

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 9/00

//C08L23 : 02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00814043.X

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1193063C

[22] 申请日 2000.10.2 [21] 申请号 00814043.X

[30] 优先权

[32] 1999.10.8 [33] EP [31] 99120171.6

[86] 国际申请 PCT/US2000/027132 2000.10.2

[87] 国际公布 WO2001/027191 英 2001.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.8

[71] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 V·A·达特罗夫 B·汉克

B·里格 J·普罗斯钦

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 含有线形全同立构聚合物的泡沫材料及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及含有聚合物材料的泡沫材料。该聚合物材料的结构含有用自排列的纳米级晶体的结晶区增强的纳米级弹性非晶态区。

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

1. 一种聚合物泡沫材料，其特征在于，所述的泡沫材料含有仅由单一分子相组成的烯烃均聚物，该分子相的所有分子具有相似的立体化学构型，且具有[mmmm]五单元组浓度小于 60%，[rmm] 五单元组浓度低于 3%和[rrrr] 五单元组浓度低于 6%的全同立构规整度。
5
2. 如权利要求 1 所述的泡沫材料，其特征在于所述均聚物的平均分子量 M_w 至少为 100000 克/摩尔。
3. 如权利要求 1 所述的泡沫材料，其特征在于所述的泡沫材料是可拉伸的。
10
4. 如权利要求 2 所述的泡沫材料，其特征在于所述的泡沫材料是可弹性膨胀的。
5. 如权利要求 1 所述的泡沫材料，其特征在于所述的泡沫材料是吸油的。
6. 如权利要求 1 所述的泡沫材料，其特征在于所述的泡沫材料是吸水的。
7. 如权利要求 1 所述的泡沫材料，其特征在于所述的烯烃聚合物是聚丙烯。
15
8. 一种包括如权利要求 1 所述的泡沫材料的制品，其特征在于所述的制品包括用作结构元件的所述泡沫材料。
9. 一种如权利要求 1 所述的聚合物泡沫材料的制造方法，该方法包括聚合物材料的加工步骤，所述的加工步骤选自惰性气体发泡、蒸发溶剂发泡、活性试剂气体发泡、高内相乳化、珠形发泡以及它们的结合，其特征在于所述的聚合物泡沫材料含有仅由单一分子相组成的烯烃均聚物，该分子相的所有分子具有相似的立体化学构型，且具有[mmmm]五单元组浓度的小于 60%，[rmm] 五单元组浓度低于 3%和[rrrr] 五单元组浓度低于 6%的全同立构规整度。
20

含有线形全同立构聚合物的泡沫材料及其制造方法

5 发明领域

本发明涉及例如用于绝缘、冲击吸收、缓冲、包装、密封、润滑、液体吸收、液体输送、液体过滤、绝热和阻气、产生浮力、吸气包装和储存的泡沫材料。本发明也涉及开孔泡沫材料和闭孔泡沫材料。本发明具体涉及弹性泡沫材料。

10

背景

泡沫材料，特别是含有烯烃聚合物的泡沫材料，在本领域中是众所周知的，且在工业上得到了广泛应用。这种泡沫材料的常见应用领域包括卫生制品，特别是一次性吸收制品、包装材料。

15 由常用聚烯烃(如 PP、PE、PS、PIB)制得泡沫材料具有许多有用的性能。它们是生物相容、食品相容、化学稳定、惰性、非毒性材料。然而，这些材料中的大部分机械性能差，包括低的强度/耐撕裂性、低的拉伸性和弹性等。

20 现有技术中现已提出了几种使这些泡沫材料具有弹性的方法。最常用的方法是基于通过在聚合物主链中引入铰链型连接点/部分来改变这种聚合物的化学结构。这些侧基或侧链对聚合物主链提供了更大的柔性，从而防止聚合物结晶，降低其玻璃化转变温度(T_g)和提高所得材料的弹性。这些铰链基团含有插入主链或体积庞大的侧基中提供柔性的杂原子，如氧、氮或氯。另一种方法是通过使聚合物与特别的增塑剂混合进行塑炼。然而，这两种方法都需要在涂料的分子或本体中引入杂原子。

25 现有技术中使聚合物泡沫材料具有弹性的第三种方法是通过形成物理网状物而形成增强本体材料的多相(hetero-phase)。该方法与本发明的更接近。为了达到这个目的，已用不少于两种的不同单体进行嵌段共聚，产生含有具有不同玻璃化转变温度的嵌段的聚合物主链。这样使得本体中发生微相分离，同时形成一种共聚物通过第二种共聚物的柔性链相互连接的增强结晶微区。

30 实际上，常规的泡沫材料具有许多内在的缺点。这些缺点包括，但不限于低的强度/耐撕裂性、低的拉伸性/弹性、生物不相容性、食品不相容性、由于

含有氯之类的杂原子因而在燃烧时产生有毒残余物等。

本发明的目的是提供能克服现有泡沫材料缺点的泡沫材料。

本发明的另一个目的是提供含有弹性泡沫材料的制品。

本发明的第三个目的是提供本发明泡沫材料的制造方法。

5 本发明的第四个目的是提供用不同批料制造时变化较少的泡沫材料。

发明概述

本发明提供一种聚合物泡沫材料。该泡沫材料含有[mmmm]五单元组浓度 (pentad concentration) 小于 60% 的全同立构规整度的烯烃均聚物。

10 本发明还提供一种本发明聚合物泡沫材料的制造方法。该方法包括加工聚合物材料的步骤。该加工步骤选自惰性气体发泡、蒸发溶剂发泡、活性试剂气体发泡、高内相乳化、珠形发泡以及它们的结合。

发明的详细描述

15 本发明提供含有烯烃均聚物的泡沫材料。

本申请所用的术语“烯烃均聚物”是指仅由单一分子相组成的聚烯烃，所有这些分子表现为具有相似立体化学构型。例如，当使用该术语时，不包括两相已同时聚合的无规立构聚合物和全同立构聚合物的共混物。术语“均聚物”包括所有分子均有相似立体化学构型的共聚物。

20 本发明的烯烃均聚物可包括具有一个或几个 C_3 - C_{20} 烯烃单体结构、[mmmm] 五单元组浓度小于 60%，较好小于 55%，更好小于 50%，最好小于 45% 的全同立构规整度和 [mmmm] 五单元组浓度大于 10%，较好大于 15%，更好大于 20%，最好大于 25 的全同立构规整度的线性全同立构聚合物。本发明的烯烃均聚物较好是聚丙烯。

25 由于聚合物链中立体误差 (stereoscopic error) 的统计分布，这些均聚物的全同立构规整度比现有全同立构聚丙烯的全同立构规整度低。术语“立体误差”是指用 [mrrm] 五单元组表征的立体序列。在这种情况下，中心单体具有与该五单元组中其余四个单体相反的立体构型。因此，该聚合物中 [mrrm] 五单元组浓度高于统计概率 $p^2(1-p)^2$ ，式中 $p=[m]$ ， $1-p=[r]$ ，且 $p^4=[mmmm]$ 。五单元组浓度较好至少为 $[p(1-p)]^4$ ，式中 q 为 0.8，较好为 0.6，更好为 0.4，
30 更加好为 0.2，最好为 0.1。

在均聚物的一些实施方式中，特别是在用单个立体误差(single stereo error)降低结晶度的实施方式中，现已证明低含量的无规立构序列有利于本发明泡沫材料的性能。[rmm]五单元组浓度宜低于6%，较好低于5%，更加好低于4%，最好低于3%，最好低于2.5%。

- 5 在均聚物的一些实施方式中，特别是在用单立体误差降低结晶度的实施方式中，现已证明低含量的间同立构序列有利于本发明泡沫材料的性能。[rrrr]五单元组浓度宜低于6%，较好低于5%，更好低于4%，更加好低于3%，最好低于2.5%。

或者，本发明的均聚物可包含无规立构和全同立构的聚合物嵌段序列。

- 10 该聚合物的平均分子量 M_w 宜为 100000 克/摩尔以上，较好为 200000 克/摩尔以上，更好为 250000 克/摩尔以上，更加好大于 300000 克/摩尔，最好大于 350000 克/摩尔。

- 15 玻璃化转变温度 T_g 在 -50°C 至 $+30^{\circ}\text{C}$ 之间。该玻璃化转变温度宜低于 10°C ，较好低于 5°C ，更好低于 0°C ，最好低于 -6°C 。将该试样加热至 150°C ，然后将该聚合物冷却至 -50°C 后，得到该聚合物的熔融温度。

虽然不想受该理论的束缚，但这些烯烃聚合物具有半结晶结构。该结构含有有用自排列的纳米级晶体的结晶微区增强的纳米级弹性非晶态区。在该聚合物主链中引入缺陷，可由该聚合物形成脆性粗粒结晶材料。已将具有相反立体构型的孤立单体单元用作这种缺陷，如单个立体误差。

- 20 合适的聚合物以及这些聚合物的制造方法记载在 PCT 专利申请 EP 99/02379 中。该专利申请参考结合于本发明中。适用于制造这些聚合物的催化剂组合物记载在 PCT 专利申请 EP99/02378 中。该专利申请参考结合于本发明中。PCT 专利申请 EP99/02378 中所述的方法宜在低于 30°C ，较好低于 25°C ，更好低于 20°C ，最好低于 15°C 的温度下进行，以提高所得聚合物的分子量。
- 25 为了提高分子量，聚合反应宜在液态丙烯之类的液态单体中进行。为了提高分子量，该催化剂宜与 PCT 专利申请 EP99/02378 中所述的硼活化剂结合使用。

其它合适的聚合物以及这些聚合物的制造方法记载在 W0 99/20664 中。该专利申请参考结合于本发明中。

- 30 本发明泡沫材料中优选使用均聚物，因为在均聚物的制造过程中可以比单个反应中聚合形成多相的多相聚合物显著减少各批的可变性。

用于制造本发明泡沫材料的聚合物宜在应力-应变曲线上具有特有的橡胶

-弹性平坦区。

用于本发明泡沫材料的聚合物是生物相容的，可以燃烧，而没有毒性残留物，因为它们不含氯之类的杂原子。它们还不含毒性单体残留物。

5 本发明的泡沫材料可以有开孔或闭孔。高压气体发泡产生开孔泡沫材料，而低压发泡产生闭孔泡沫材料。

现已发现，本发明的泡沫材料能具有优异的柔软性。本发明泡沫材料的A级肖氏硬度宜小于30，较好小于25，更好小于20，更加好小于15，最好小于10。制造本发明泡沫材料时通过低密度发泡和降低全同立构规整度([mmmm]五单元组浓度)，可提高本发明泡沫材料的柔软度。

10 现已发现，本发明的泡沫材料具有比现有泡沫材料更高的温度稳定性。其部分原因是本发明泡沫材料使用均聚物，部分原因是该均聚物的高分子量。本发明泡沫材料的熔点宜至少为100°C，较好至少为110°C，更好至少为120°C，最好至少为130°C。将试样加热至150°C，然后将聚合物冷却至-50°C，可测得该聚合物的熔融温度。例如将该均聚物与常规全同立构聚合物(如聚丙烯)混合，可以获得更高的熔点。

15 现已发现，本发明的泡沫材料是可拉伸的，且具有弹性。该泡沫材料的可拉伸性及其弹性可通过本发明均聚物的立构规整度进行调节。现已发现，本发明的泡沫材料可至少拉伸至原长的500%，较好至少拉伸至原长的1000%，更好至少拉伸至原长的1500%，最好至少拉伸至原长的2000%，而不会撕裂。

20 本发明的泡沫材料在拉伸至原长的500%并保持1分钟后，会在10分钟内恢复到原长的300%以内，较好恢复到原长的200%以内，最好恢复到原长的150%以内。还有，现已发现，本发明的泡沫材料具有低的压缩形变。本发明的泡沫材料压缩至原厚度的50%并保持1分钟后，可在10分钟内至少恢复到原厚度的60%，较好至少恢复到原厚度的70%，更好至少恢复到原厚度的80%，

25 更加好至少恢复到原厚度的90%，最好至少恢复到原厚度的95%。通过提高均聚物的立构规整度或将低立构规整度的均聚物与常规全同立构聚合物(如聚丙烯)混合，可调节本发明泡沫材料的可压缩性。

现已发现，本发明的泡沫材料由于聚合物的分子量高而在室温下具有较低的粘性。

30 本发明的均聚物中可加入各种添加剂，以便改变聚合物的性能，如本领域中众所周知的性能。

任选地可以用表面活性剂之类的添加剂来改变本发明泡沫材料的表面性能。

在现有技术中，已知许多适于制造泡沫材料的技术。这些技术包括，但不限于惰性气体发泡、蒸发溶剂发泡、活性试剂气体发泡、高内相乳化、珠形发泡以及它们的结合。上述制造泡沫材料的方法均有本领域中普通技术人员已知的特定优点。因此，本领域中的普通技术人员能根据泡沫材料各种用途的具体要求选择适用于制造本发明泡沫材料的方法。适于发泡本发明泡沫材料的气体或挥发溶剂包括，但不限于 CO₂、N₂、丙烯、戊烷等。现已发现，由于聚合物的低立体规整度，已显著地改善了聚合物在泡沫材料制造过程中的加工性。

本发明的泡沫材料也可用作制品中的结构元件。因此，本发明泡沫材料的功能包括，但不限于绝热、电绝缘、吸收冲击、缓冲、声阻尼、保护制品的其它元件、密封、包装、储存、产生浮力等。这些制品包括，但不限于玩具、家具、床垫、地毯、服装、鞋子、运动器械、夹子、复合结构如建筑物(楼面材料、填缝胶、房屋装修材料等)、汽车、家用电器等。考虑了用于本发明制品的聚合物的具体优点后，本领域中的普通技术人员知道如何将本发明的泡沫材料作用和任意地改进为上述和相似制品的结构元件。特别优选的是将本发明的泡沫材料与常规的聚丙烯材料结合制成制品。在这种情况下，再生这种材料不需要分离不同的材料。

本发明的泡沫材料是能吸油的，且可用合适的表面能改性剂使其能吸水。合适的表面能改性剂在本领域中是众所周知的。如果本发明的泡沫材料是吸收的，它可用于各种用途。这些用途包括，但不限于吸油、吸溶剂、吸溢液、液体分布、液体输送等。为了改进本发明泡沫材料的吸收性，可以在本发明泡沫材料的外表面和内表面加入各种添加剂，如本领域中已知的添加剂。在压缩本发明的泡沫材料时，本发明的泡沫材料还可用于释放吸收的液体，如粘合剂、鞋擦光剂、墨水、润滑剂等。