对于未填充的LDPE和15%滑石填充的LDPE二者的研究。详述的过程条件示于表26中。

表26: 用于大型测试棒的MFIM的恒定机器设定点和模具详细内容

[0252]

设计的实验变量	低/高水平
滑石含量 (重量%)	0 / 15
减压体积 (dv) (cc)	66 / 98
减压时间 (dt) (秒)	15 / 45
恒定设置	
发泡剂含量 (重量%)	2
冷却时间 (秒)	60
模具温度 (°C)	10
注射温度 (°C)	182
注射速度 (cc/秒)	328
比背压 (kPa)	6895
冷却时间 (秒)	60.0
筒体温度 (°C)	210 / 210 / 210 / 177 / 163 / 149 / 38
注射量 (cc)	98
夹持力 (kN)	89

[0253] 图25示出了来自该研究的部件之一的X射线扫描,显示出各部件的整体形状。

[0254] 图26描绘了在指示的变量参数下在研究中模制的各测试棒的从标距长度的中间切割的截面。样品集包括两个主要组:用滑石制成的样品和不用滑石制成的样品。在图26中,左侧的样品集描绘了不用滑石制成的那些部件。这些部件在部件的芯中显示出较小的孔结构,并且形成的孔结构的完整性在很大程度上不受减压比和减压时间的变化影响,表明减压比和减压时间全部在可接受的范围内。

[0255] 右侧的样品集描述了包含15重量%滑石的那些棒。部件表面上的一些拖尾由刀对低模量LDPE的损伤产生,并且不代表部件品质。滑石部件中的孔结构一致较大,并且孔的圆度略低于不含滑石的等同物。

[0256] X射线断层成像图像是从主表面进入MFIM部件约50%的截面拍摄的,所述MFIM部件在15%滑石、6英寸³(98cc)减压体积、和15秒减压时间下制成。图像示于图27中。

[0257] 实施例10

[0258] 使用标准泡沫成型法利用如实施例9所述的加工参数但在没有MFIM法的减压步骤的情况下由负载有15重量%滑石的LDPE、和2重量% **Hydrocerol®** BIH 70制造拉伸棒部件。将该标准泡沫模制部件与来自实施例9的在15%滑石、6英寸³(98cc)减压体积、和15秒减压时间下制成的MFIM部件进行比较。使用如实施例6中所描述的方法,拍摄各部件(MFIM

模制和标准泡沫模制)在距主表面不同深度处的中心部分的X射线断层成像图像。还记录了截面图像。图像示于图28中。

[0259] 在各拉伸棒部件(MFIM材料和标准过程材料)的距主表面的各深度处的图像上进行孔计数、孔圆度和平均孔尺寸(孔的最长尺寸)的X射线断层成像分析。将孔计数、孔圆度和平均孔尺寸各自相对于截面的深度作图;并且各个图分别示于图29至31中。

[0260] 如图29中所示,在所有深度处,MFIM模制部件的孔计数都是较高的。如在整个实施例和附图中看出,使用标准泡沫成型法模制的部件在与表面相邻的区域或“表层”中(例如,在距主表面的约最初2.5mm深度中)看起来没有或基本上没有孔,而在使用MFIM法模制的部件中在表面下方约2.5mm与表面之间的区域内存在孔。

[0261] 如图30中所示,通常,标准泡沫成型法样品中的孔圆度比MFIM模制部件中(除了朝向MFIM部件的中部之外)更大,其中在MFIM模制样品中圆度也是高的。

[0262] 如图31中所示,标准泡沫模制的拉伸棒部件的孔尺寸通常较大,但在靠近外表面的区域中(例如在表面的2.5mm内)迅速下降至零。相比之下,孔尺寸贯穿MFIM模制部件的深度更均匀,并且孔一直延续到表面。

[0263] 通过目视检查图28中所示的截面看到相同的趋势。在任何外表面的2.5mm内,标准泡沫模制部件看起来缺少孔,而在MFIM部件中直至外表面孔均是可见的。

[0264] 实施例11

[0265] 使用差示扫描量热法分析回收海洋塑料的大样品,并且估计其包含约85重量%的HDPE,其中剩余部分包含聚丙烯和污染物。

[0266] 使用MFIM法由海洋塑料成功模制了两个部件(4"×4"×2"砖形物和15.24cm直径的球)。使用Engel Duo 550Ton注射成型机(可从美国宾夕法尼亚州约克市的Engel Machinery Inc.获得)进行模制。两个部件是中心浇口的并且通过粘性的盘绕折叠流进行填充。

[0267] 所得部件的加工参数和特性分别列于表27和表28中:

	6" 球	4"x4"x2" 砖形物
材料	海洋塑料	海洋塑料
机器	Engel Duo 550 Ton	Engel Duo 550 Ton
减压体积 (cc)	819	295
减压时间 (秒)	340	60
发泡剂BIH 70 (重量%)	3	3
冷却时间 (秒)	400	120
[0268] 模具温度 (°C)	35	38
注射温度 (°C)	204	204
注射速度 (cc/秒)	655	787
比背压 (kPa)	6895	13790
筒体温度 (°C)	204 / 191 / 177 / 163 / 149 / 107 / 54	
注射量 (cc)	1229	279
夹持力 (kN)	445	445
保持时间 (秒)	0	0
保持压力 (kPa)	0	0

部件特性	6" 球	砖形物
[0269] 部件重量 (g)	921.6	253.2
体积 (无流道) (cc)	1856	524.3
部件密度 (g/cc)	0.496	0.482

[0270] 实施例12

[0271] 使用本文所述的MFIM法模制九英寸 (22.86cm) 直径的球 (“样品10”)。此外,使用变体法模制九英寸 (22.86cm) 直径的第二球 (样品20)。本文中称为“反向MFIM”法的变体法如下:

[0272] A) 通过将聚合物 (其可以呈丸粒、粉末、珠粒、颗粒等形式) 与化学发泡剂和任何其他添加剂 (例如填料) 共混来制备混合物。根据普通注射成型法,将混合物引入至注射单元,并且旋转的注射单元螺杆使材料在注射成型机筒体中向前移动,因此形成加热的流体材料。B) 将螺杆向后朝向料斗移动,从而在筒体内在螺杆与喷嘴之间产生有意空间。C) 通过螺杆的旋转将设定体积的材料给料至注射单元筒体的前方,因此将设定体积从进料区域移动至螺杆前方,并进入步骤B中产生的有意空间。在该进料步骤期间,使螺杆旋转以将熔融材料移动至筒体中的螺杆与喷嘴之间的空间,从而提供设定体积。然而,该设定体积仅占据有意空间的一部分,从而为注料发泡和膨胀提供了体积 (减压体积)。D) 使材料在筒体中在螺杆与喷嘴之间停留本文称为“减压时间”的一段时间。在减压时间期间,材料由于发泡而膨胀从而充满或部分填充步骤 (B) 中产生的空间。E) 通过螺杆的向前平移和/或螺杆的旋转将熔融泡沫注射到模具腔中。

[0273] 因此,规则MFIM法和反向MFIM法彼此不同之处在于,在MFIM法中,在将螺杆向后平移以允许用于减压空间之前,使螺杆旋转以将注料引入至筒体前方;而在反向法中,在使螺杆旋转以将材料的注料引入到有意产生的空间中之前,将螺杆向后平移以允许用于减压空间。

[0274] 样品10和样品20二者均由包含2% **Hydrocerol®**BIH 70、2%滑石和1%黄色着色剂的原始LDPE模制。模制在Engel Duo 550Ton注射成型机(可从美国宾夕法尼亚州约克市的Engel Machinery Inc.获得)上进行。模具是铝模具内的通过冷流道和浇口进给的球形腔。

[0275] 加工参数示于表29中:

	样品10	样品20
加工方法	MFIM	反向MFIM
注射量 (cc)	1639	1762
减压体积 (cc)	1475	1475
糊状物 (cc)	3114	3236
注料与减压体积比率	10:9	10:9
冷却时间 (秒)	300	300
螺杆旋转延迟时间 (秒)	140	140
[0276] 计量性能 (cc/秒)	32.8	32.8
减压速度 (cc/秒)	164	164
近似减压时间 (秒)	101	106
夹持力 (kN)	89	89
比背压 (kPa)	6895	6895
注射压力 (kPa)	52476	53827
注射速度 (cc/秒)	655	655
螺杆速度 (cm/秒)	15.24	15.25
模具温度 (°C)	10	10
注料重量 (g)	1334	1335

[0277] 样品10和样品20二者的部件密度均为0.214g/cc,其中在两种情况下密度降低均为77%。

[0278] 样品20的照片示于图32中以及样品10的照片示于图33中,其中每个球形部件安装在支架上。如从图中可以看出,使用“反向MFIM法”制造的样品20表现出不均匀的表面,而使用MFIM法制造的样品10的表面均匀得多。使用光学显微镜和X射线断层成像估计平均褶皱

深度。平均皱褶深度对于样品10测量为小于50微米,但对于样品20测量为565微米。

[0279] 将样品10和样品20各自切割成两半以提供最大直径处的截面。对四块的截面进行拍照。由反向MFIM法制造的样品20的一半示于图34中,以及样品10的一半示于图35中。对边缘的仔细检查表明,在样品10和样品20中,与在别处通过标准泡沫方法的实施例中生产的部件不同,直至表面例如在表面的2.5mm内都发现了孔。

[0280] 在样品10和样品20的样品的第一英寸深度上进行X射线断层成像,并使用实施例6所描述的方法,对于距各样品表面的不同距离测量孔计数和孔尺寸。图在图36和37中给出,其中“MFIM”是指样品10,以及“反向MFIM”是指样品20。

[0281] 在与样品10相同的条件下并且用与样品10相同的聚合物/滑石/着色剂/发泡剂混合物(即通过MFIM法)制备两个另外的球部件(部件6和部件7)。从部件6和部件7的每一者中切割各自为约2英寸乘2英寸乘1英寸的五个长方体部件,并测试压缩模量(应力对应变)。将平均应力对平均应变(MFIM法)作图并示于图38中。

[0282] 在与样品20相同的条件下并且用与样品20相同的聚合物/滑石/着色剂/发泡剂混合物制备两个另外的球形部件(部件22和部件24),从部件22和部件24的每一者中切割各自为约2英寸乘2英寸乘1英寸(约5.1cm乘5.1cm乘5.1cm)的五个长方体部件,并测试压缩模量(应力对应变)。将平均应力对平均应变(反向MFIM法)作图并且也示于图38中。如在图38中看出,通过MFIM法制造的部件的压缩模量(部件6和部件7的平均值)和通过反向MFIM法制造的部件(部件22和部件24的平均值)相似。

[0283] 从部件6和部件7(MFIM)以及部件22和部件24(反向MFIM)的每一者中切割五个条带。各条带为约1英寸乘1英寸乘8英寸。对于所有条带测试弯曲模量(应力对应变),并对十个MFIM生产的条带的结果取平均值,以及对十个反向MFIM条带的结果取平均值。结果绘制在图39中。

[0284] 实施例13

[0285] 使用如本文所述的MFIM法制造如表30中所示的各种形状和材料的部件。对部件进行剖视。在所有情况下,靠近表面的区域包括较小尺寸的孔,但远离表面移动时,孔尺寸增加。更靠近表面的区域的减小的孔尺寸转变至远离表面的较大的孔尺寸。虽然转变是逐渐的并因此不存在较小尺寸的区别层和较大尺寸的区别层,但使用显微术,通过眼估计并通过光显微术确认了较小孔或“压缩”孔的区域和较大孔的区域的相对面积,并示于表30中。虽然数字仅是估计值,但对图像的检查表明被“压缩”孔占据的区域的深度和百分比面积变化很大,可能取决于部件形状、材料、和/或运行条件。

表30

材料	填料	球直径 (英寸)	芯的估计百分比	压缩区域的估计百分比
LDPE	-	3英寸球	91%	9%
LDPE	15%滑石	3英寸球	80%	20%
尼龙6	15%滑石	3英寸球	85%	15%
LDPE	15%滑石	6英寸球	87%	13%
LDPE	-	6英寸球	85%	15%
高抗冲 聚苯乙烯	15%滑石	6英寸球	85%	15%
材料	填料	几何形状 (英寸)	芯的估计百分比	压缩区域的估计百分比
茂金属 聚乙烯	-	4x4x2	66%	34%
高抗冲 聚苯乙烯	15%滑石	4x4x2	53%	47%
ABS	20%滑石	4x4x2	71%	29%
材料	填料	几何形状	芯的估计百分比	压缩区域的估计百分比
LDPE	-	大型拉伸棒	54%	46%
LDPE	15%滑石	大型拉伸棒	73%	27%
材料	填料	几何形状	芯的估计百分比	压缩区域的估计百分比
聚丙烯	10%滑石	1S0拉伸棒	65%	35%

[0286]

[0287] 实施例14

[0288] 使用在装载到注射成型机中之前将98重量%茂金属聚乙烯与2重量% Hydrocerol® BIH 70共混的制剂来模制第一部件。第一部件是使用MFIM法形成的。表31和表32中提供了过程详细内容。该部件使用具有524.4cc的模具腔容积和17.4cc的浇口容积的2"×4"×4"块形模具(5.08×10.16×10.16cm)来制造。将浇口从部件上切下,然后使部件经受压缩负载测试以对在2"×4"×4"几何形状内形成的多孔结构的压缩强度特性进行定量。

[0289]

		重量%
聚合物:	茂金属聚乙烯	98 %
发泡剂:	Hydrocerol BIH 70	2 %

[0290]

筒体温度 (°C)	204 193 188 188 177 166 166
喷嘴温度 (°C)	204
进料口温度 (°C)	49
模具温度 (°C)	55
注射速度 (cc/秒)	655.48
比背压 (kPa)	10,342
聚合物注射量 (cc)	245.8 / 327.7 / 409.7
减压量 (cc) (对于样品A/B/C)	360.5 / 163.9 / 81.9
螺杆速度 (cm/秒)	7.62
螺杆旋转延迟时间 (秒)	100 / 740 / 740
近似减压时间 (秒)	60
保持压力 (kPa)	0

[0291] 在英斯特朗通用测试系统 (Instron Universal Testing System) (可从美国马萨诸塞州诺伍德市的 Instron USA 获得) 上进行压缩测试。在测试之前, 将各模制泡沫块放置在测试压板之间, 并在 30°C 下在环境室内稳定五分钟。该仪器配备有 250kN 负载传感器。压缩测试速率为 5mm/分钟。

[0292] 结果表明, 压缩模量对于样品 A (0.37g/cc) 为 19MPa, 对于样品 B (0.45g/cc) 为 39MPa, 以及对于样品 C (0.57g/cc) 为 55MPa。如图 40 中所示, 茂金属聚乙烯 (mPE) 块的压缩强度随着密度增加而增加。

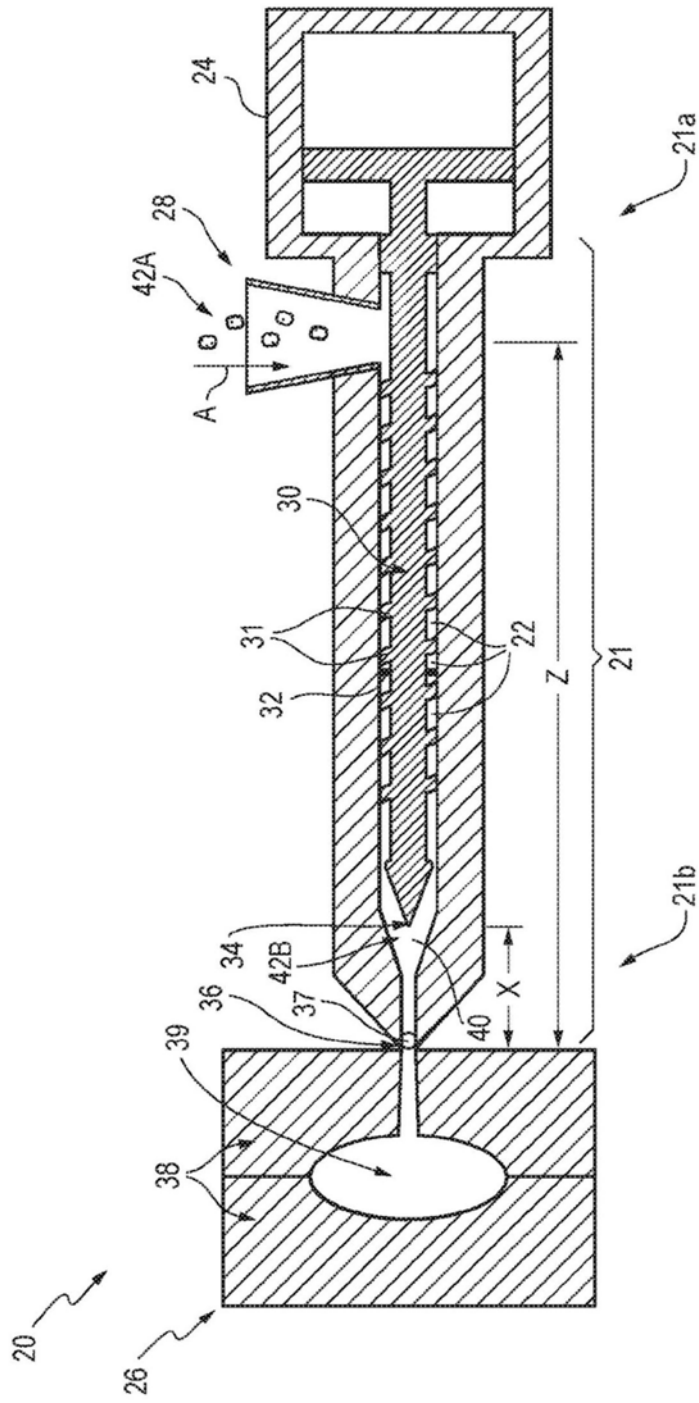


图1A

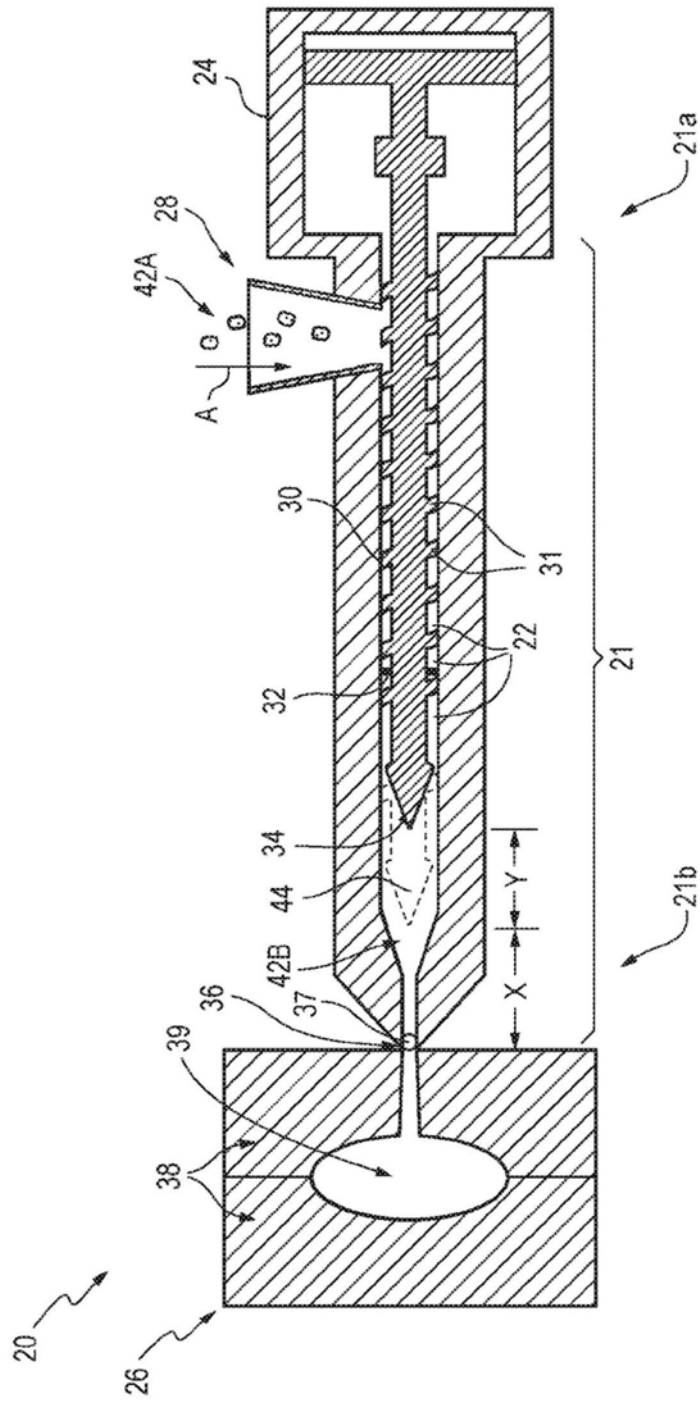


图1B

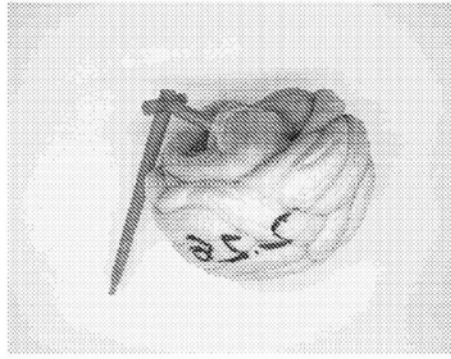


图2-1

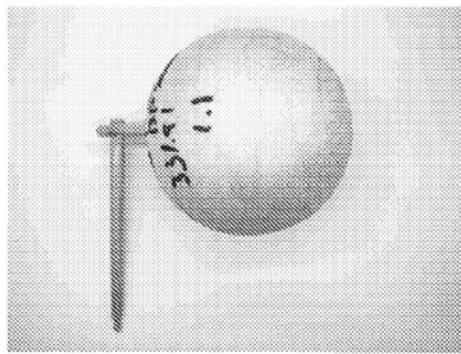


图2-2

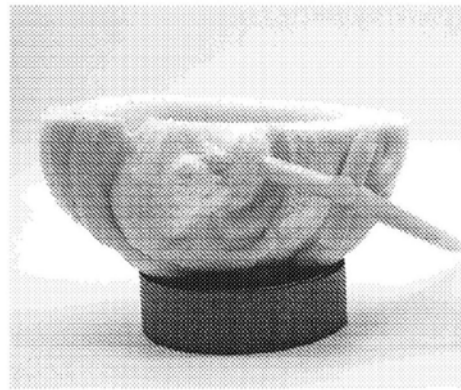


图2-3

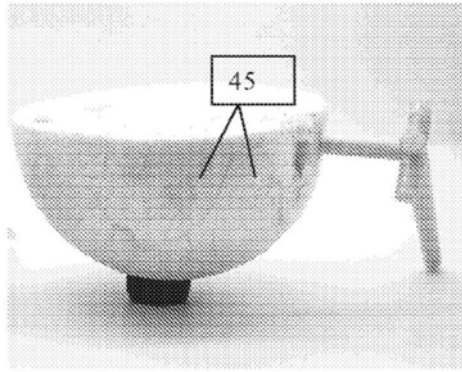


图2-4

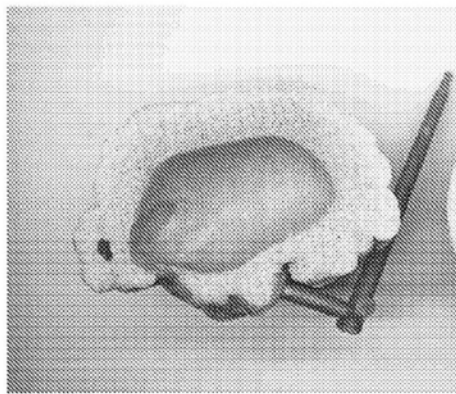


图2-5

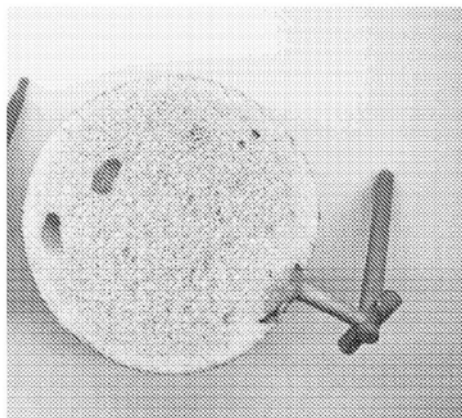


图2-6

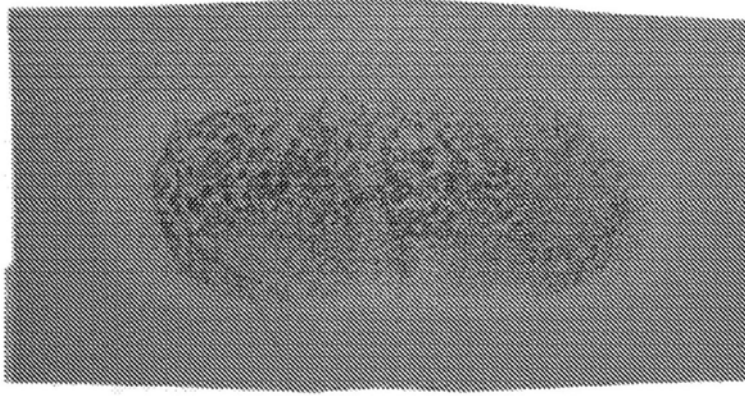


图3A

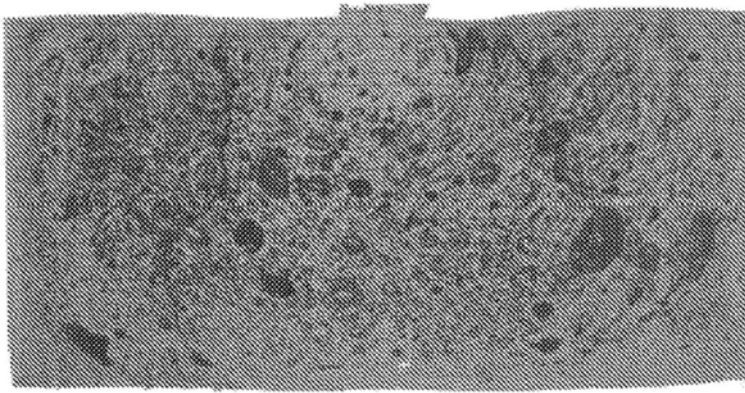


图3B

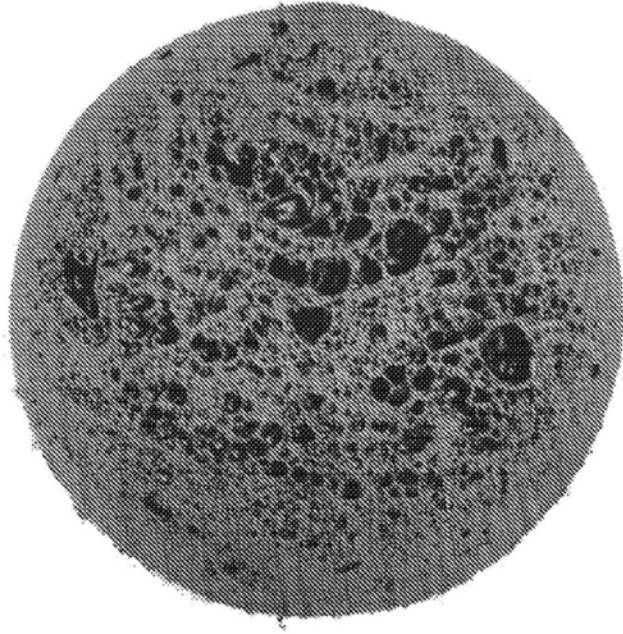


图4A

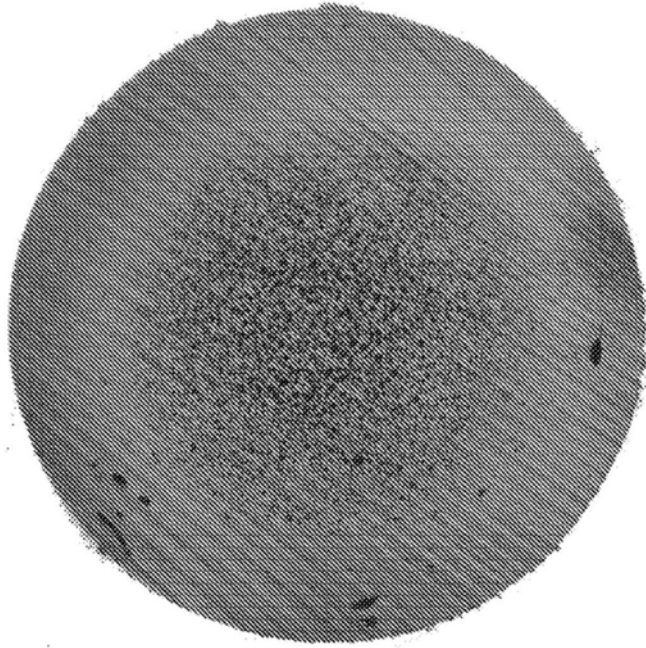


图4B

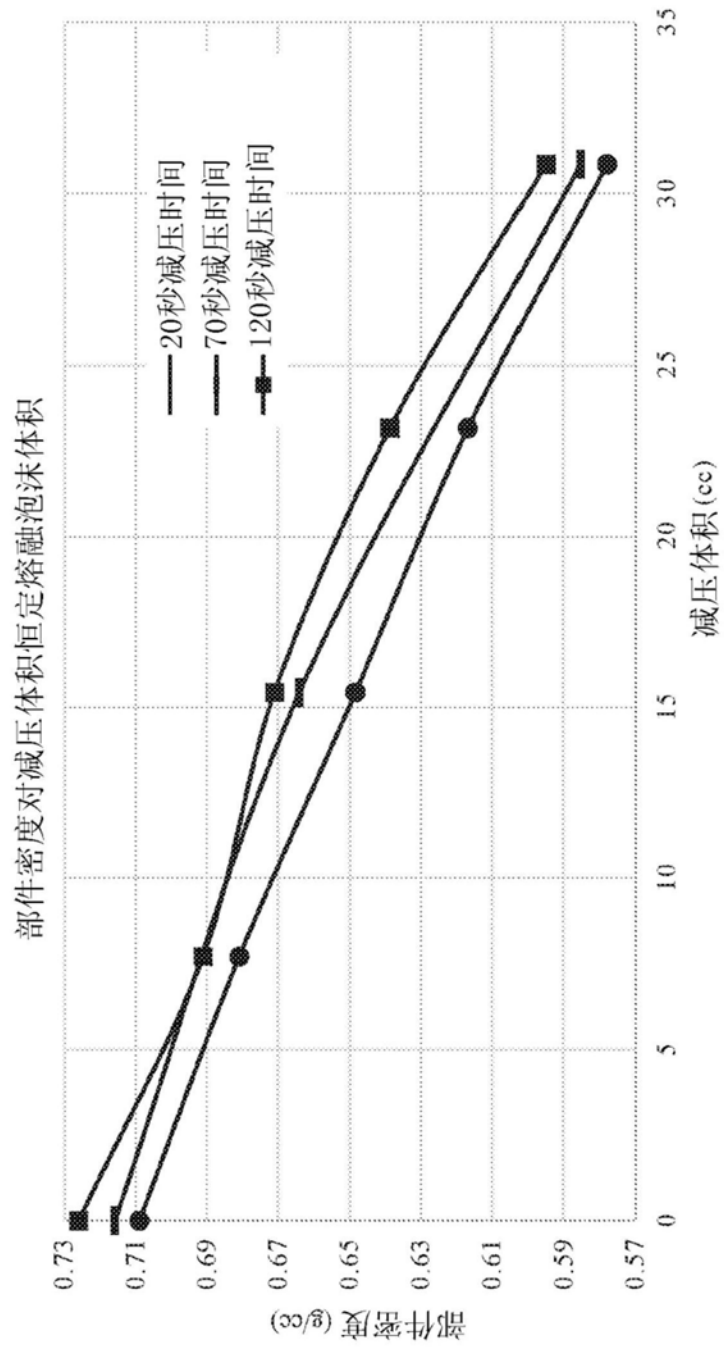


图5

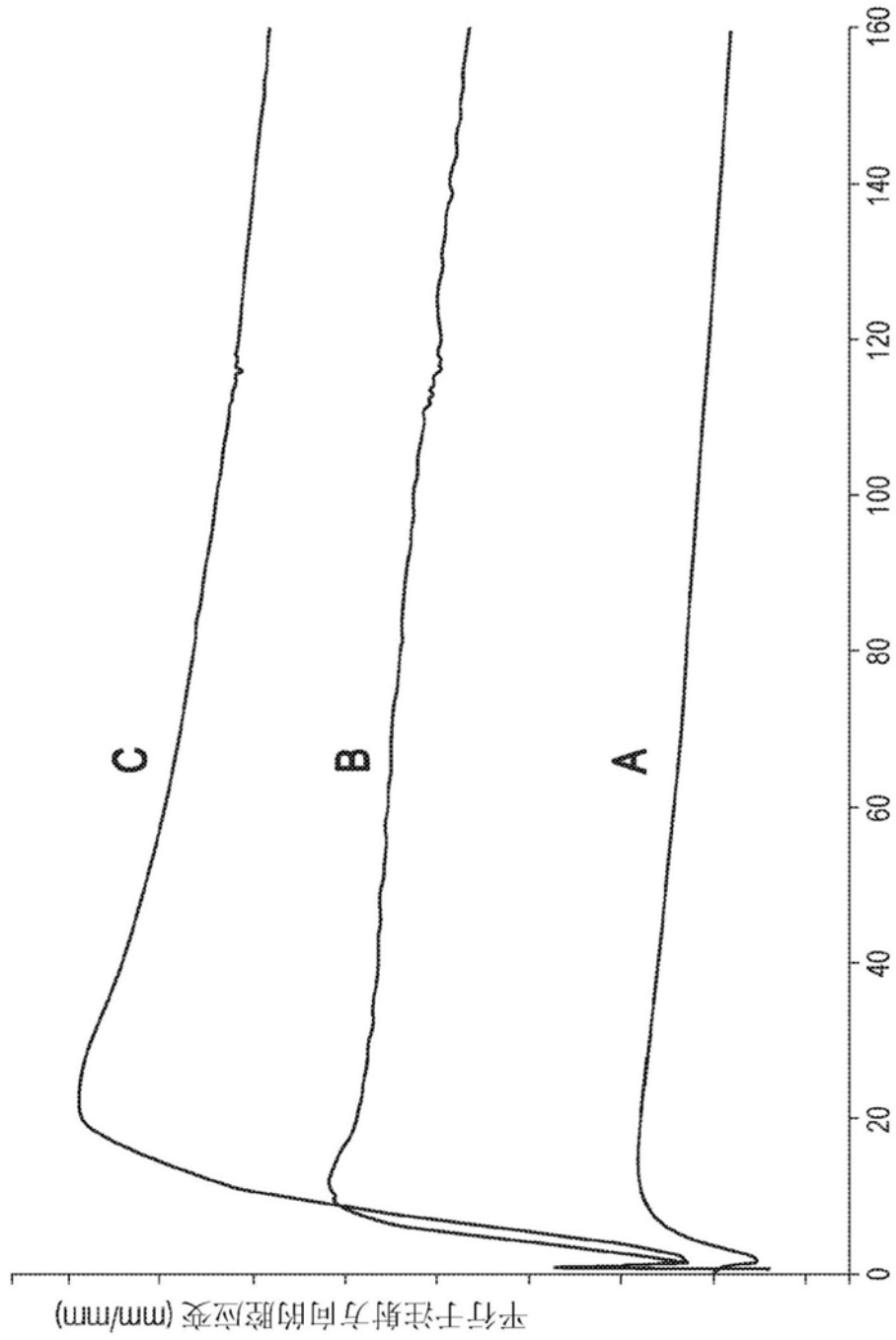


图6

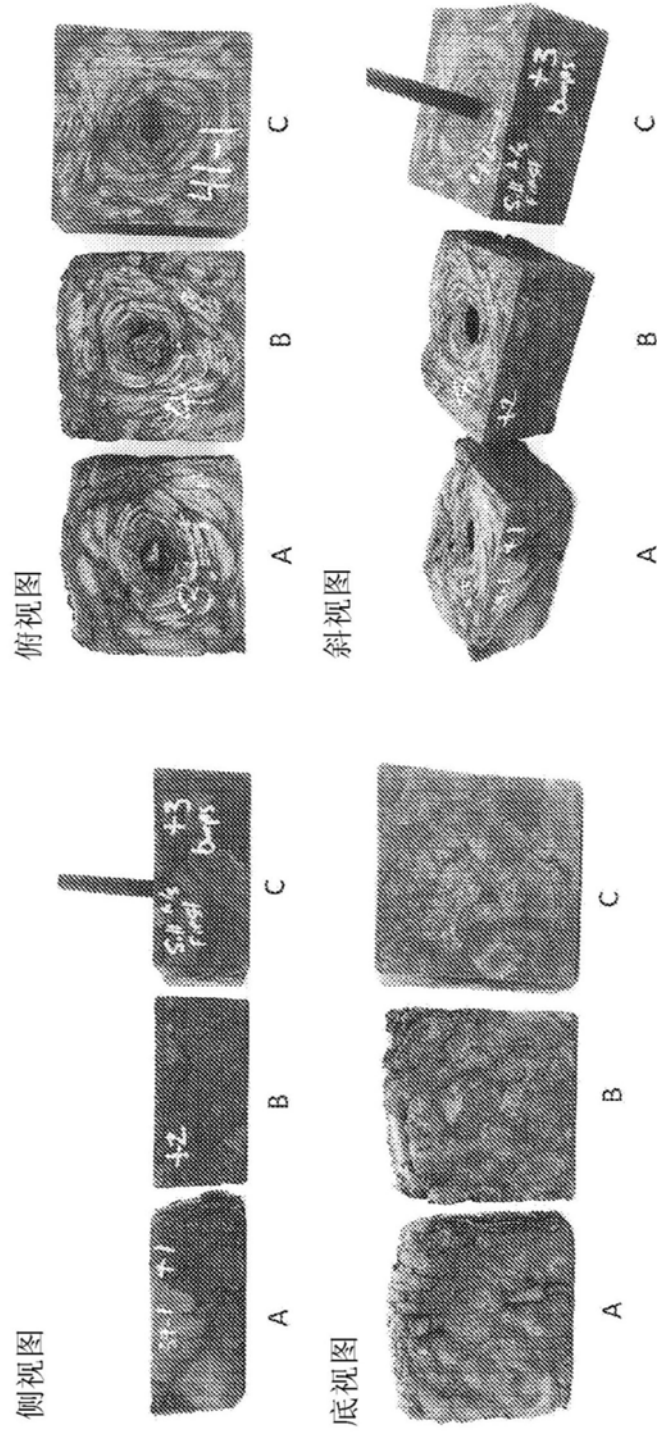


图7

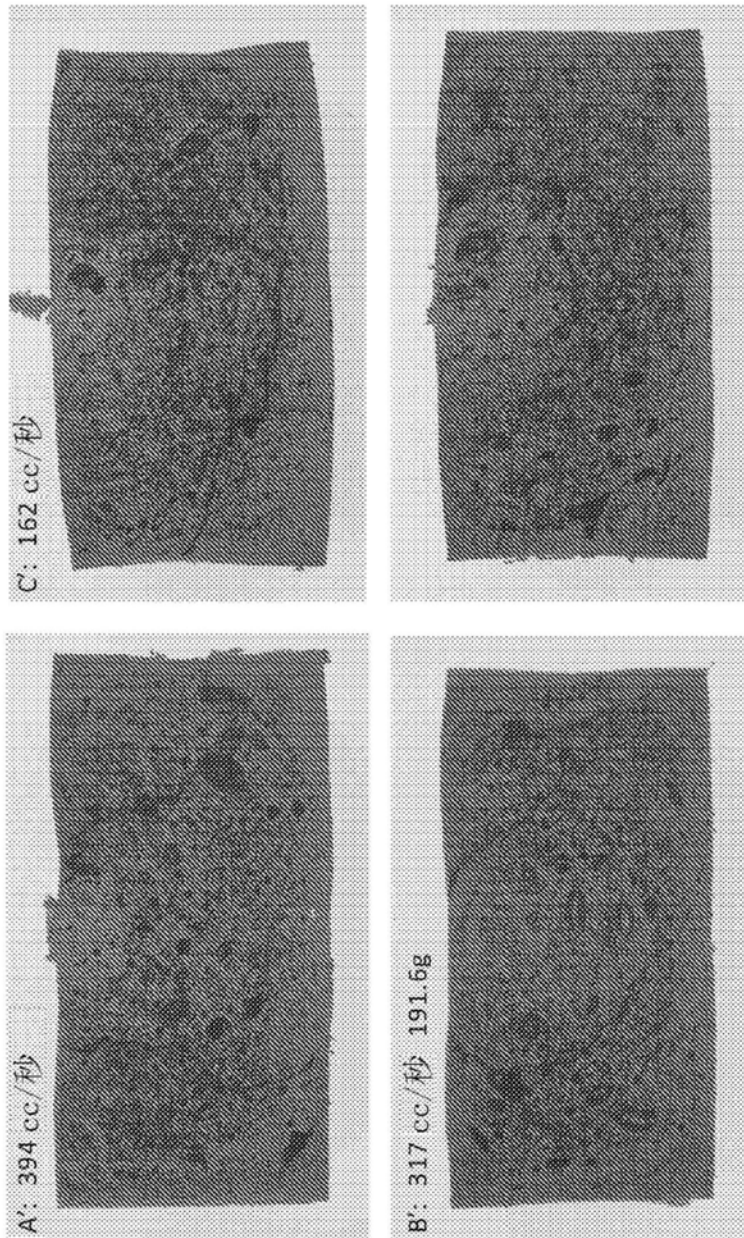


图8

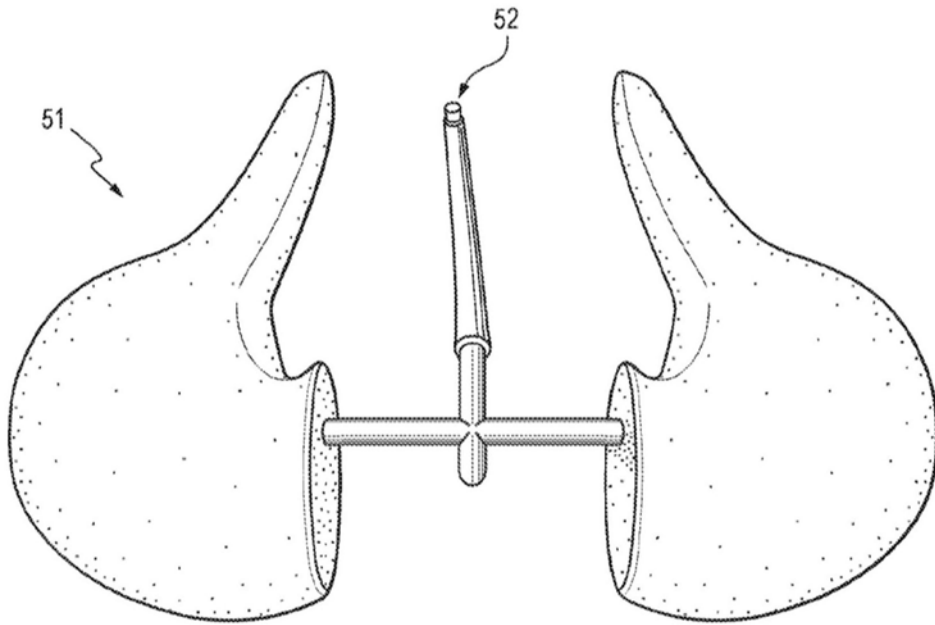


图9

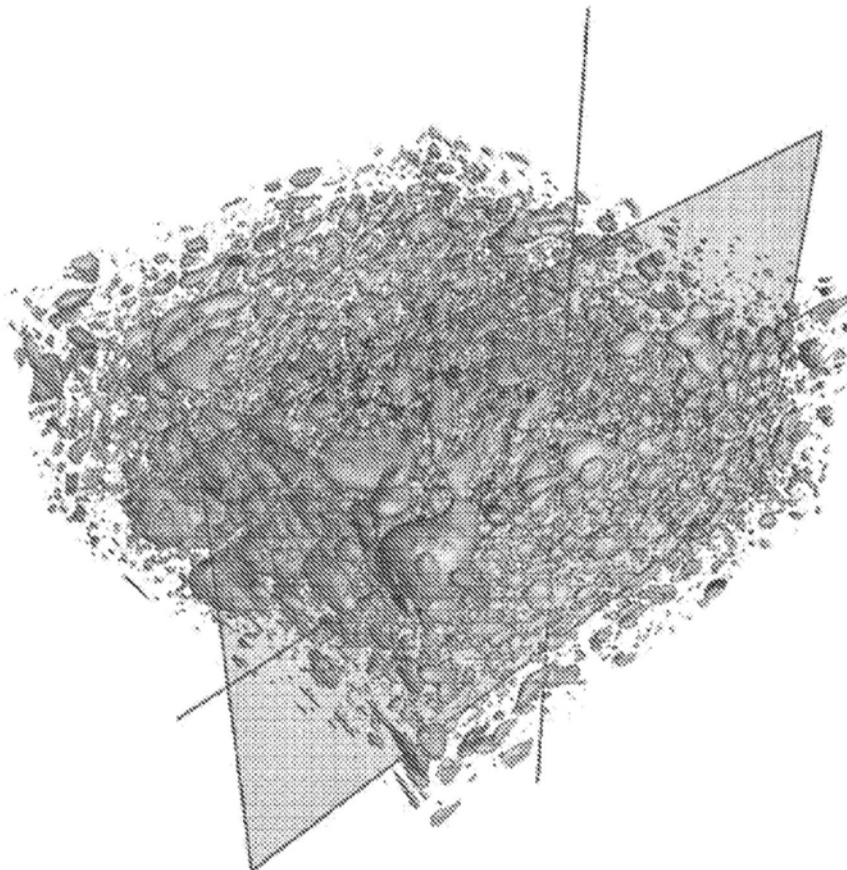


图10

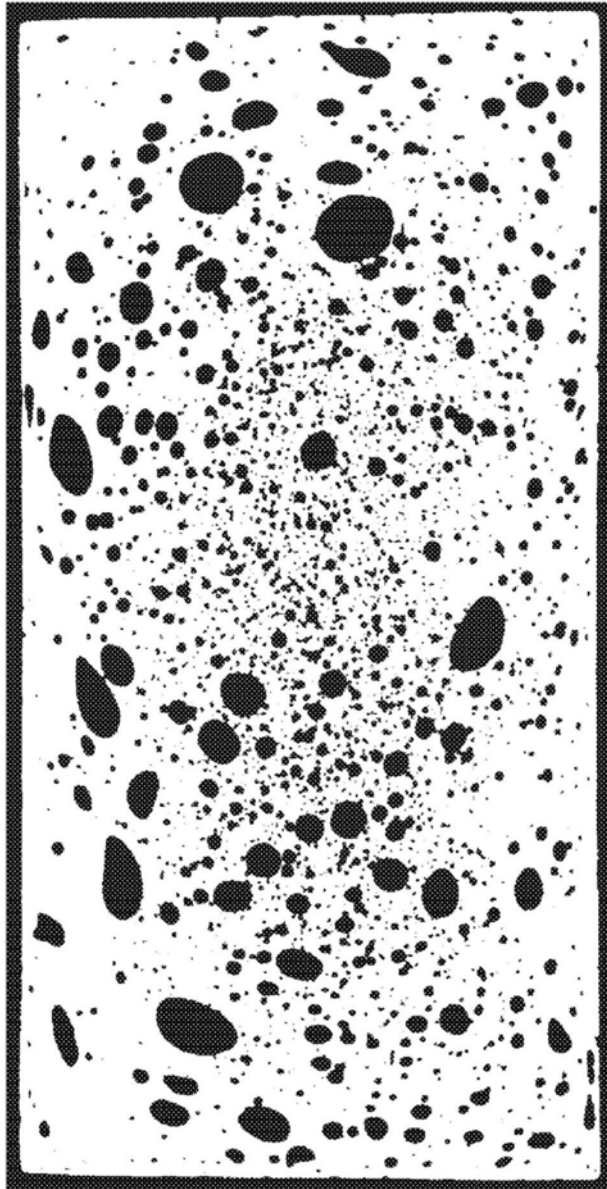


图11

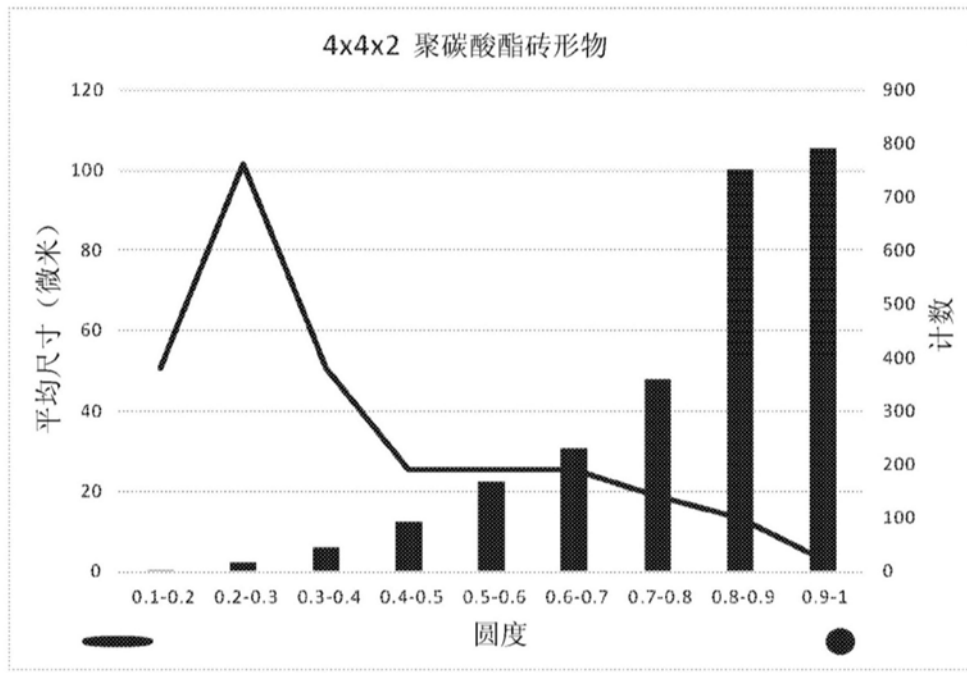


图12

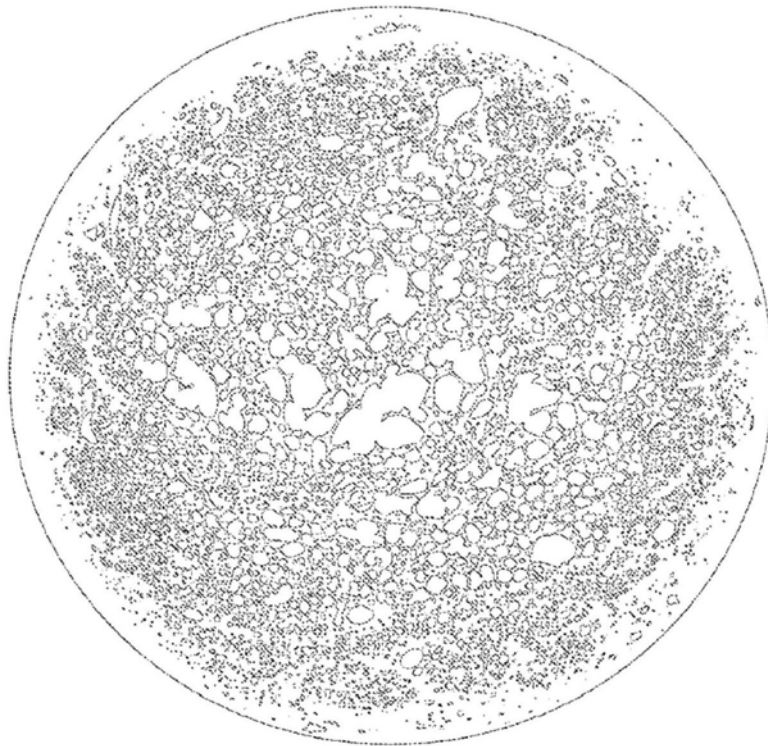


图13

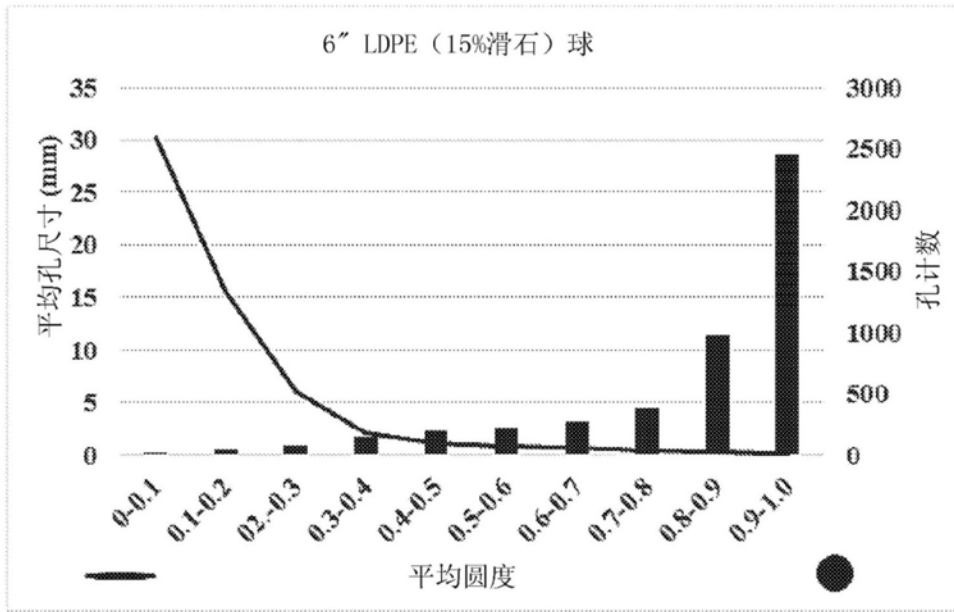


图14

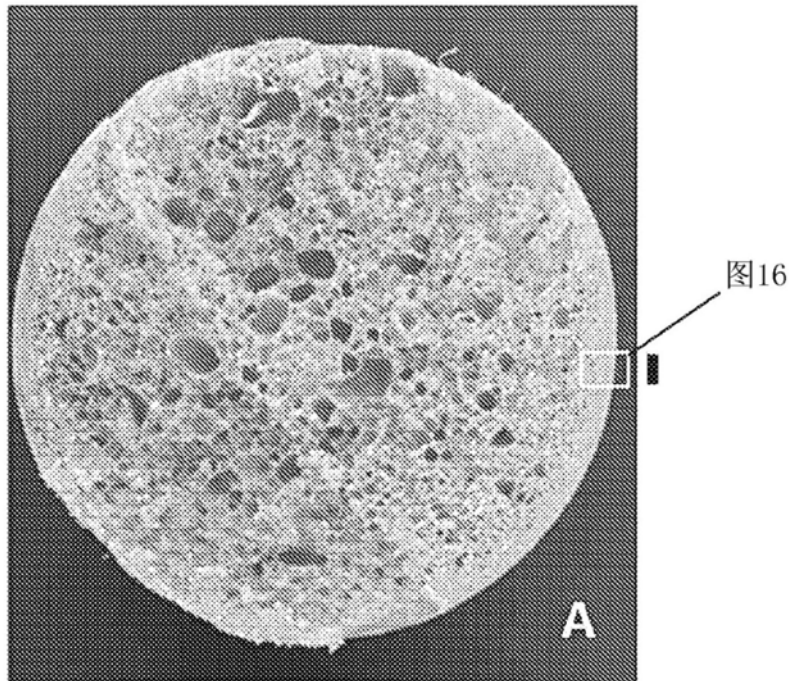


图15

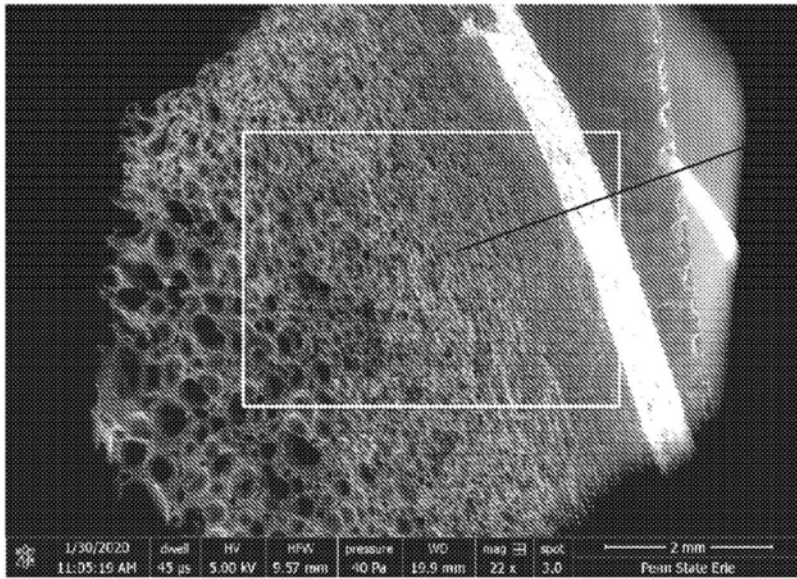


图17

图16

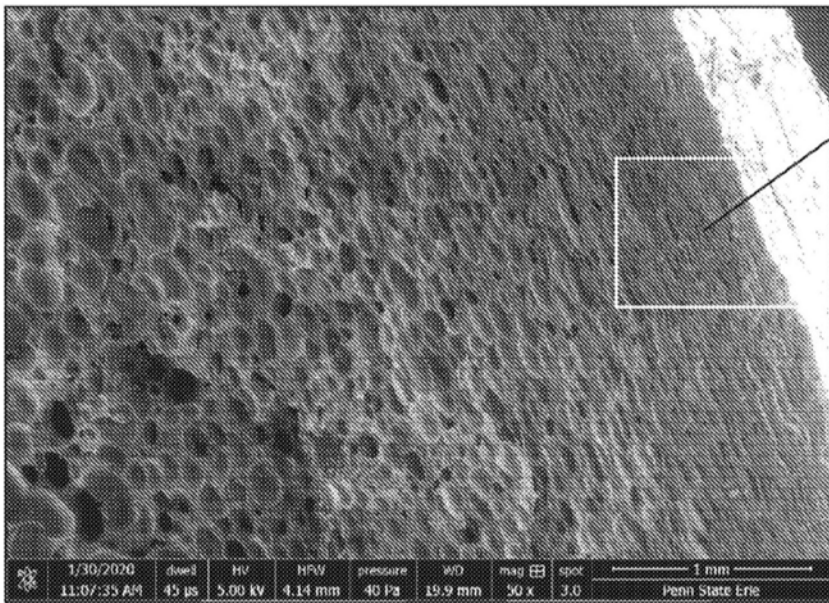


图18

图17

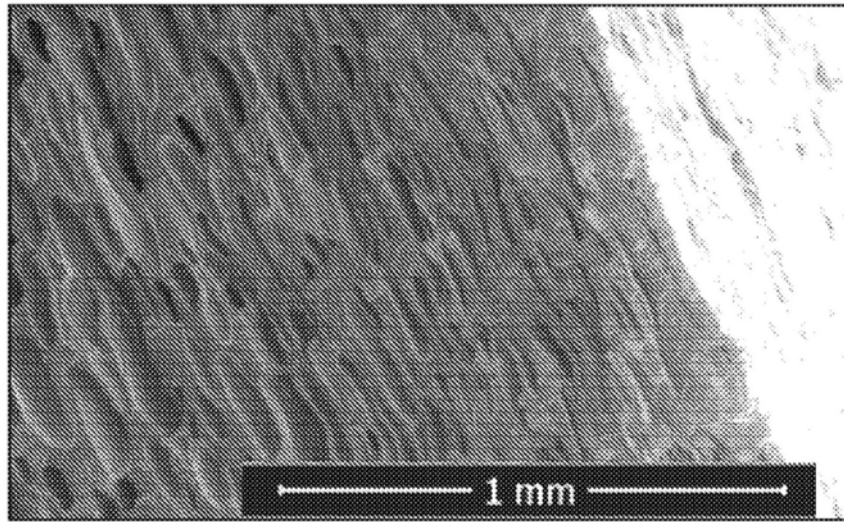


图18

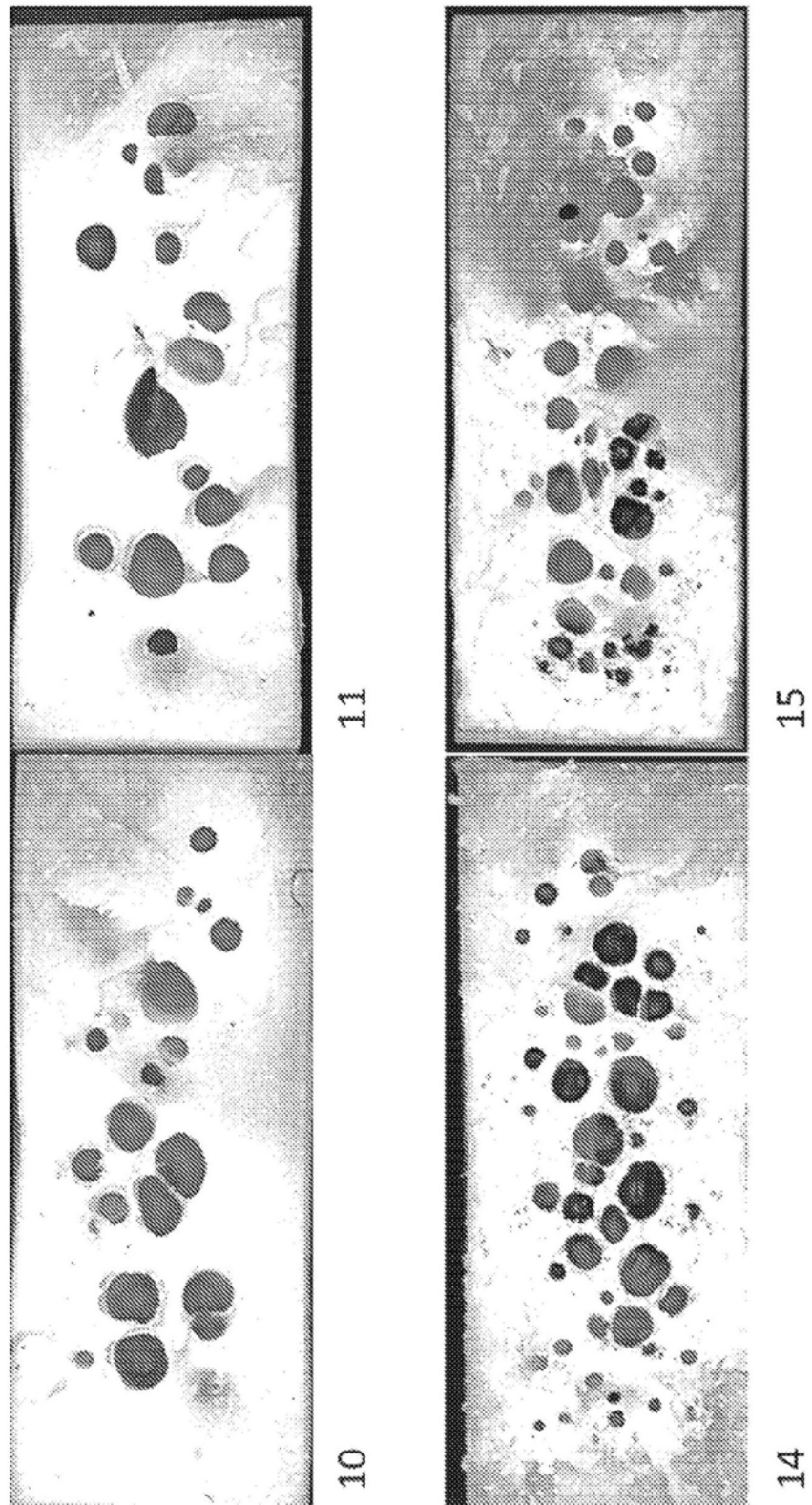
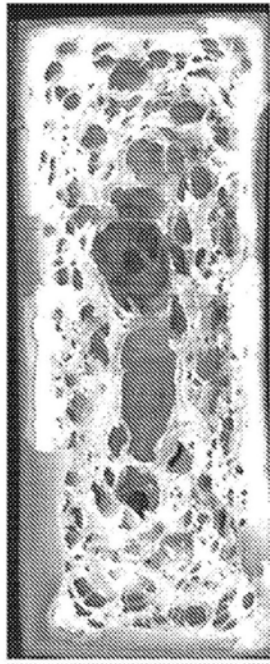
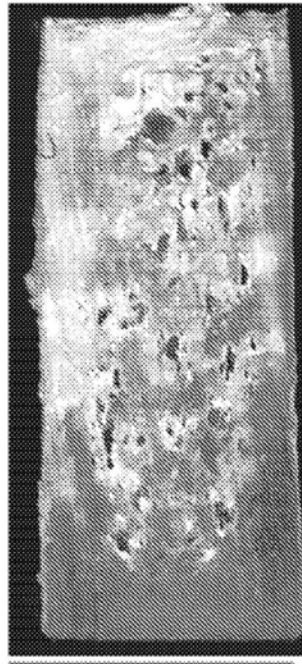


图19

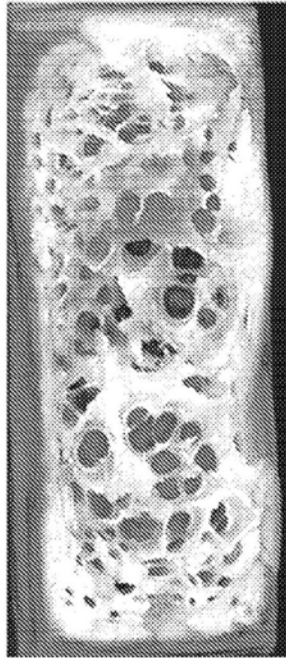
熔融泡沫注射成型



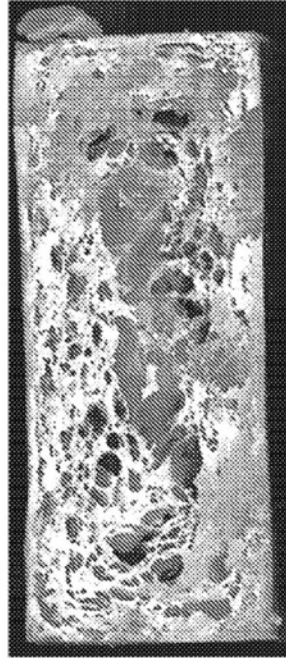
10



16

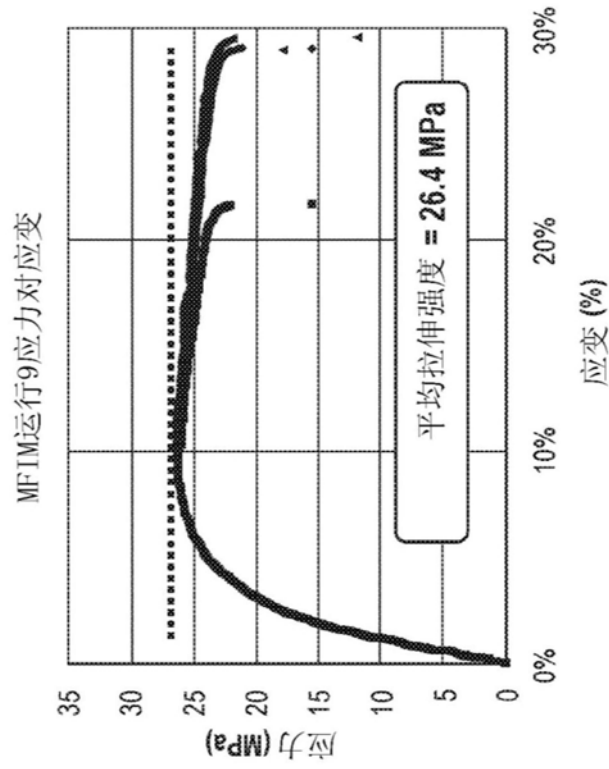


9



15

图20



标准运行9



图21

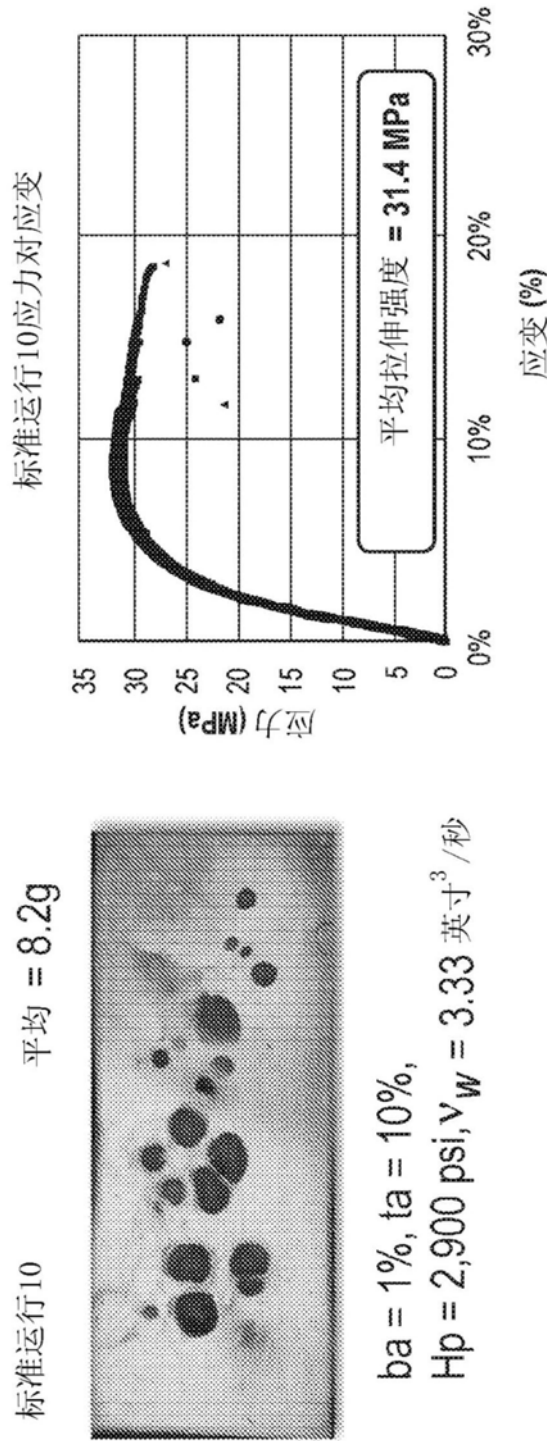


图22

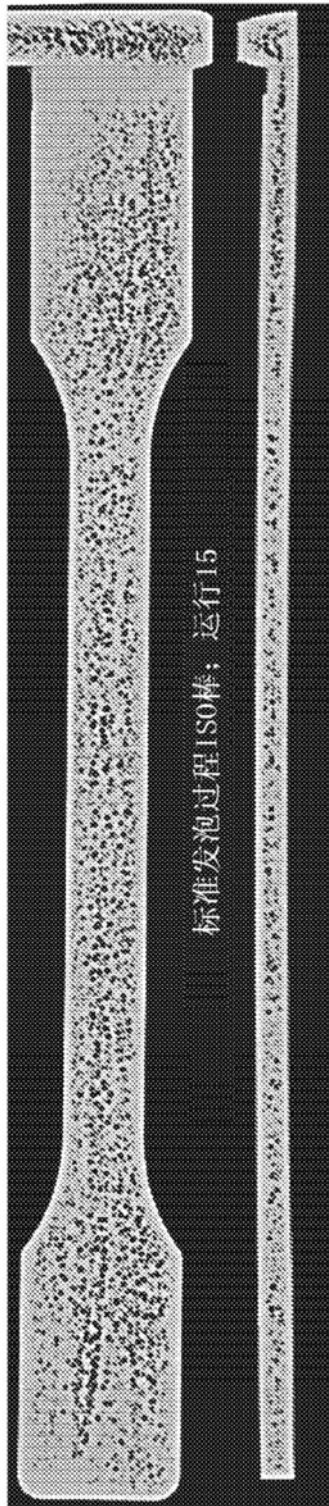


图23

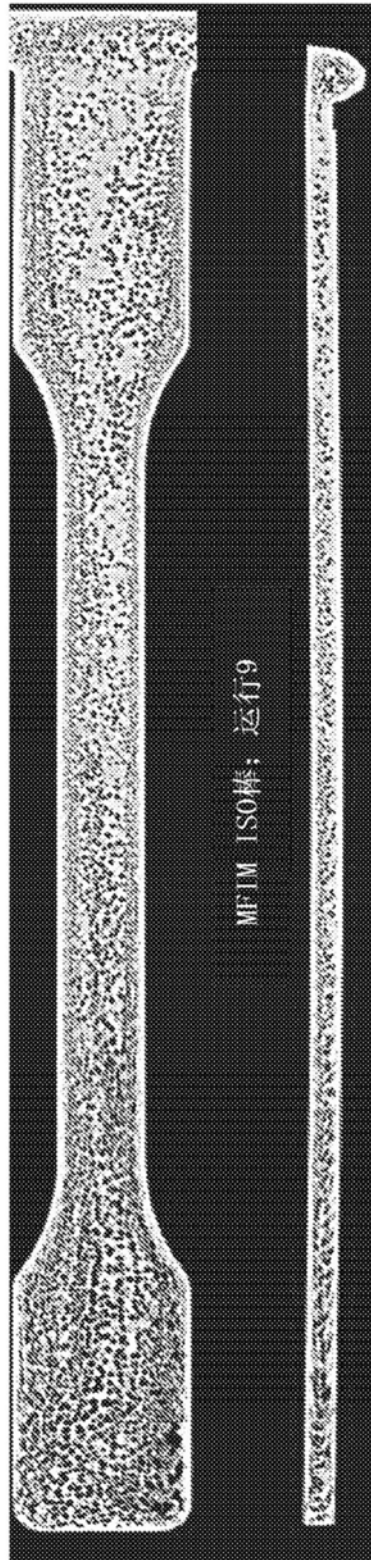


图24

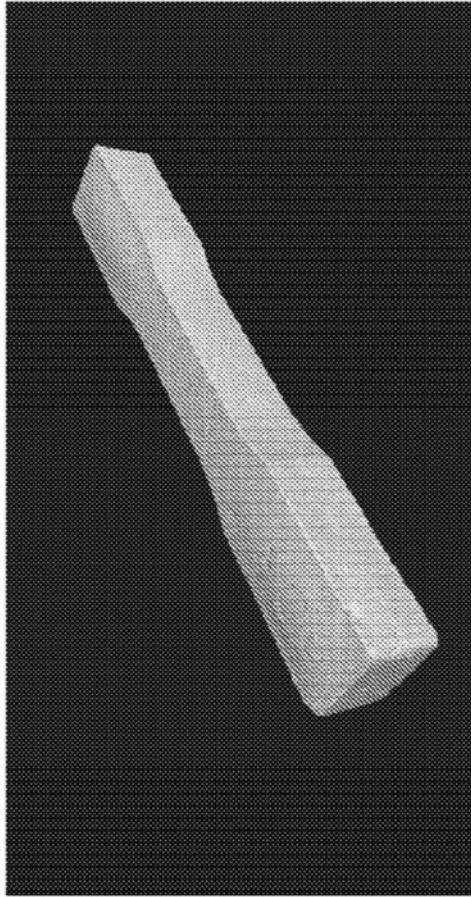


图25

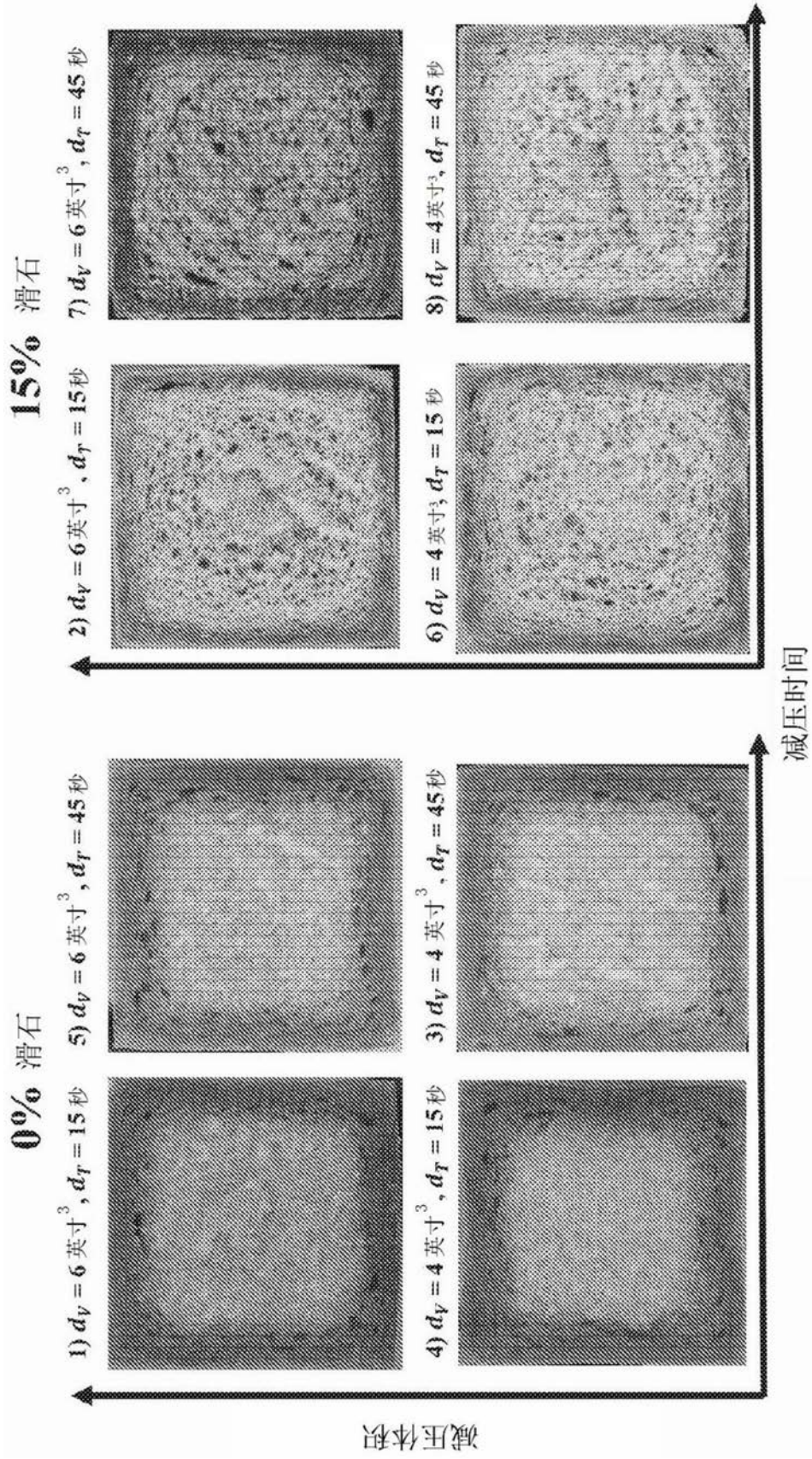


图26

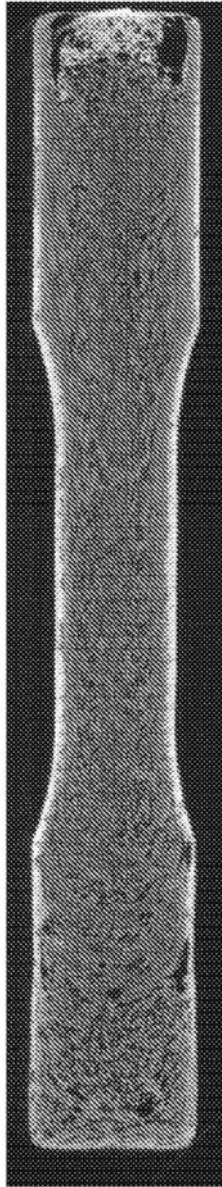


图27

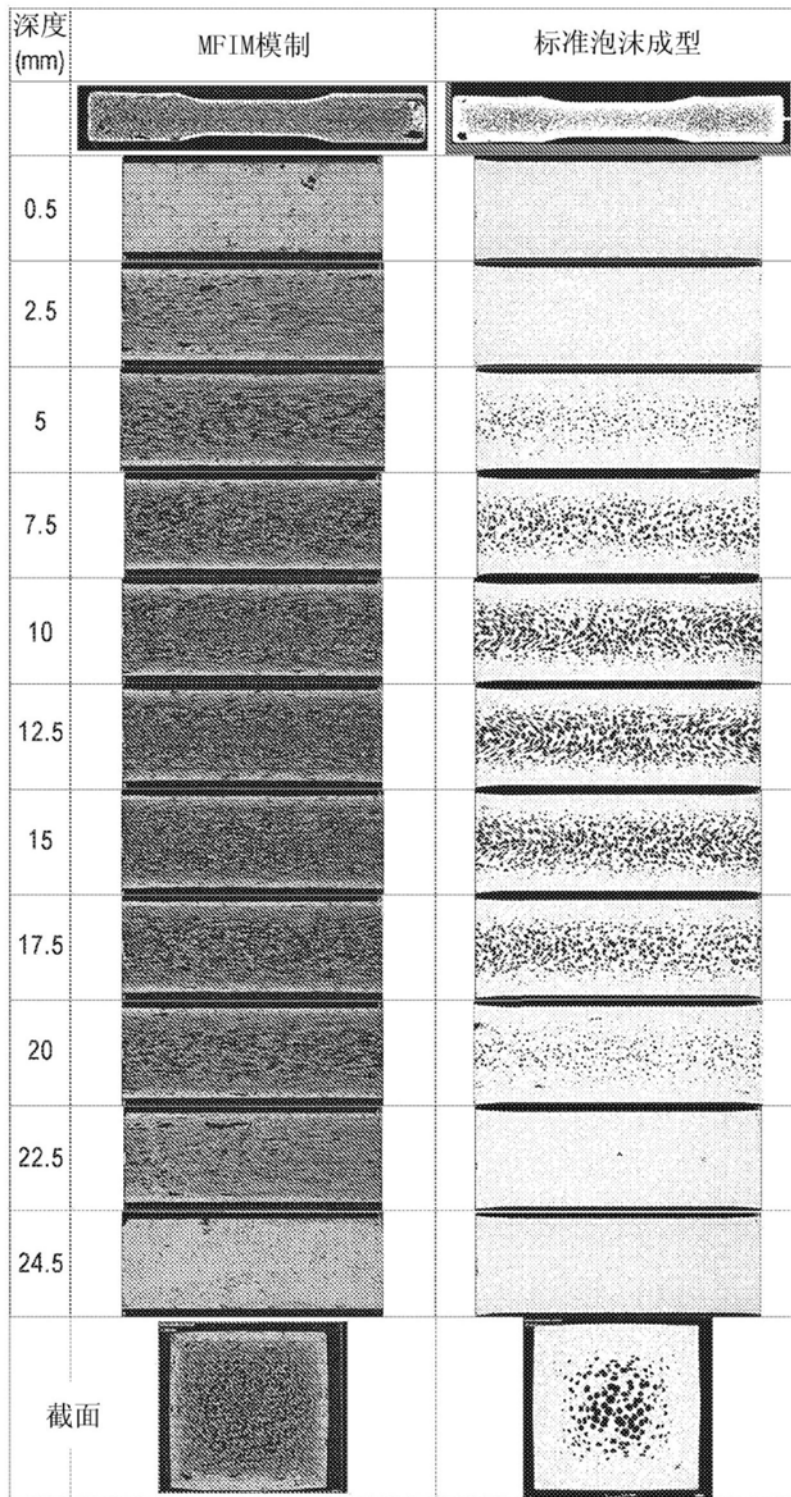


图28

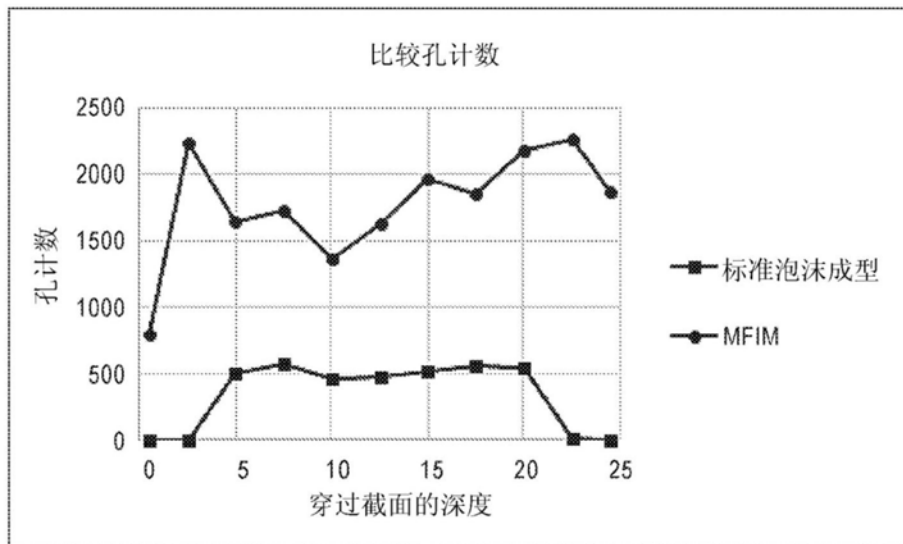


图29

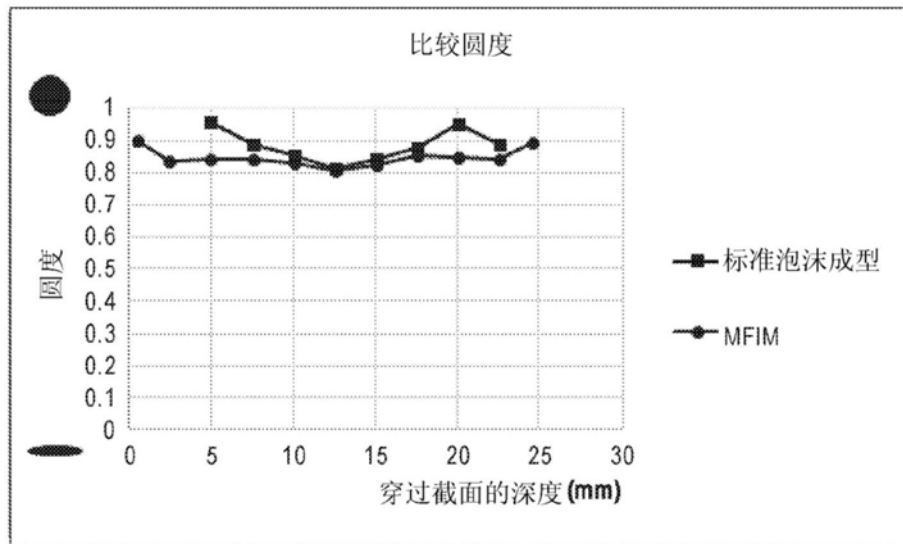


图30

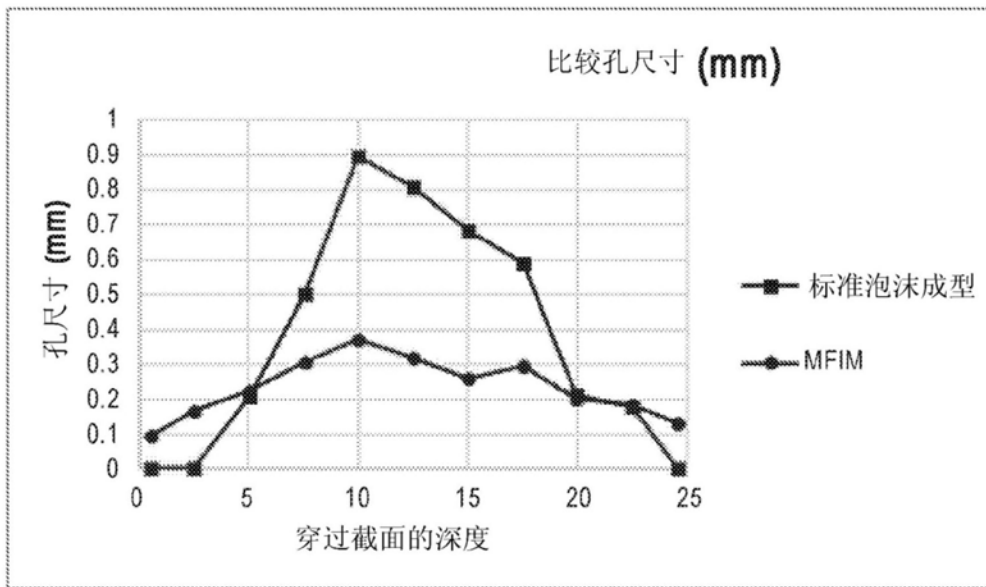


图31

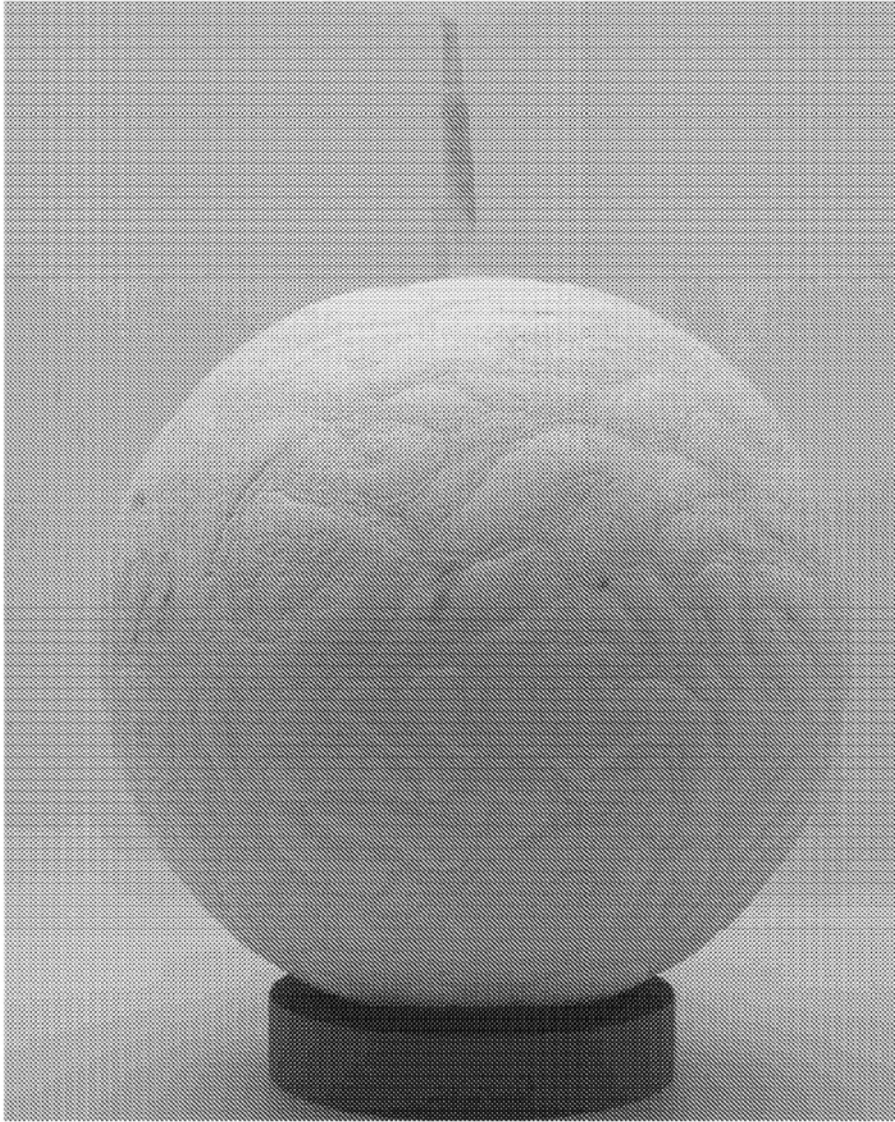


图32

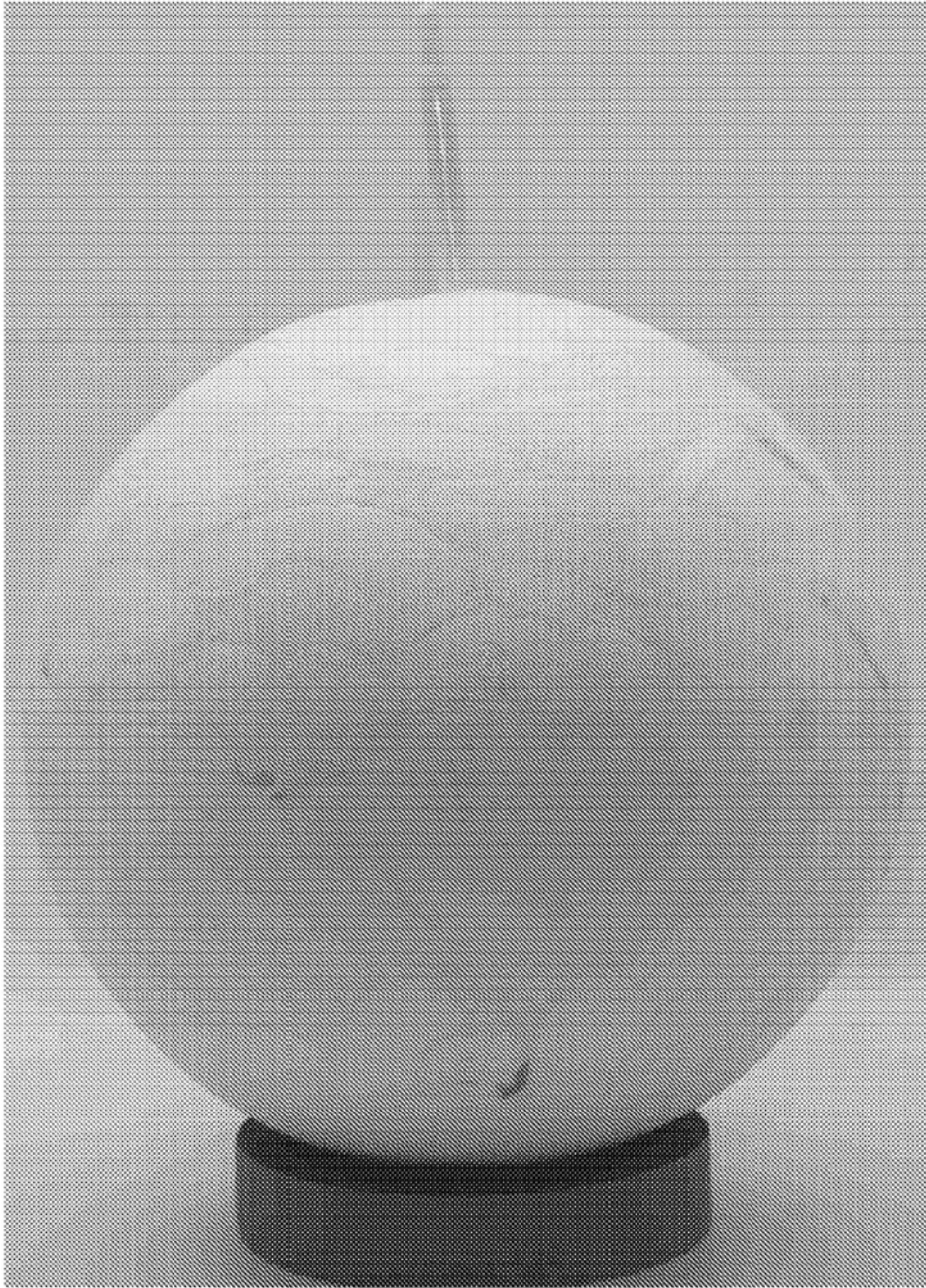


图33

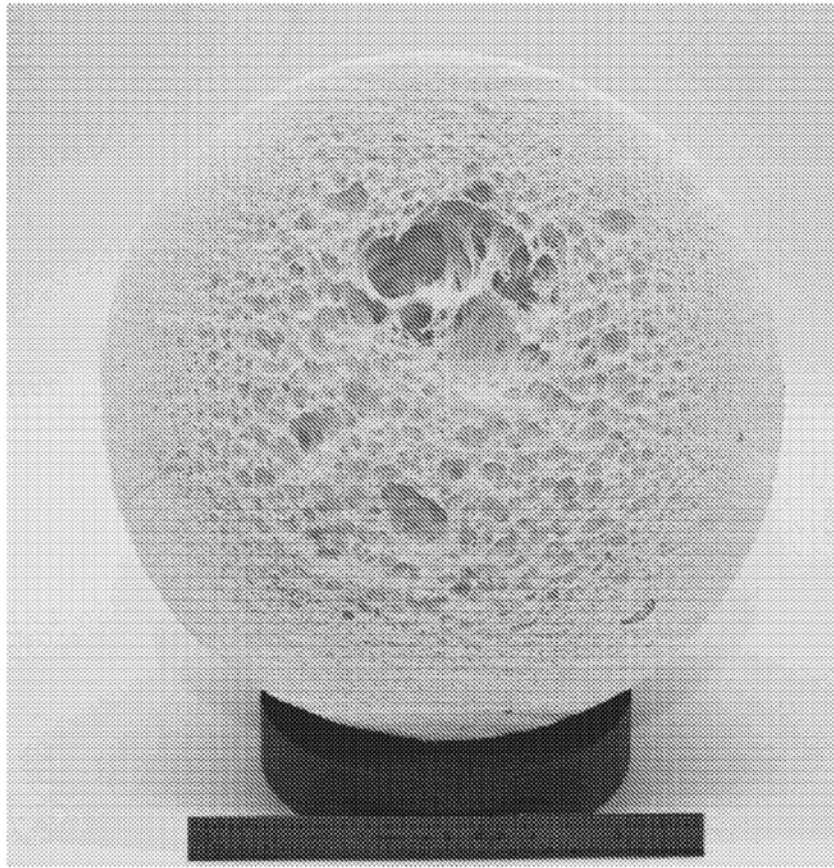


图34

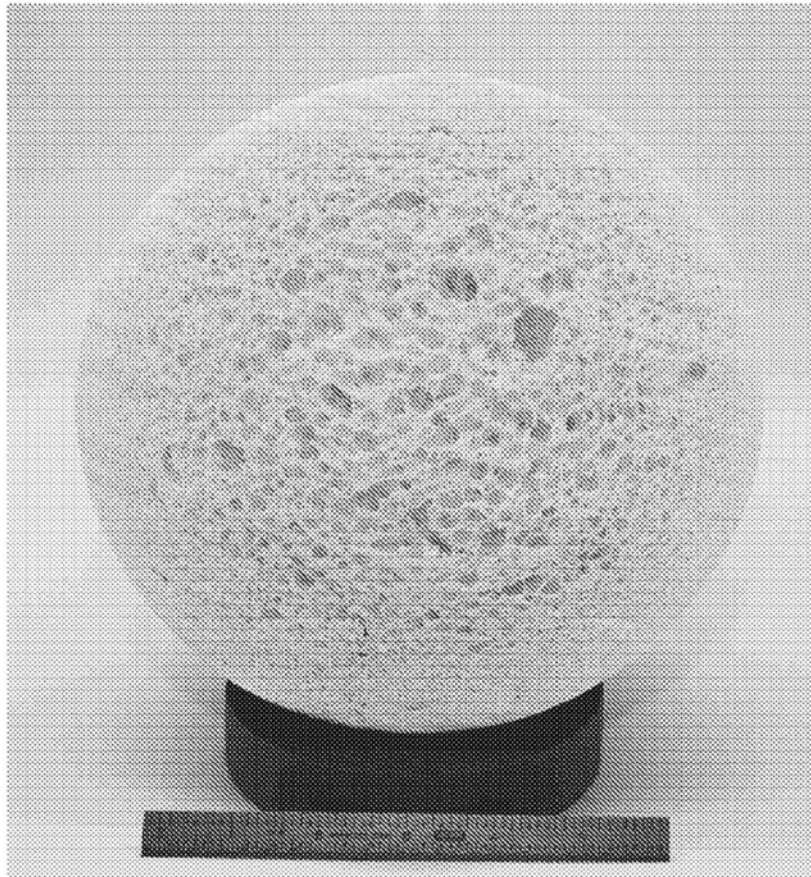


图35

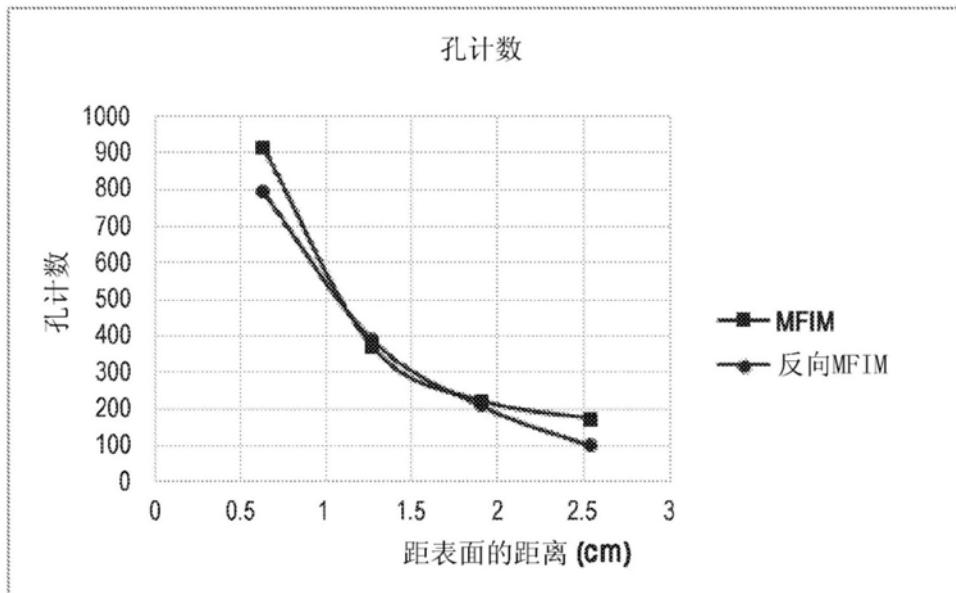


图36

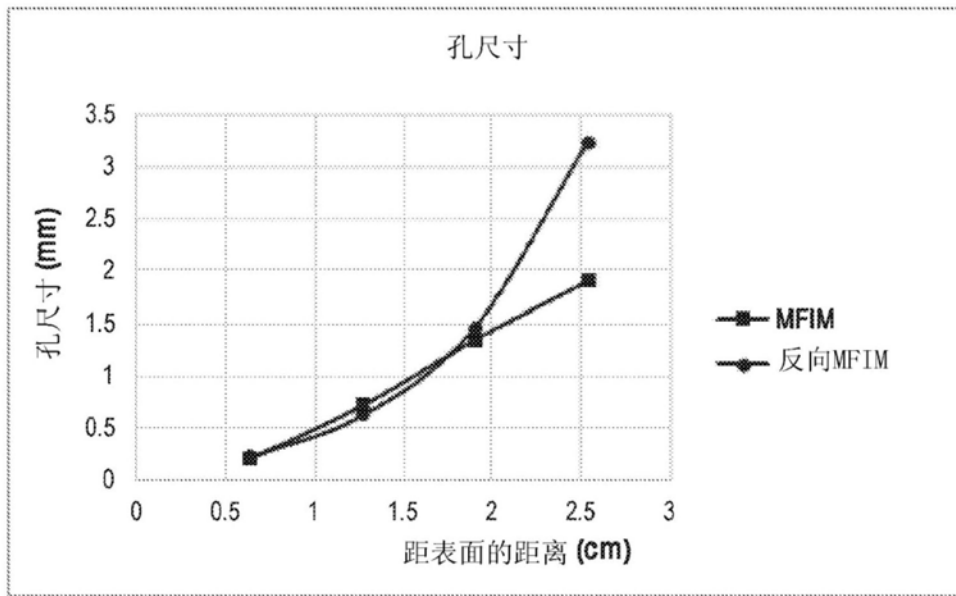


图37

MFIM和反向MFIM的压缩-平均值

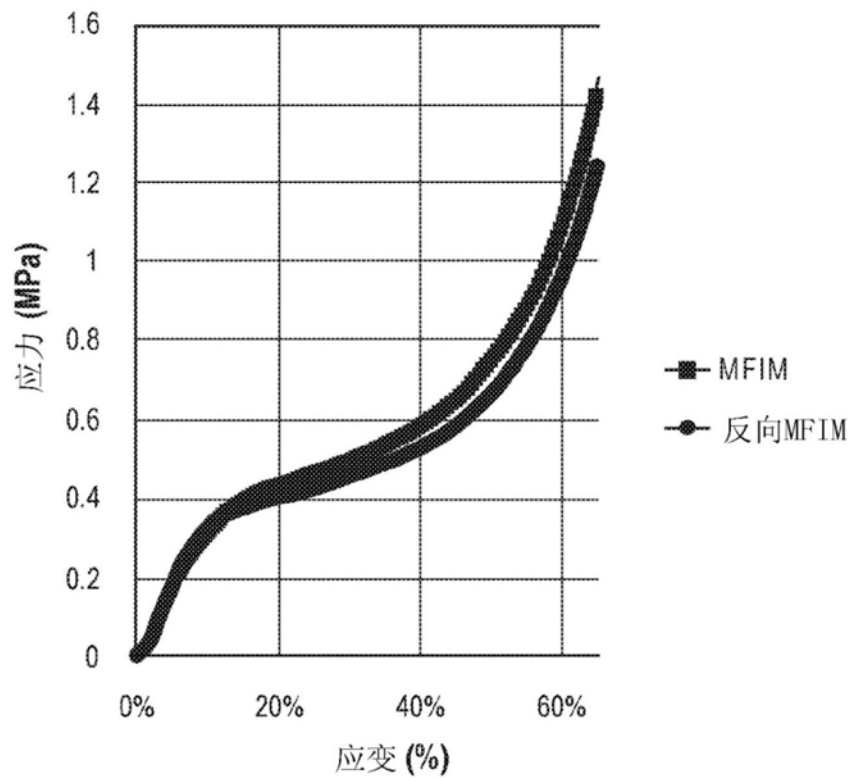


图38

MFIM和反向MFIM的弯曲-平均值

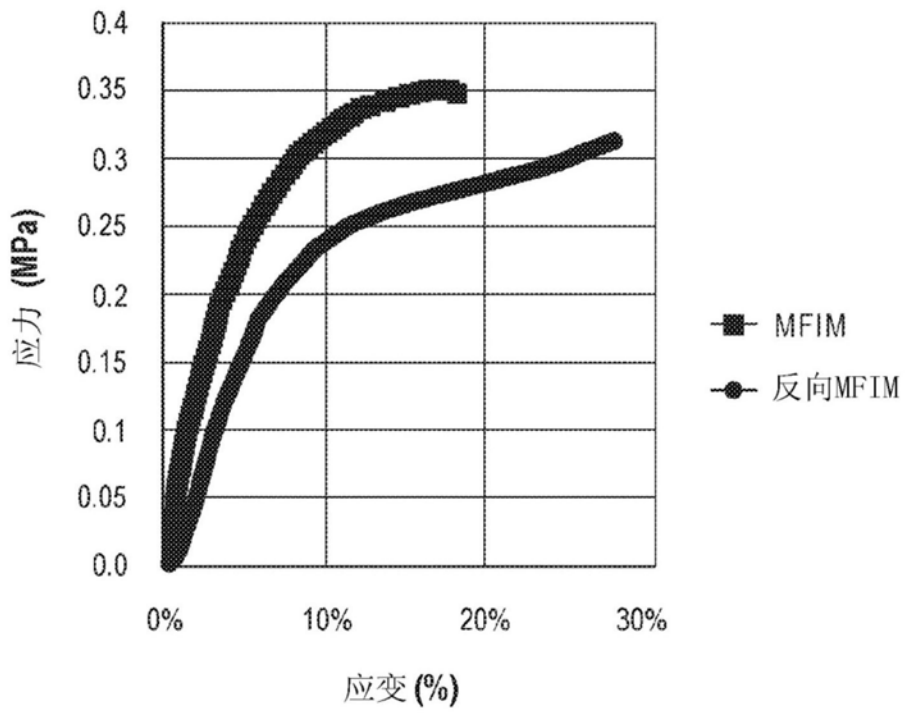


图39

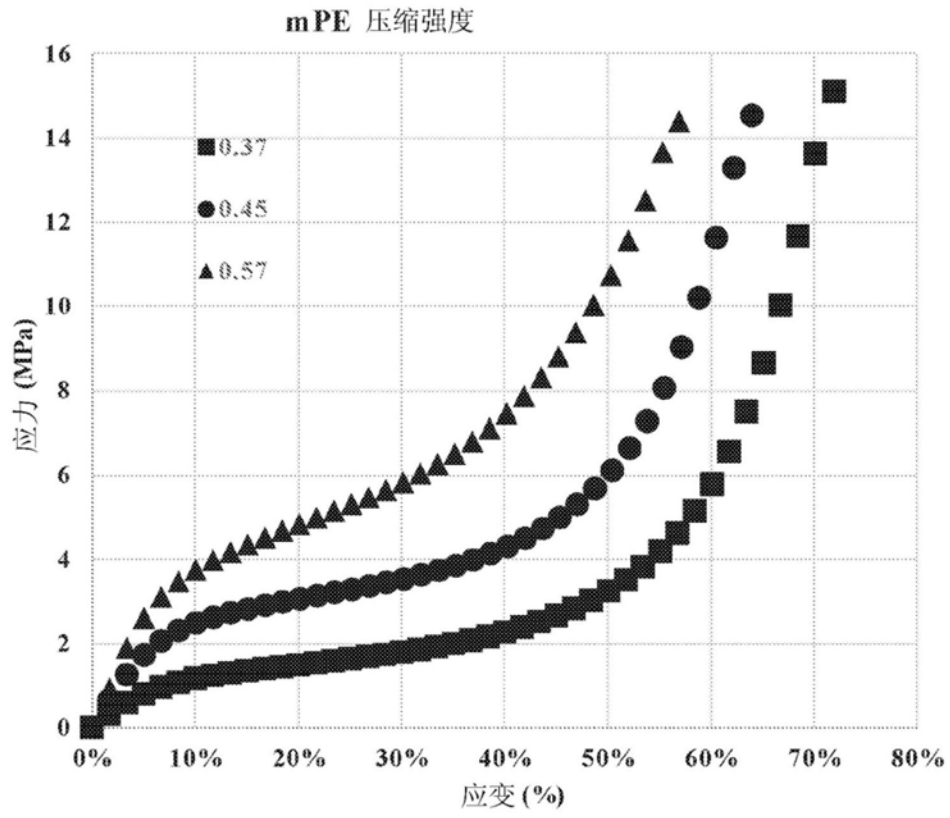


图40

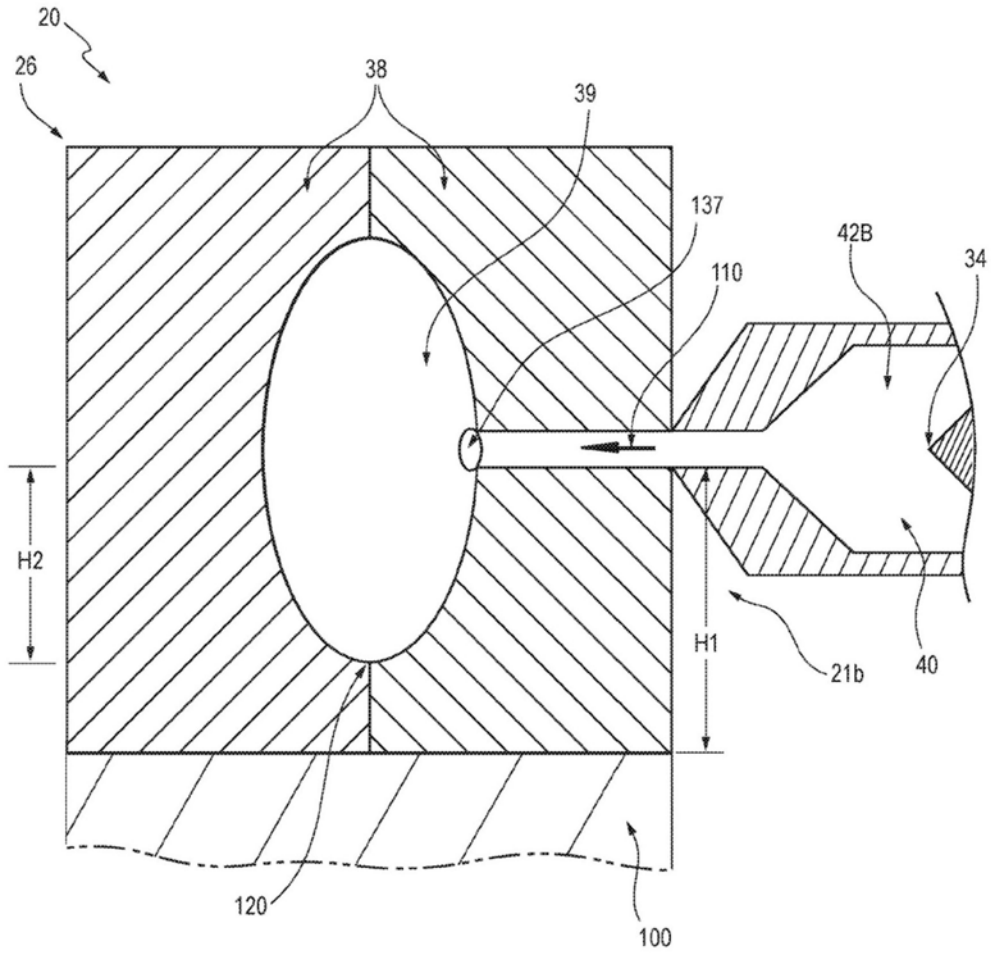


图41