〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C08J 9/06

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 87 1 06832 A

〔43〕公开日 1988年4月6日

〔21〕申请号 87 1 06832
〔22〕申请日 87.9.21
〔30〕优先权
〔32〕86.9.22 〔33〕NO 〔31〕863756
〔71〕申请人 巴尔德·斯派迪沃
地址 挪威布浩门霍尔姆
〔72〕发明人 扬·卡欣
〔74〕专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 李若娟

〔54〕发明名称 多孔聚氯乙烯塑料的生产方法

〔57〕摘要

生产闭孔泡沫塑料的方法，塑料混合物中含有聚氯乙烯、化学发泡剂、稳定剂及别的加工过程的调节物质和添加剂，塑性物质是在塑料加工机内进行机械处理，并且在胶化良好的状态中加入，在胶化期间，化学发泡剂细密地分布在塑料混合物中，发泡剂不会分解/气化，或只分解/气化至可忽略不计的程度。塑料混合物在高于发泡剂的分解/气化温度及在高于已分解/气化的发泡剂内部膨胀力的压力下，在塑料加工机内进行机械处理，使发泡剂在处理期间分解/气化，在发泡剂分解/气化之后，通过降低外压使塑料混合物膨胀成所要求的形状。

CN 87 1 06832 A

881A01982 / 21-65

(BJ)第1456号

权　利　要　求　书

1．生产闭孔泡沫塑料的方法，塑料混合物中含有聚氯乙烯(PVC)和/或聚氯乙烯共聚物、化学发泡剂、稳定剂，及工艺过程需要的任何调节物质和添加剂，其特征在于，

在塑料加工机内处理塑料混合物，处理期间加入的塑料混合物呈良好的胶化状态，

化学发泡剂在胶化工序期间细密地分散在塑性物质中，其胶化温度为，在此温度及其余工艺参数下，可使塑性物质形成良好的胶化，与此同时，化学发泡剂不会分解/气化，或只分解/气化至可忽略不计的程度，

使塑性物质在高于与塑料混合物的其余组分混合的发泡剂的分解/气化温度下，在所述加工机内进行机械处理(捏和)一段充分长的时间，以便使至少有75％的发泡剂在所述的加工机或其延伸设备内分解/气化，

所说的处理是在对塑性物质施以足够高的外压时发生的，以防分解/气化的发泡剂在塑性物质的任何一个部位形成直径大于0.06毫米的气泡，直到至少75％的发泡剂分解/气化为止，

以及在至少75％的发泡剂分解/气化之后，通过降低塑性物质的外压及需要时降低塑性物质的温度之后，使被处理的塑料混合物膨胀成所需的形状。

2．如权利要求1的方法，其特征在于，塑性物质中的化学发泡剂包括一种发泡剂体系，在分解/气化期间，塑性物质中每克发泡剂体系产生的热量低于150卡。

3．如权利要求1的方法，其特征在于，使用挤压机或注模机作为塑料的加工设备。

4．如权利要求1的方法，其特征在于，塑料加工设备是挤压机或是注模机，而且，施给塑性物质的外压是靠挤压机/注模机的螺杆实现

的，螺杆的结构形式根据塑性物质的压缩需要，因此，所需要的施给塑性物质的外压是用螺杆实现的，与在挤压机/注模机螺杆后施给塑性物质的压力无关。

5．如权利要求1 的方法，其特征在于，

使用两个或多个相连的塑料加工机作为塑料的加工设备，头一台/头几台为挤压机，

将非胶化状态的塑料混合物送入机内，

塑性混合物在头一台挤压机/头几台挤压机内的处理方式是，在低于与塑性混合物中其余组分混合的发泡剂的分解温度下，使塑性混合物良好胶化，致使发泡剂细密地分布在塑性物质中，并不会使所述发泡剂分解/气化，或只分解/气化至可忽略不计的程度，

将热态的塑性混合物送入下一个处理阶段并按权利要求1 的方法处理。

6．如权利要求1 的方法，其特征在于，使用一台挤压机或一台注模机作为塑料的加工设备，将非胶化状态的塑性物质送入机内，胶化和发泡剂的细分是发生在此处理中的早期阶段，并不会使发泡剂分解/气化，或只分解/气化至可忽略的程度，然后将塑性物质送入机内，并按权利要求1 的方法处理。

7．如权利要求1 的方法，其特征在于，将离开塑料加工机之后的处于热态和膨胀状态的塑性物质引入一成型具中，塑性物质在成型具中形成其最终的形状。

8．如权利要求1 的方法，其特征在于，塑性物质受到的外压是在加工处理之后逐渐降低的。

9．如权利要求1 的方法，其特征在于，塑性物质是在紧接在发泡剂的分解/气化之前接受一种交联剂形式的添加剂，例如异氰酸酯。

多孔聚氯乙烯塑料的生产方法

目前有数种已知的生产多孔聚氯乙烯塑料（泡沫塑料）的方法。我们将叙述三种基本不同的方法，这三种方法与本发明由聚氯乙烯(PVC)生产多孔塑料（泡沫塑料）的方法有很大的关系。

1．高压生产闭孔的PVC 泡沫塑料的方法。此法包括数个步骤：将PVC 塑料与一种化学发泡剂、稳定剂，可能还有工艺过程中可以接受的其它调节物质及添加剂混合。这些组分在较低的温度下充分地混合，可分数步进行。将充分混合了的物料注入模具中，并在高压（约180 巴）下使该模具保持密闭，例如，利用很强的机械模压机，同时将塑料加热至约170 ℃。在此温度下化学发泡剂分解并气化，与此同时，塑料混合物被塑化并达到一定程度的均化（胶化）。这现象是在物料静置于模具中时发生的。当将塑料充分加热，并使其在高压下维持足够长的时间，通常需40-60 分钟时，为了防止塑料在外压除掉之后膨胀，应将模具和塑料冷却至塑料的玻璃态化温度以下，即使塑料现在仍含有处于气相的高内压的发泡剂也需要这样做。将制得的刚性的半成品（塑料物品）从模中移走，并贮存一段时间。然后再将塑料物品加热至约100 ℃。因此，当发泡剂的内压稍为增加的同时，塑料被塑化。这使塑料物品膨胀，直到塑料内部的膨胀压力与张力之间平衡为止。由于在分解阶段耗掉塑料混合物中大量的热稳定剂，因此在膨胀阶段通常不可使用高于约100 ℃的温度，否则可能会使PVC 塑料降解。

按这方法生产的PVC 产品为闭孔的泡沫塑料，其重量可低至约40公斤／米^3 。按本方法亦可生产重量高达约600 公斤／米^3 的产品。但由

于发泡剂在分解阶段需要有较高的恒定的比压，在实践中使最终产品的尺寸受到很大的限制。而且，通过加热模具中的塑性物质，使各部分接受较均等的热量也产生困难。

通常，采用放热型发泡剂。在所有的塑性物质接受足够的与发泡剂分解有关的热能之前，会造成巨大的燃烧危险并使若干部分塑性物质降解。由此使欲加热的塑性物质的厚度受到限制。另外，该工艺要求严格，因而在技术设备方面需要的投资较高。

2　另一种广泛用于生产PVC 泡沫塑料的方法是将包括PVC 塑料、化学发泡剂、稳定剂，以及需要加入的工艺过程调节剂及添加剂的塑料混合物挤压，根据此法，可在混合物输入挤压机之前（一般以粉状或粒状混合物的形式送入），先将上述组分在较低的温度（例如110 ℃）下混合好。在挤压机内，这些组分在高温（例如180 ℃）下充分混合，转化成较均匀的熔体（胶化），与此同时，由于有足够的热量供给发泡剂，发泡剂开始分解。可控制工艺过程，以保证发泡剂的分解基本发生在挤压机（包括附件）外（挤压之后）。离开挤压机之后，由于逐渐分解的发泡剂内的高压，会使塑性物质膨胀，直到内压和塑性物质的张力之间达到平衡为止。

这方法是连续的并且可自动化的程度很高。它可以较低的技术设备投资提供巨大的生产率。然而，按此法生产的泡沫塑料通常具相当多的开孔。而且，按此法不可能生产出其重量约为450 公斤 / 米^3 以下的PVC 泡沫塑料。这一点可通过下列事实说明：在按此法生产的PVC 泡沫塑料中，泡孔是由较大浓度的提供大量独立泡孔的发泡剂形成的。这意味着如果加入的发泡剂太多，则浓度较大的发泡剂会在每一个单泡孔内提供膨胀力，这些膨胀力很高，以致超过塑性物质阻止膨胀气体的能力，结果造成气体击穿泡孔表面并逸散的事实。因此最终产品可能会比发泡剂用量小的产品的比重高，除了表面会被击穿之外，在许多情况下也是

不能令人满意的。通常，限定质量要求及工艺条件的目的在于，获得表面令人满意的产品的同时，尽可能降低产品的比重。

3、第三种生产PVC 泡沫塑料的方法是将由PVC 塑料、稳定剂和工艺过程可能采用的调节物质，以及添加剂所组成的塑料混合物挤压。将塑料混合物输入挤压机之前，先将各种组分在较低的温度（例如110 ℃）下混合好。混合物在挤压机内，于较高的温度下熔融，并且得到了均化。熔融之后，在高压下将气体（如CO_2 或N_2）加入熔体中。气体被分散在熔体中，致使塑性物质在离开挤压机之后，由于外压减小而膨胀。这方法是很合理的并且可获得比重非常低（约为30kg/m³)的PVC 产品。然而，最终产品具开孔，因此即使在非常低的压力之下都会吸收水份之类的物质。

在很多情况下，需要闭孔的PVC 泡沫塑料，使其对液体的吸收率降至最小，此外可使泡沫塑料显示非常好的隔热性能。在很多情况下，其物理性能也会得到改进。

本发明能以很高的效率，用挤压机或别的适宜用来处理塑料的设备来生产PVC 泡沫塑料，此泡沫塑料兼备了按照上述高压方法生产所得的PVC 闭孔泡沫塑料所具有的良好的化学和物理性能。本方法包括使用含有PVC 塑料、稳定剂、化学发泡剂，以及任一需要的工艺过程的调节物质及添加剂，并且可使化学发泡剂细分在物料中。通过使塑料混合物塑化和均化成均匀的熔体的方法来达到化学发泡剂的细分，以便获得一种胶化良好的中间产物。在这胶化过程中，应使熔体温度保持在与任一活化剂及塑料混合物中其他组分混合的化学发泡剂的分解温度以下，或保持在某一温度，在该温度及其他工艺参数下，连同塑料混合物中的其余组分一起，发泡剂不会分解/气化，或只分解/气化至可忽略的程度。所述胶化过程可以在一处理塑料的设备（如挤压机）内进行，此设备可满足对于温度、混合效果和压力的要求。

塑料混合物中各种物质的组分尤其必须适合于混合设备的类型、用来进一步处理的设备及最终产品的要求。然而，必须控制塑料混合物的组成，以便可以制得胶化良好的中间产物，但不会引致发泡剂分解/气化，或只分解/气化至可忽略的程度。目前使用的多数的化学发泡剂，例如偶氮二酰胺，分解温度约为235 ℃。通常，必须将分解温度降至约170 ℃-180℃，以避免PVC 物料降解的难题。可通过加入活化剂或“发泡催化剂”（“kicker”）来完成。通常使用基于Pb、Zn、Cd或Sn的金属化合物。所使用的PVC 塑料可以是一种乳液（聚合的）塑料(e-PVC)，本体（聚合的）PVC(m-PVC)及悬浮（聚合的）PVC(s-PVC)，或者是它们的混合物，还可以使用PVC 塑料的共聚物，例如乙烯基乙酸酯。

胶化了的PVC 进入下一步处理工序，可在同一个用作塑性加工的设备内进行，或者在别的适合于进一步加工塑料的设备内进行，例如，在挤压机或注模机内。可输入粒状或粉状的塑料，而且可以将胶化工序出来的热态的塑料输入，不必将提及的塑料物质进行任何冷却。此法可以节省生产PVC 泡沫塑料所需的能量。

在此处理工序，PVC 物质被迅速地加热至高于与任一活化剂及塑料混合物中其它组分混合的化学发泡剂的分解温度，与此同时，使塑料经受较高的外压，这样做的目的是为了避免发泡剂会在机内自行膨胀，形成直径大于0.06毫米的气泡。将塑料进行机械处理，在机内捏和，使所有部分的塑料都被加热至大致相同的温度。由于可迅速达到均一的温度，可较好地控制任一潜在的，由发泡剂放热的可能性，尤其是对于目前所使用的及前面所提及的已知的恒定高压方法来说，发泡剂放热是一个很大的问题。由于采用了机械处理，实现了整个物质的迅速加热，同时还实现了化学发泡剂的迅速分解。与目前所使用的需40-60 分钟的高压法相比，此法的整个过程可以只需3-5 分钟。

当处于可能膨胀状态的塑料原料从机内排放时，施给塑料的外压降

低，塑料膨胀，直到发泡剂的内部压力和塑料的张力之间达到平衡为止。由于塑料在较高的温度(160-230℃）下膨胀时非常软，因此可以获得膨胀度高的产品。在此步工序中，由于开头所加的多数稳定剂是活性的，因此可以使用上述较高的温度。在遇到有某些质量要求及特性要求的情况下，为了防止材料在膨胀后塌陷，可能需要稍为降低塑性物质的温度。膨胀之后将PVC 材料冷却。然后可根据需要，将其进一步处理。制成的PVC 产品具有细密分散的密闭泡孔。

如上所述，调配塑料混合物 / 塑料配方时，需要考虑用作塑料加工的机械，并考虑所要求的最终产品的性能。如果使用一台挤压机，既用作上述胶化工序的设备，又用作发泡剂分解工序的设备时，则下列塑料混合物会形成硬的闭孔的PVC 泡沫塑料：

例1

PVC （K-值约60）	100
硬脂酸盐	约 0.8
石腊	0.5
锡稳定剂	5
发泡催化剂(ZnO)	3
发泡剂二甲基乙酰胺(ADA)	4
聚甲基丙烯酸甲酯	10
塑解剂- 蜡	0.8
增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	10

例2

PVC (K-值约60)	100
硬脂酸盐	约 1
石蜡	1
发泡剂(ADA)	5
聚甲基丙烯酸甲酯	15
塑解剂- 蜡	1
增塑剂(DOP)	8
硫酸铅	10

例3

PVC (K-值约60)	100
[illegible]	约 1.5
[illegible]	1.5
发泡剂(ADA)	6
聚甲基丙烯酸甲酯	15
塑解剂- 蜡	1
增塑剂(DOP)	12
硫酸铅	12

用适当的混合机，例如用所谓的透平混合机将上述不同组分的塑料混合物混合，直到温度约达110 ℃为止。将混合物冷却之后送入塑料加工机（如，挤压机）内。以最高约为150 ℃的温度处理混合物，将其混合、熔化、并均化成均一的熔体，此处理温度稍低于与混合物中其他组分混合的化学发泡剂的分解温度。这工序，也称作胶化工序，可形成一种含有细分的化学发泡剂的均一熔体，但不会发生或只发生可忽略不计的分解/气化。胶化了的物质转入下一步处理工序，这工序可以用同一个塑料处理机，或转入另一个用来进一步处理的塑料加工机内。胶化了

的塑料物质可进入新的处理工序或新的加工机内，其处理温度可以只稍低于胶化工序的温度，或经适当冷却，在此情况下，可将塑料切碎成细粒，通称为粒化。

此塑料加工机可以是挤压机、注模机，或者是别的适用的塑料加工机。在这塑料加工机中，胶化了的塑料物质经受机械加工/捏和，与此同时，温度升至与塑料混合物中其余组分混合的发泡剂的分解温度以上，对于上述提及的塑料混合物的情况来说，温度可升高至约175 ℃，将机内的外压保持在逐渐分解的发泡剂的膨胀压力之上。为了使发泡剂充分分解/气化，在上述温度和压力下，将塑料物料机械加工/捏和3-5 分钟，使至少75％的发泡剂分解/气化。然后将物料（可冷却）自塑料加工机的小孔排出。外压立即（或进一步地降至）大气压，因此，热塑料膨胀，直到发泡剂的内部压力和塑料的张力之间达到平衡为止。然后用空气或水之类介质将塑料冷却，需要时可以进行机械之类的加工处理。

为了改进最终产品的物理性能，尤其是高温下的物理性能，并且改进产品的化学性能，可使塑性物质的部分分子交联。例如，可使用在高温下交联的过氧化物来完成交联，或者通过往物料中加入一种组分，经补充高能量，例如使用 γ- 射线，可使物料交联的方法。也可以通过在塑性物质中加入一种组分，不用特别补充高温就可使该塑性物质进行化学交联。例如，该组分或添加剂可以是一种异氰酸酯。为了防止过早地发生交联，通常，在使用化学活性交联剂的同时使用一种可缓延交联作用的组分来进行调正。因为同一个理由，在某些情况下，实际上应尽可能在工序的最后时刻添加化学活性交联剂，例如，紧接在发泡剂分解工序之前。

塑性物质中，每克发泡剂体系在分解/气化期间产生的热量低于150 卡。

本发明依据加入塑料混合物中的增塑剂量，提供了生产硬质及软质闭孔的PVC 泡沫塑料的可能性。

闭孔的PVC 泡沫塑料，可以用于下列示例的产品范围：

隔热材料　　（如，用于冷藏车及气体／石油管道）

飘浮产品　　（如，浮标、救生具及浮桥）

结构材料　　（如，以PVC 泡沫塑料作芯材的轻质复合板，如用于墙壁、小船、及航空器）。