

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年6月15日 (15.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/096560 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08J 9/06 (2006.01) C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/096824
- (22) 国际申请日: 2015年12月9日 (09.12.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (72) 发明人; 及
- (71) 申请人: 季国平 (JI, Guoping) [CN/CN]; 中国江苏省南通市海门市树勋镇振兴路8号, Jiangsu 226100 (CN)。
- (74) 代理人: 南京利丰知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (NANJING LI & FENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (SPECIAL GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省南京市秦淮区中华路50号江苏国际经贸大厦1801室王锋, Jiangsu 211100 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。



WO 2017/096560 A1

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POLYOLEFIN FOAM

(54) 发明名称: 聚烯烃泡沫的制造方法

(57) Abstract: The present invention discloses a method for manufacturing a polyolefin foam, wherein in the first step, a foamable polyolefin resin composition comprising a stabilizing agent, a cross-linking agent and a chemical foaming agent is heated under increased pressure for a period of time such that the foaming agent is partially decomposed, thus obtaining, upon pressure release, a preliminary intermediate foamed product; in the second step, heating the preliminary intermediate foamed product under atmospheric pressure until a degree of foaming is obtained such that part of the foaming agent remains undecomposed; and in the third step, further heating the foamed product obtained in the second step in a metal mold under increased pressure to decompose the remaining foaming agent, and then directly opening the mold without cooling the foamed product, thus obtaining a good foamed material.

(57) 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。

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 迄今为止，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

5 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

20 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。

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、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
5 模具内腔的形状和尺寸相似。因此，得到高膨胀率、低密度的聚烯烃泡沫材料。

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
10 上加宽的侧壁浮起。

概要地描述一下本发明的内容。首先，将聚烯烃型树脂和发泡剂，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
15 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
20 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
25 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，可以做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 和三亚硝基三亚甲基三胺; 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
20 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）

偶氮二碳酸酰胺 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 $(430 \times 295 \times 35) / (225 \times 155 \times 16) = 8$ ；残存的发泡剂量为 $(32 - 8) / 32 \times 100 = 75\%$ 。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℃ 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。

对刚从模具中取出的泡沫体进行测量的结果是：在其中间部分
15 (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℃ 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.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。

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。

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℃。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/096824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08J 9/06 (2006.01) i; C08L 23/00 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F; C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, CNKI, CNTXT, WANFANG, DWPI, SIPOABS: polyolefin, mould, stable, polyethylene, polythene, polypropylene, PE, PP, foam+, crosslink+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 86105767 A (SANWA KAKO CO., LTD.), 21 January 1987 (21.01.1987), embodiment 1, and claim 7	1-8
X	CN 86103892 A (KABUSHIKI KAISHA SERUTEKUNO), 10 December 1986 (10.12.1986), embodiment I, and the claims	1-8
A	CN 1331264 A (ZHU, Yu), 16 January 2002 (16.01.2002), the whole document	1-8
A	WO 2012150019 A1 (BOREALIS AG et al.), 08 November 2012 (08.11.2012), the whole document	1-8
A	US 2007066696 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 22 March 2007 (22.03.2007), the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 May 2016 (20.05.2016)		30 May 2016 (30.05.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer ZHOU, Fangyu Telephone No.: (86-10) 62084452

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/096824

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 86105767 A	21 January 1987	JP S6221526 A	29 January 1987
		CN 1019400 B	09 December 1992
		NZ 216807 A	29 November 1988
CN 86103892 A	10 December 1986	JP H0367613 B2	23 October 1991
		JP S61283633 A	13 December 1986
		CN 1019399 B	09 December 1992
CN 1331264 A	16 January 2002	None	
WO 2012150019 A1	08 November 2012	EP 2520425 A1	07 November 2012
		US 9200095 B2	01 December 2015
		CN 103547443 B	16 September 2015
		CN 103547443 A	29 January 2014
		RU 2557247 C2	20 July 2015
		AU 2012251871 B2	04 December 2014
		JP 2014517096 A	17 July 2014
		RU 2013147938 A	10 June 2015
		US 2014163126 A1	12 June 2014
		AU 2012251871 A1	31 October 2013
		KR 20140009470 A	22 January 2014
		CN 1966551 A	23 May 2007
		US 2007066696 A1	22 March 2007
JP 2007083477 A	05 April 2007		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/096824

<p>A. 主题的分类</p> <p>C08J 9/06(2006.01) i; C08L 23/00(2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C08F; C08L</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNKI, CNTXT, 万方, DWPI, SIPOABS, 发泡, 泡沫, 聚乙烯, 聚丙烯, 聚烯烃, 模具, 交联, 稳定, polyethylene, polythene, polypropylene, PE, PP, foam+, crosslink+</p>																														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 86105767 A (三和化工株式会社) 1987年 1月 21日 (1987 - 01 - 21) 实施例1, 权利要求7</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 86103892 A (盒技术株式会社) 1986年 12月 10日 (1986 - 12 - 10) 实施例1, 权利要求</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1331264 A (朱禹) 2002年 1月 16日 (2002 - 01 - 16) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012150019 A1 (BOREALIS AG等) 2012年 11月 8日 (2012 - 11 - 08) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2007066696 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2007年 3月 22日 (2007 - 03 - 22) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 86105767 A (三和化工株式会社) 1987年 1月 21日 (1987 - 01 - 21) 实施例1, 权利要求7	1-8	X	CN 86103892 A (盒技术株式会社) 1986年 12月 10日 (1986 - 12 - 10) 实施例1, 权利要求	1-8	A	CN 1331264 A (朱禹) 2002年 1月 16日 (2002 - 01 - 16) 全文	1-8	A	WO 2012150019 A1 (BOREALIS AG等) 2012年 11月 8日 (2012 - 11 - 08) 全文	1-8	A	US 2007066696 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2007年 3月 22日 (2007 - 03 - 22) 全文	1-8	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性	“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																												
X	CN 86105767 A (三和化工株式会社) 1987年 1月 21日 (1987 - 01 - 21) 实施例1, 权利要求7	1-8																												
X	CN 86103892 A (盒技术株式会社) 1986年 12月 10日 (1986 - 12 - 10) 实施例1, 权利要求	1-8																												
A	CN 1331264 A (朱禹) 2002年 1月 16日 (2002 - 01 - 16) 全文	1-8																												
A	WO 2012150019 A1 (BOREALIS AG等) 2012年 11月 8日 (2012 - 11 - 08) 全文	1-8																												
A	US 2007066696 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2007年 3月 22日 (2007 - 03 - 22) 全文	1-8																												
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件																													
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性																													
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)	“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性																													
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																													
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件																														
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																													
2016年 5月 20日	2016年 5月 30日																													
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																													
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	周芳宇																													
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084452																													

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/096824

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	86105767	A	1987年 1月 21日	JP	S6221526	A	1987年 1月 29日
				CN	1019400	B	1992年 12月 9日
				NZ	216807	A	1988年 11月 29日
				JP	H0367613	B2	1991年 10月 23日
CN	86103892	A	1986年 12月 10日	JP	S61283633	A	1986年 12月 13日
				CN	1019399	B	1992年 12月 9日
CN	1331264	A	2002年 1月 16日	无			
WO	2012150019	A1	2012年 11月 8日	EP	2520425	A1	2012年 11月 7日
				US	9200095	B2	2015年 12月 1日
				CN	103547443	B	2015年 9月 16日
				CN	103547443	A	2014年 1月 29日
				RU	2557247	C2	2015年 7月 20日
				AU	2012251871	B2	2014年 12月 4日
				JP	2014517096	A	2014年 7月 17日
				RU	2013147938	A	2015年 6月 10日
				US	2014163126	A1	2014年 6月 12日
				AU	2012251871	A1	2013年 10月 31日
				KR	20140009470	A	2014年 1月 22日
US	2007066696	A1	2007年 3月 22日	CN	1966551	A	2007年 5月 23日
				KR	20070033259	A	2007年 3月 26日
				JP	2007083477	A	2007年 4月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)