

聚烯烃泡沫的制造方法

技术领域

5 本发明涉及一种聚烯烃泡沫材料的制造方法，更确切地说，是关于制造具有均一的、封闭的、微泡体厚聚烯烃泡沫材料的方法，这种聚烯烃泡沫显示出具有低成本高能效的均一的物理性质。

10 背景技术

由于这种聚烯烃泡沫优异的物理特性，而具有广泛的用途。例如，缓冲器，热绝缘体，声绝缘体，保护板，包装填料，垫子的填料和各种类型的包装物。

15 至目前为止，压力发泡法已作为制造聚烯烃泡沫而普遍采用。通常这种压力发泡法大致地分成一步压力法和二步压力法。顺便提一句，用所谓的一步法，单由发泡本身是不易达到高膨胀率的，也不易获得表面光滑的产物。为使发泡产品具有表面光滑所作的努力，却导致降低产品厚度的不利结果，而且根据原材料计算的泡沫产品的产量也降低了。因此，通常采用二步法制造高
20 膨胀率的聚烯烃泡沫。

例如，在日本专利公开 SHO45 (1970) -29, 381 的说明书中和美国专利 No.3, 098, 832 的说明书中描述了二步法。这种方法是将含有交联剂和发泡剂的聚烯烃混合物填装在一般的能
25 严密封闭的金属模具中，在加压和交联剂的分解温度下，使混合物中发生交联反应，同时保持发泡剂不分解或使分解的气体溶解

并保留在树脂中；使得到的化合物冷却和固化，同时在大气压下，再次加热得到的可发泡的薄片状产物，使之发泡和膨胀。与前面提到的一步压力法相比，这种两步法使得发泡体能向三维方向膨胀而不会使表面损坏，因而能够生产在高膨胀率下具有良好地微泡沫体的泡沫产物。如果在大气压力下，薄片状的可发泡体不是放在金属模具中加热发泡时，总是得到厚度不均匀、表面粗糙而且有凹凸的产物。倘若削去粗糙泡沫产物表面的表皮，以获得表面光滑的六面体泡沫块，伴随而来的不利结果是，相对于所用的原材料而言，产物的产量低，生产成本就高。

10 本发明者已经发明了有关制备泡沫材料的方法并申请了专利。该方法包括使用前面提到过的在大气压力下的第二步加热，以及具有剖面形状和尺寸与最终泡沫产品的剖面形状和尺寸相对应的金属模具，在外部加热金属模具的金属板，从而间接地加热该模具内的初级的中间泡沫产物，使剩余的发泡剂快速分解，
15 制得具有低密度、厚度均匀和物理性能均一的聚烯烃泡沫材料（日本专利申请公开号 SHO57（1982）-191，029）。

当使用上述的金属模具时，经完成第二步后，该模具以及内装的泡沫体已经加热到大约 150℃，这使泡沫体从模具中取出来时装卸金属模具很困难。为了克服这个困难以及保证获得表面光滑的泡沫材料，有必要在第二步结束后，先将金属模具冷却，然后
20 再取出泡沫材料。因此，这种操作使得能量利用率低，以及由于金属模具要交替进行加热和冷却处理，伴随而来的是生产效率低。另外，金属模具中流通加热介质的管路也易于破损而需要进行修理。

25

发明内容

本发明的一个目标是克服前面提到的困难，提供一种成本较低的加工方法，以制造具有良好封闭的均匀微孔，并且具有均匀的厚度和均一的物理性能的厚泡沫材料；并且这种方法具有高能效和高产率。

本发明的一种聚烯烃泡沫的制造方法，该方法是：

第一步，在加压下，将含有稳定剂、交联剂和化学发泡剂的可发泡的聚烯烃型树脂组合物加热一定的时间，在达到上述的发泡剂有部分分解的情况下放压，由此制得初级的中间泡沫产物；

第二步，在大气压力下，加热所述的初级中间泡沫产物，使之发泡至一定的程度，使其中发泡剂保留有一部分呈未分解的状况下为止；

第三步，在一金属模具中及加压的情况下，对第二步得到的泡沫产物进一步加热，使剩余的发泡剂分解，然后不经过冷却泡沫产物，直接开模得到良好的泡沫材料。

进一步的，所述第一步包括将可发泡的聚烯烃型树脂组合物装入一个可严密封闭的金属模具中，在加压的条件下，将该模具中的组份加热到 130-280℃，维持 15 到 50 分钟，当所述的组合物被加热至其中含有的发泡剂仍有 45-95%未分解的状况时放压，从所述的金属模具中取出初级的中间泡沫产物；其中第二步包括将上述初级的中间泡沫产物放在一个加热至较高温度的、没有严密封闭的金属模具中，在大气压力下，将初级的泡沫产物间接地加热到 130-280℃，维持 15 到 50 分钟，使之进一步发泡，直至其中保持有 1-60%的发泡剂不分解的程度为止。

更进一步的，所述第三步包括使在所述的第二步中制得的泡

沫体，在原模具中加压的情况下，于 130-280℃ 下继续加热，直至剩余的未分解的发泡剂全部分解为止，然后不经过冷却，直接打开模具。

具体的，在所述第二步和第三步中使用的金属模具是相同的，是一种不能紧密封闭的金属模具。

更具体的，所述的不能紧密封闭的金属模具是一种具有上面比下面大些的锥形侧壁的匣状的金属模具。

优选的，所述匣状的金属模具外壳备有可引入加热介质的通道。

更优选的，所述的可发泡的聚烯烃型树脂组合物的制备，是在聚烯烃中，以所用聚烯烃的重量为 100 份计算，加入以重量计算的 1-5 份的稳定剂，5 至 35 份的化学发泡剂，以重量计算的 0.05 至 5 份的交联剂，以及适量的发泡助剂，颜料，以及有时需要加入的填料，然后，将这些组合物在 80-120℃ 的温度下混炼均匀。

进一步的，所述混炼的温度为 85-100℃。

在这种情况下，从热效率和操作效率的观点看，希望能在前述的在大气压下加热时使用一种不能紧密封闭的金属模具，并且能在下一步加热期间在加压下继续使用这种未改进形式的模具。

本发明的方法，在像通常实行的加压下经加热、使部分发泡剂分解的第一步之后，还包括下面两步作为该方法前所未有的构成部分：

对第一步得到的初级中间泡沫体在大气压力下进行加热操作，以使该初级的泡沫体进行发泡，直到部分发泡剂，最好是 1-60% 的发泡剂，仍处于未分解状态即可（第二步）；以及

(B) 在加压下对第二步得到的泡沫体进一步加热，使剩余的发泡剂分解；泡沫体不经过冷却直接打开金属模具，同时制得泡沫产品（第三步）。

上述几个步骤的操作过程和它们之间的相互关系将在下面叙述。首先，本发明的方法不同于通常的方法，它能够在将交联和发泡处理完全后，不经过冷却直接开模获得泡沫产品（如在(B)中所述）。作为一般的处理，在交联和发泡处理后，发泡体需要保留有足够的剩余膨胀力，使之能自动地膨胀，并在金属模具打开之后，能从模具中脱离出来。这种要求在上述的(A)组成部分中得到解决。说得确切些，在大气压力下加热时，必需保留树脂内有 1-60%的发泡剂在未分解状态。当能够做到这一要求时，这些未分解的发泡剂，在随后进行的加压下加热过程中发生分解，产生了前面所说的剩余膨胀力。为了达到此目的，在大气压力下加热过程中至少要保留有 1%的发泡剂处在未分解状态。如果处于未分解状态下的发泡剂比例超过 60%，使得在开模具之后泡沫体的膨胀过大，致使泡沫体将很容易遭到破碎或断裂。

在前面(B)中所述的在压力下加热之后，得到一种具有均一物理性能和均匀厚度的聚烯烃泡沫材料。正如已描述过的，对于通常的加工技术，当在大气压力下发泡时，由于热传导的不均匀性，所得产品的物理性能和厚度都缺乏均一性。当含有部分未分解发泡剂的泡沫体和金属模具的内表面紧密相接触下被加热时，发泡剂分解并起泡，导致了一种加压状态，使得中间发泡体是在受压的状态下、并且在整个周围表面上都受到金属模具板的加热。因此，传热令人满意，温度分布均匀，这样就能制得具有均一的物理性能（如密度，压缩硬度）和均匀厚度的泡沫材料。

当泡沫体象前面描述的那样在压缩状态下加热、并在金属模具冷却之后再脱模时，这种模具的冷却作用使泡沫体在不改变其形状的情况下冷却和固化。当按照本发明的方法，在金属模具尚未冷却之前开模时，得到的泡沫体将膨胀至其形状和尺寸与金属模具内腔的形状和尺寸相似。因此，得到高膨胀率、低密度的聚烯炔泡沫材料。

从泡沫体容易脱模这一点看，则希望金属模具的侧壁应该是锥形的，这样能使金属模具的开口端比其底端要宽些。这种模具的结构，可使在打开模具之后，泡沫体就会膨胀，并自动沿着向上加宽的侧壁浮起。

概要地描述一下本发明的内容。首先，将聚烯炔型树脂和发泡剂，交联剂，以及附加的助发泡剂，颜料等混合在一起。根据所用的树脂种类，最好选在 80-120℃ 范围之内的高温下，使这些组分在混炼机、捏和剂出机或捏和机等混合机械中混炼。虽然发泡剂和交联剂的用量是依据泡沫产物要达到的膨胀率而合理确定的；但是，以所用的树脂重量为 100 份计算，加入以重量计算的 1-5 份的稳定剂，5 至 35 份的化学发泡剂，交联剂的用量大约是 0.05-5 份重量。

其次，将上面得到的可交联的和可发泡的组合物装入金属模具中，加压紧密封闭，然后加热到 120-180℃（较好的是 140-170℃），维持 10-50 分钟（较好的是 15-35 分钟），从而使部分发泡剂和部分交联剂分解。于是，当组分维持在较高的温度，并且最好是还有 40-90% 的发泡剂仍未分解时放压。然后，将得到的初级中间泡沫体从金属模具中取出。通常，一旦所用的树脂种类、交联剂和发泡剂以及助发泡剂的种类和用量确定之后，所

残留的未分解的发泡体的数量就决定于加热温度和加热时间。因此，在实际操作中，这些相关数据事先就测定了，于是，加热温度和加热时间就可以选择，以便留存预定量的未分解的发泡剂。该方法可用于在大气压下加热，后面对此将有详细叙述。

5 再者，依前面描述制得的初级中间泡沫体，装入一种不能紧密封闭的金属模具中，该种模具最好具有向下缩小的侧壁，例如侧壁是锥形的匣状的金属模具。这样在模具上部开口处比底面有较大的面积。模具的上边和底边装有两块有管道的可使热介质，诸如蒸汽或加热油等通过的加热板，或装有两块安有加热器的加
10 热板。通过加热模具上的加热板介质，对初级的泡沫体在大气压力下加热到 140-200℃（最好是 150-180℃）维持 10-50 分钟（最好是 15-30 分钟），直至树脂中还留有 1-60%的发泡剂呈未分解状态为止。换句话说，加热进行至还剩有 1-60%的发泡剂未分解，而初级的泡沫体因膨胀填满了金属模腔。

15 最后，由前面得到的泡沫体，通常留在前述的金属模具中在压缩状态下进一步加热至前述温度，即 140-200℃（最好在 150-180℃），直至剩余的发泡剂完全彻底分解为止。随后模具在没有预先冷却下打开时，泡沫材料膨胀，并自动从金属模具中脱出来。

20 从上面的描述中可以很清楚地知道，本发明提供的方法具有下面的效果和优点：

除了最终产品自然冷却之外，在整个程序中不涉及冷却步骤，所以能效高。

25 (b) 因为在上述第二种金属模具中备有通道，只通过加热介质，因而不会严重磨损，而且还因为在加热介质和冷却介质之

间不需转换设备，所以设备成本低。再加上前面说的能效高，就降低了整个生产成本。

(c) 操作效率高。这是因为在压缩状态下加热之后，泡沫产物具有剩余膨胀力，而且第二种金属模具的侧壁是锥形的，这足以使泡沫产物自动从该种模具中脱出。

(d) 在最后的加热步骤中，向泡沫体的传热是令人满意的，沿着泡沫体厚度方向的温度分布也是均匀的，这是因为在使用第二种金属模具时，泡沫体是在和金属加热板紧密接触和压缩状态下加热的。因此，很容易制得具有均一物理性能和具有均匀的良好封闭的微泡沫体的厚泡沫材料。另外，由于泡沫体表面的发泡剂彻底分解，结果泡沫材料表面变得光洁（当制备泡沫的组份中加有颜料时，泡沫表面显出颜料的色彩）。从而曾被削掉的泡沫体的表皮，可以作为泡沫材料的一部分而加以利用。

本发明所用的“聚烯烃”一词，包括通过高压法，中压法、低压法生产的各种级别的聚乙烯，聚-1, 2-丁二烯，乙烯-丙烯共聚物，乙烯-丁烯共聚物，乙烯-醋酸乙烯共聚物，乙烯和含量高达45%（重量）的丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯的共聚物；它们的氯代衍生物（含氯重量高达60%），两种或者多种上述聚合物的混合物，以及上述聚合物与全同或间同结构的聚丙烯的混合物。

本发明中所用的“交联剂”一词，是指某种作为产生自由基的有机过氧化物，这种过氧化物加在上面叙述的聚烯烃中，要求其分解温度至少要比聚烯烃开始熔化流动的温度要高些。在加热条件下，有机过氧化物产生自由基，在聚烯烃分子链内或分子链之间产生键合。有机过氧化物例子包括如下（但不是限制在这几种

中): 二异丙苯过氧化物, 1,1-二(叔丁基过氧化)-3, 3, 5-三
甲基环己烷, 2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)己烷, 2,
5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧化)己炔, α , α -双(叔丁基过氧化)
二异丙基苯, 叔丁基过氧化酮和苯甲酸过氧化叔丁酯。对于
5 某一所用的聚烯烃, 有必要选择最适合它的特殊有机过氧化物。

可用于本发明的发泡剂是一类化学发泡剂, 其分解温度要高于
上述聚烯烃的熔点。能满足这个要求的发泡剂例子包括如下
(但不是限制于这范围之内): 偶氮类化合物, 如偶氮二碳酰胺
和偶氮二碳酸钡; 亚硝基类化合物, 例如二亚硝基五亚甲基四胺
10 和三亚硝基三甲氨基三胺; 酰肼类化合物, 如 P, P'-氧化-双(苯
磺酰肼); 以及磺酰氨基脲类化合物, 例如 P, P'-氧化-双(苯磺
酰氨基脲) 和甲苯磺酰氨基脲等等。

本发明的方法中, 还允许根据所用的发泡剂的类型, 另外加入
发泡助剂。发泡助剂的例子有(但不限制于此范围之内): 以
15 脲为主要成分的混合物; 金属氧化物, 如氧化锌, 氧化铅; 含有
以水杨酸、硬脂酸等为主要成份的混合物, 即较高级的脂肪酸或
较高级的脂肪酸的金属化合物类。

为了达到改善所用组合物的物理特性和降低产品成本的目的,
本发明允许另外加入添加剂(填料), 这些添加剂对于组合
20 物的交联反应不会产生任何有害的影响。添加剂的例子有(但不
是限制在这范围): 金属氧化物类, 如氧化锌, 二氧化钛, 氧化
钙, 氧化镁, 氧化硅等; 碳酸盐类, 如碳酸镁, 碳酸钙, 含纤维
的物质, 如纸浆、染料、颜料、荧光物质以及通常加入橡胶中的
添加剂。

具体实施方式

下面用实例对本发明进行具体的描述。但实质上，下面所引用的实例并不是对本发明进行任何限制。

实施例 1

5 配方：

聚乙烯 100 份（重量）

偶氮二碳酰胺 14 份（重量）

锌白 0.3 份（重量）

硬脂酸锌 0.3 份（重量）

10 二异丙苯过氧化物 0.6 份（重量）

将上述各组份均匀地分散并混合。将混合物装入第一种金属模具中（底边面积为 225×155 毫米²，高 16 毫米），模具侧壁往上逐渐增宽，上面有压缩模塑机。在外部压力不少于 10 公斤/厘米²，将模具紧密封闭，并加热到 155℃ 维持 17 分钟。当泡沫体
15 仍维持在较高温度时，除去加在模具内的压力，同时将初级泡沫体从金属模具中取出。该初级泡沫体膨胀至底边面积为 430×295 毫米²，厚度 35 毫米（膨胀率大约为 8）。其中大约有 75% 的发泡剂未分解。

出模后的初级泡沫体在较高温度下立即放入匣状的第二种
20 金属模具中，该模具的侧壁由下往上逐渐加宽（上部开口的边面积为 680×520 毫米²，底部边面积为 600×440 毫米²，高度为 45 毫米）。在金属模具的上面和底边复盖有两片加热板，每块板上有供蒸汽流动的通道，在 175℃ 下加热 15 分钟。结果泡沫体膨胀，从而填满了前述的第二种金属模具的内部空间（在这一步后，大
25 约剩余有 34% 的发泡剂还未分解）。由此得到的泡沫体在上述温

度下继续加热 5 分钟。然后，打开该模具，得到一种白色的具有均匀的、良好封闭的微泡体的泡沫材料。

在泡沫材料刚从金属模具中取出来后，立即测量泡沫体的大小，其中相应于第二种金属模具的上面开口部分的尺寸是 780×600 毫米²，相应于该模具底部的泡沫体的尺寸是 690×500 毫米²，厚度是 52 毫米。事实上，在泡沫体中没有发现任何残留的发泡剂。在自然冷却之后得到的产品具有的表观密度为 0.03 克/厘米³，膨胀率为 30。

膨胀率以及上述发泡剂的残存量是按下面的方法计算的（以下例子中的计算也同此）：

膨胀率：用泡沫体的尺寸与第一种模具的尺寸（厚度×底面积）的比例来表示。

发泡剂的残留量：以最终产物中的发泡剂残留量为 0 来表示。

例如，刚从第二种模具中取出后的泡沫体的膨胀率为 $(690 \times 500 \times 52) / (225 \times 155 \times 16) = 32$ ，发泡剂的残留量为 0%。对于制得的初级的中间泡沫体其膨胀率为 $(430 \times 295 \times 35) / (225 \times 155 \times 16) = 8$ ；残存发泡剂量为 $(32 - 8) / 32 \times 100 = 75\%$ 。对于经过第二步在大气压下发泡后的泡沫体，其膨胀率为 $(600 \times 440 \times 45) / (225 \times 155 \times 16) = 21$ ，且其残留的发泡剂量为 $(32 - 21) / 32 \times 100 = 34\%$ 。

实施例 2

配方：

聚乙烯	100 份（重量）
偶氮二碳酰胺	14 份（重量）

锌白 0.6 份 (重量)
二异丙苯过氧化物 0.6 份 (重量)

将上述配方中各组份均匀地分散和混合。然后按照实例 1 中的程序在加压下经加热所得混合物以制取初级泡沫体。反应条件
5 改动如下：第一种模具的底边面积 245×180 毫米²，高度 32 毫米，在 155°C 下加热 35 分钟。该初级泡沫体相应于模具底边的部分膨胀至 440×320 毫米² 大小，高度为 70 毫米 (膨胀率约为 7)。泡沫体中大约有 82% 的发泡剂剩下未分解。

然后依照实例 1 的方法，对初级泡沫体在大气压力下加热
10 (在这一步结束时，还剩下大约 55% 的发泡剂未分解)，随后再在压缩条件下继续加热发泡。与例 1 不同的是，上述的初级泡沫体是放在两个匣状的第二种金属模具中，然后这两个模具口对口相扣在一起加热发泡，这两个匣状的第二种金属模具的尺寸与例 1 中使用的第二种模具的尺寸相同。

15 对刚从模具中取出的泡沫体进行测量的结果是：在中间部分 (相应于第二种金属模具的开口部分) 尺寸为 885×680 毫米²，在其上侧和下侧部分 (相应于第二种模具的底部) 尺寸为 800×580 毫米²，厚度为 115 毫米。泡沫材料中事实上设有残留未分解的发泡剂。得到的产品是一种白色的、具有均匀的、良好
20 封闭的微泡体的泡沫材料，其表观密度为 0.03 克/厘米³，膨胀率约为 30。

实例 3

如实按照例 1 的程序制备得到初级的泡沫体。

将初级的泡沫体装入与例 1 所用同样的第二种金属模具中，
25 用同样的加热方法在 175°C 下加热 15 分钟。在加热终了后，将已

经膨胀并填满该模具内部空间的第二步泡沫体从模具中取出来。这时，未分解的残留发泡剂量约为 34%。

将第二步的泡沫体放进第三个金属模具中，其尺寸和前面所述的第二种金属模具的相同。然后紧密封闭，就象对第二种金属
5 模具加热方法一样，在 175℃下加热 5 分钟。随后，将该模具打开，以获得具有均匀的、良好封闭的微泡体泡沫材料。这种泡沫材料在刚从模具中取出来时，具有和例 1 中的最终产品相同的尺寸。

权利要求

1.一种聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，该方法是：

5 第一步，在加压下，将含有稳定剂、交联剂和化学发泡剂的可发泡的聚烯烃型树脂组合物加热一定的时间，在达到上述的发泡剂有部分分解的情况下放压，由此制得初级的中间泡沫产物；

第二步，在大气压力下，加热所述的初级中间泡沫产物，使之发泡至一定的程度，使其中发泡剂保留有一部分呈未分解的状况下为止；

10 第三步，在一金属模具中及加压的情况下，对第二步得到的泡沫产物进一步加热，使剩余的发泡剂分解，然后不经过冷却泡沫产物，直接开模得到良好的泡沫材料。

2.根据权利要求1所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述第一步包括将可发泡的聚烯烃型树脂组合物装入一个可
15 严密封闭的金属模具中，在加压的条件下，将该模具中的组份加热到 130-280℃，维持 15 到 50 分钟，当所述的组合物被加热至其中含有的发泡剂仍有 45-95%未分解的状况时放压，从所述的金属模具中取出初级的中间泡沫产物；其中第二步包括将上述初级的中间泡沫产物放在一个加热至较高温度、没有严密封闭的金
20 属模具中，在大气压力下，将初级的泡沫产物间接地加热到 130-280℃，维持 15 到 50 分钟，使之进一步发泡，直至其中保持有 1-60%的发泡剂不分解的程度为止。

3.根据权利要求1或2所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述第三步包括使在所述的第二步中制得的泡沫体，在
25 原模具中加压的情况下，于 130-280℃下继续加热，直至剩余的未分解的发泡剂全部分解为止，然后不经过冷却，直接打开模具。

4.根据权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，在所述第二步和第三步中使用的金属模具是相同的，是一种不能紧密封闭的金属模具。

5 5.根据权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述的不能紧密封闭的金属模具是一种具有上面比下面大些的锥形侧壁的匣状的金属模具。

6.根据权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述匣状的金属模具外壳备有可引入加热介质的通道。

10 7.根据权利要求 1 或 2 所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述的可发泡的聚烯烃型树脂组合物的制备，是在聚烯烃中，以所用聚烯烃的重量为 100 份计算，加入以重量计算的 1-5 份的稳定剂，5 至 35 份的化学发泡剂，以重量计算的 0.05 至 5 份的交联剂，以及适量的发泡助剂，颜料，以及有时需要加入的填料，然后，将这些组合物在 80-120℃ 的温度下混炼均匀。

15 8.根据权利要求 7 所述的聚烯烃泡沫的制造方法，其特征在于，所述混炼的温度为 85-100℃。

摘 要

本发明公开了一种聚烯烃泡沫的制造方法，第一步，在加压下，将含有稳定剂、交联剂和化学发泡剂的可发泡的聚烯烃型树脂组合物加热一定的时间，在达到上述的发泡剂有部分分解的情况下放压，由此制得初级的中间泡沫产物；第二步，在大气压力下，加热所述的初级中间泡沫产物，使之发泡至一定的程度，使其发泡剂保留有一部分呈未分解的状况下为止；第三步，在一金属模具中及加压的情况下，对第二步得到的泡沫产物进一步加热，使剩余的发泡剂分解，然后不经过冷却泡沫产物，直接开模得到良好的泡沫材料。