



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166462 B

(45) 授权公告日 2023.06.20

(21) 申请号 201980079899.1  
 (22) 申请日 2019.11.20  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 113166462 A  
 (43) 申请公布日 2021.07.23  
 (30) 优先权数据  
 18210363.0 2018.12.05 EP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2021.06.03  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2019/081999 2019.11.20  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/114784 EN 2020.06.11  
 (73) 专利权人 SABIC环球技术有限责任公司  
 地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 S·M·艾哈迈德 J·A·奥格尔  
 A·R·A·阿拉法思  
 A·K·奥-哈拉耶夫  
 (74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
 有限公司 11038  
 专利代理师 赵方鲜  
 (51) Int.Cl.  
 C08J 9/32 (2006.01)  
 C08J 9/16 (2006.01)  
 C08L 23/04 (2006.01)  
 C08L 23/10 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 205466864 U, 2016.08.17  
 CN 103788502 A, 2014.05.14  
 CN 1572823 A, 2005.02.02  
 审查员 郝妮妮

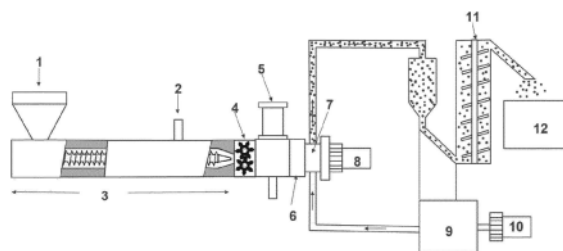
权利要求书3页 说明书19页 附图1页

## (54) 发明名称

可膨胀、贮存稳定的聚合物珠

## (57) 摘要

本发明涉及一种包含以下的可膨胀珠:a)选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和b)封装发泡剂的热塑性微球。



1. 包含以下的可膨胀珠：

- a) 选自聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和它们的混合物的聚烯烃, 和
- b) 封装发泡剂的热塑性微球,

其中所述珠的长径比被定义为最大直径D1与最小直径D2的商, 为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.40$ , 且其中所述珠的最小直径D2为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5\text{mm}$ ,

其中所述珠具有至少6个月的贮存稳定性。

2. 根据权利要求1所述的可膨胀珠, 其中所述珠的长径比为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.20$ 。

3. 根据权利要求1所述的可膨胀珠, 其中所述可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的所述聚烯烃, 其中所述聚烯烃和所述热塑性微球的总量为100重量%。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚丙烯的熔体流动指数根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $\geq 5$ 至 $\leq 60\text{g}/10\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚丙烯的熔体流动指数根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $\geq 6.0$ 至 $\leq 50\text{g}/10\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚丙烯的熔体流动指数根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $\geq 8$ 至 $\leq 50\text{g}/10\text{min}$ 。

7. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚丙烯选自均聚物PP和无规PP共聚物。

8. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚乙烯是

线性低密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg下测量的 $\geq 5$ 至 $\leq 70\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 910$ 至 $\leq 940\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度; 和/或

高密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg的负载下测量的 $\geq 5$ 至 $\leq 70\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 940$ 至 $\leq 970\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

9. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚乙烯是线性低密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg下测量的 $\geq 6.0$ 至 $\leq 60\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 920$ 至 $\leq 930\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

10. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚乙烯是线性低密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg下测量的 $\geq 8$ 至 $\leq 55\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 920$ 至 $\leq 930\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

11. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg的负载下测量的 $\geq 6.0$ 至 $\leq 60\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 940$ 至 $\leq 960\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

12. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯, 具有根据ISO 1133在190°C和2.16kg的负载下测量的 $\geq 8$ 至 $\leq 55\text{g}/10\text{min}$ 的熔体流动指数, 和/或具有根据ISO 1183测量的 $\geq 940$ 至 $\leq 960\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

13. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠, 其具有 $\geq 0.8$ 至 $\leq 2.0\text{mm}$ 的直径D2, 和/或

具有 $\geq 430$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。

14. 根据权利要求13所述的可膨胀珠, 其具有 $\geq 440$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。

15. 根据权利要求13所述的可膨胀珠, 其具有 $\geq 440$ 至 $\leq 560\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。

16. 根据权利要求13所述的可膨胀珠,其具有至少1.0年的贮存稳定性。
17. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,在其膨胀后具有 $\geq 20$ 至 $\leq 350\text{kg/m}^3$ 的堆积密度。
18. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,在其膨胀后具有 $\geq 20$ 至 $\leq 200\text{kg/m}^3$ 的堆积密度。
19. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,在其膨胀后具有 $\geq 20$ 至 $\leq 150\text{kg/m}^3$ 的堆积密度。
20. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,在其膨胀后具有 $\geq 20$ 至 $\leq 100\text{kg/m}^3$ 的堆积密度。
21. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,其中所述热塑性微球具有 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 至 $\leq 50\mu\text{m}$ 的尺寸。
22. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,其中所述热塑性微球具有 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 至 $\leq 40\mu\text{m}$ 的尺寸。
23. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,其中所述热塑性微球具有 $\geq 5\mu\text{m}$ 至 $\leq 40\mu\text{m}$ 的尺寸。
24. 根据权利要求1-3中任一项所述的可膨胀珠,其中所述珠包含成核剂。
25. 根据权利要求24所述的可膨胀珠,其中所述成核剂为碳酸钙。
26. 生产根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠的方法,其包括以下步骤:
  - (a) 将一种或多种聚烯烃进料至熔融混合设备中,其中所述聚烯烃选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物;
  - (b) 加热所述一种或多种聚烯烃以熔融;
  - (c) 将微球引入所述熔融混合设备以在所述熔融混合设备内形成与所述一种或多种聚烯烃的混合物;
  - (d) 将所述混合物供应至加热的口模,所述口模包括多个孔,在所述口模的面上所述孔组合成纵槽;
  - (e) 使所述混合物经过所述孔挤出至水下制粒机中,所述制粒机任选地利用加压流体系统;
  - (f) 切割所述混合物以形成珠;
  - (g) 从水中移出所述珠;并且
  - (h) 干燥所述珠。
27. 根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠用于生产膨胀珠或制品的用途。
28. 根据权利要求27所述的用途,其中所述制品为蒸汽箱模塑制品。
29. 根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠用于生产模塑制品的用途,用于以下者:
  - i) 汽车部件,和/或
  - ii) 包装材料,其要求温度控制、无菌和运输期间破坏防护、热和声音管理,和/或
  - iii) 家具和安全娱乐应用。
30. 根据权利要求29所述的用途,其中所述制品为通过熔合所述珠制成的模塑制品。
31. 根据权利要求29所述的用途,其中所述制品为蒸汽箱模塑制品。

32. 根据权利要求29所述的用途,其中所述汽车部件选自保险杠,转向柱垫,遮阳板,扶手,头枕,座位,轮罩衬里,侧面碰撞防护物和电池盖。

33. 根据权利要求29所述的用途,其中所述包装材料选自垫料托盘、运输容器、医药和食品容器。

34. 热塑性微球用于制造根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠的用途。

35. 通过模塑根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠或者通过根据权利要求26所述的方法获得的可膨胀珠来制作制品的方法。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中所述制品为模塑制品。

37. 根据权利要求35所述的方法,其中所述制品为蒸汽箱模塑制品。

38. 根据权利要求35所述的方法,其中所述制品选自汽车部件和/或家具和/或安全和娱乐应用。

39. 由根据权利要求1-25中任一项所述的可膨胀珠制成的或者由通过根据权利要求26所述的方法获得的可膨胀珠制成的制品。

40. 根据权利要求39所述的制品,其中所述制品为模塑制品。

## 可膨胀、贮存稳定的聚合物珠

[0001] 本发明涉及可膨胀的聚合物珠和其制备。

[0002] 基于聚合物珠的泡沫塑料提供了制造具有非常低的密度和复杂的几何结构的大三维结构的优势。它们在一系列应用中被广泛使用。典型的实例是包装材料和汽车应用的部件,诸如保险杠芯,电池盖,扶手,转向柱垫和地板垫片。这类珠泡沫塑料由含有发泡剂或发泡剂组合的聚合物珠制成。

[0003] 一类特殊的珠是基于聚烯烃的珠。它们产生的起泡结构具有高尺寸稳定性、耐化学性和良好的机械性质。它们可例如通过挤出和高压釜法来制造。两种方法涉及在高压下用气体浸渍珠并产生膨胀的聚烯烃珠。因此气体充当发泡剂来膨胀珠。

[0004] 挤出法包括在挤出机中熔融聚烯烃树脂粒料,将发泡剂注入聚烯烃熔体,并且将从挤出机出来的膨胀的聚烯烃束切割成膨胀的珠。

[0005] 高压釜法包括两个步骤。首先,通过挤出和水上制粒法,将聚烯烃树脂粒料转化成具有所需直径的聚烯烃珠。方法的第二步涉及在高压釜中使用悬助剂使聚烯烃珠分散于水中,接着将高压釜内容物加热至高于树脂软化点的温度,并且然后将发泡剂注入高压釜以用发泡剂浸渍珠。然后,将高压下的热浸渍聚烯烃珠排至维持在大气压的大闪蒸容器中。将所得膨胀的聚烯烃珠与水分离,干燥并填满以船运。

[0006] 当前制造聚烯烃珠的主要缺点是仅以膨胀的形式生产珠。由于充当发泡剂的气体从珠扩散出来,珠不能以未膨胀形式生产和存储,并且需要作为膨胀的珠运输至转化器以使珠成形模塑。这使得运输和存储复杂且昂贵。另一个缺点是模塑者不能视其要求制造并膨胀珠至任何所需密度。这也限制了模塑者以不同于所供应的密度使用珠的选项。

[0007] 因此,本发明的目的是提供贮存稳定、可膨胀的聚烯烃珠。这意味着可以未膨胀的形式存储和/或运输珠而不损失或不大量损失发泡剂。这节省了运输成本并且赋予模塑者视产品应用在宽范围的所需密度内使用产品的选项。另一个目的是提供一种生产珠的方法。

[0008] 根据本发明的可膨胀珠包含:

[0009] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0010] b) 封装发泡剂的热塑性微球。

[0011] 因此,聚烯烃可构成基质,其中热塑性微球可分散于基质内。

[0012] 通过应用本发明,至少部分地实现了上述目的。本发明的一个优点是根据本发明的可膨胀珠可以未膨胀的形式存储和/或运输,而不损失或不大量损失发泡剂。此外,根据本发明的可膨胀珠可视产品的应用在宽范围的所需密度内起泡。所需密度可受起泡过程的条件控制。这赋予了转化者调整最终产品性质的自由度。

[0013] 优选地,可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $>75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚烯烃,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%。

[0014] 进一步优选可膨胀珠包含:

[0015] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0016] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0017] 并且可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚烯烃,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%。

[0018] 包含聚烯烃的二元混合物的珠可在通过熔合生产制品、诸如蒸汽箱模塑法中具有优势。这类混合物通常具有两个熔点,这确保了在两个熔点之间的温度下模塑时,珠可容易地熔合到一起,同时维持机械稳定性。

[0019] 聚丙烯(PP)

[0020] 优选地,可膨胀珠包含聚丙烯和聚乙烯的混合物,其中聚丙烯以重量计的量大于聚乙烯的量。

[0021] 优选地,基于珠中聚丙烯和聚乙烯的总量计,可膨胀珠中聚丙烯的量多于60重量%,优选多于70重量%,更优选多于80重量%。

[0022] 更优选地,可膨胀珠包含聚烯烃,其中聚烯烃选自聚丙烯。

[0023] 优选地,可膨胀珠包含 $\geq 50$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $> 75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚丙烯,其中聚丙烯和热塑性微球的总量为100重量%。

[0024] 优选聚丙烯的熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $> 0.3$ 且 $< 100$ g/10min,优选 $\geq 2$ 至 $\leq 60$ g/10min,优选 $\geq 5.0$ 至 $\leq 50$ g/10min,更优选 $\geq 8$ 至 $\leq 50$ g/10min。

[0025] 优选可膨胀珠包含:

[0026] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0027] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0028] 并且可膨胀珠包含 $\geq 50$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚丙烯,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%,且聚丙烯的熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $> 0.3$ 且 $< 100$ g/10min。

[0029] 更优选可膨胀珠包含:

[0030] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0031] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0032] 并且可膨胀珠包含 $\geq 50$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚丙烯,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%,且聚丙烯的熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $\geq 8$ 至 $\leq 50$ g/10min。

[0033] 聚丙烯可为无规PP共聚物,或PP均聚物,或PP-UMS,或它们的混合物。优选聚丙烯为无规PP共聚物。

[0034] 优选地,可膨胀珠包含:

[0035] a) 选自聚乙烯(PE)、无规聚丙烯共聚物和它们的混合物的聚烯烃,和

[0036] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0037] 其中可膨胀珠包含 $\geq 50$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的无规聚丙烯共聚物,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%,并且

[0038] 其中无规聚丙烯共聚物的熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $> 0.3$ 且 $< 100$ g/10min。

[0039] 更优选地,可膨胀珠包含:

[0040] a)选自聚乙烯(PE)、无规聚丙烯共聚物和它们的混合物的聚烯烃,和

[0041] b)封装发泡剂的热塑性微球,

[0042] 其中可膨胀珠包含 $\geq 50$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的无规聚丙烯共聚物,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%,并且其中无规聚丙烯共聚物的熔体流动指数(MFI)根据ISO 1133在230°C和2.16kg的负载下测量为 $\geq 8$ 至 $\leq 50$ g/10min。

[0043] 无规PP共聚物

[0044] 已知由丙烯共聚物组成的聚丙烯组合物。丙烯共聚物通过在合适的聚合条件下使丙烯和一种或多种其他烯烃、优选乙烯共聚来获得。丙烯共聚物的制备例如描述于Moore, E.P. (1996) Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, Hanser Publishers: New York中。

[0045] 优选地,PP共聚物是丙烯与 $\alpha$ -烯烃、例如选自具有2或4至10个C原子的 $\alpha$ -烯烃的组的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,例如其中基于总丙烯共聚物计 $\alpha$ -烯烃的量少于10重量%。

[0046] 丙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚物可通过任何已知的聚合技术以及利用任何已知的聚合催化剂体系来制成。关于技术,可提及淤浆、溶液或气相聚合;关于催化剂体系,可提及齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)、茂金属或单位点催化剂体系。全部是自身在本领域已知的。

[0047] 均聚物PP

[0048] 已知由丙烯均聚物组成的聚丙烯组合物。丙烯均聚物可通过在合适的聚合条件下使丙烯聚合来获得。

[0049] 丙烯均聚物的制备例如描述于Moore, E.P. (1996) Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications, Hanser Publishers: New York中。

[0050] 均聚物聚丙烯可通过任何已知的聚合技术以及利用任何已知的聚合催化剂体系来制得。关于技术,可提及淤浆、溶液或气相聚合;关于催化剂体系,可提及齐格勒-纳塔、茂金属或单位点催化剂体系。

[0051] 低密度聚乙烯(LDPE)

[0052] LDPE的生产方法概述于Andrew Peacock的Handbook of Polyethylene (2000; Dekker; ISBN 0824795466)的第43-66页中。

[0053] 本文中理解为术语“LDPE”包括LDPE均聚物和LDPE共聚物。LDPE共聚物是乙烯和技术人员熟知的合适的共聚单体的共聚物,共聚单体诸如链烯、环烯和二烯。合适的共聚单体包括具有3-12个C原子的 $\alpha$ -烯烃,烯属不饱和羧酸,烯属不饱和C4-15羧酸酯或其酐。适合用作共聚单体的 $\alpha$ -烯烃的实例是丙烯和/或丁烯。合适的烯属不饱和羧酸的实例是马来酸,富马酸,衣康酸,丙烯酸,甲基丙烯酸和/或巴豆酸。烯属不饱和C4-15羧酸酯或其酐的实例是(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯,甲基丙烯酸正丁酯,乙酸乙烯酯,甲基丙烯酸酐,马来酸酐,1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,己二醇二甲基丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,乙二醇二甲基丙烯酸酯,十二烷二醇二甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三甲基丙烯酸酯和/或衣康酸酐。也可应用二官能链二烯,例如1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯和1,13-十四烷二烯。聚合物中共聚单

体的量取决于所需应用。

[0054] 优选地,LDPE具有根据ISO1183的915至935kg/m<sup>3</sup>的密度和根据ISO1133:2011在190℃和2.16kg下测量的0.10g/10min至80g/10min的熔体流动速率。这种LDPE可在高压釜或管式反应器中经由乙烯或乙烯和一种或多种共聚单体的高压自由基聚合来获得。

[0055] 优选地,LDPE具有根据尺寸排阻色谱法的至少5.0kg/mol的Mn和根据尺寸排阻色谱法的至少50kg/mol的Mw。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的至多25.0kg/mol、例如至多20.0kg/mol、例如至多17.5kg/mol的Mn。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的至多350kg/mol、例如至多330kg/mol、例如至多300kg/mol、例如至多250kg/mol的Mw。LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的5.0-10.0kg/mol的Mn和根据尺寸排阻色谱法的50-200或50-150kg/mol的Mw。在其他实施方案中,LDPE可具有根据尺寸排阻色谱法的10.0-20.0kg/mol的Mn和150-250或150-200kg/mol的Mw。

[0056] 对于尺寸排阻色谱法,将聚合物样品溶解于1,2,4-三氯苯(TCB)中(0.9mg/ml),在使用前在150℃蒸馏4h,并且用1mg/ml浓度的丁基化羟甲苯(BHT)稳定。使用置于150℃运行的Hereous LUT炉中的millipore过滤装置(1.2mm),将溶液在高温(150℃)下过滤。根据摩尔质量对聚合物的分离可利用Polymer Laboratories PL GPC210进行。该SEC系统在高温下运行(柱室160℃,进样室160℃,且溶剂贮器35℃),且流量为0.5ml/min。洗脱剂为1,2,4-三氯苯。串联使用具有大粒度的两个Polymer Laboratories SEC柱(PLGel混合A-LS 20mm柱)来使高摩尔质量聚合物链的剪切降解降到最低。将光散射检测器(WYATT DAWN EOS多角度激光散射检测器)置于SEC与折射率检测器之间的线上。所用dn/dc=0.097ml/g。

[0057] 优选地,在≥200且≤280MPa的压力和≥220℃且≤300℃的平均反应峰温度下运行的管式反应器中生产LDPE。

[0058] LDPE可包含共聚单体中的一种或多种,在所述管式反应器的一个或多个进料入口将共聚单体进料至反应器;并且每种共聚单体优选以相对于总进料组合物≤2.0摩尔%的量进料至管式反应器,且其中所得乙烯共聚物具有相对于乙烯和一种或多种共聚单体的总摩尔%计至少≥0.2摩尔%且至多≤6摩尔%的共聚单体含量。

[0059] 线性低密度聚乙烯(LLDPE)

[0060] 根据本发明的LLDPE是乙烯与至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物。

[0061] 线性低密度聚乙烯(LLDPE)可例如通过使乙烯与至少一种 $\alpha$ -烯烃聚合获得, $\alpha$ -烯烃可选自1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和/或1-辛烯,优选1-丁烯。

[0062] 线性低密度聚乙烯(LLDPE)可例如使用至少一种或恰好一种茂金属催化剂或者至少一种或恰好一种齐格勒-纳塔催化剂来产生。

[0063] 优选地,根据本发明使用的线性低密度聚乙烯(LLDPE)可例如使用至少一种包含Mg和Ti、Hf或Zr中的至少一者或一者的齐格勒-纳塔催化剂来产生。

[0064] 乙烯和至少一种 $\alpha$ -烯烃的共聚物可例如具有根据ISO 1183-1:2012方法A测定的≥850kg/m<sup>3</sup>且≤950kg/m<sup>3</sup>、优选≥910kg/m<sup>3</sup>且≤940kg/m<sup>3</sup>、更优选介于920kg/m<sup>3</sup>与930kg/m<sup>3</sup>之间的密度。

[0065] LLDPE可例如具有根据ISO 1131-1:2011在190℃和2.16kg的负载下测量的≥0.1g/10min至≤100g/10min、优选≥0.5g/10min至≤80g/10min、更优选≥5g/10min至≤70g/10min、更进一步优选≥6g/10min至≤60g/10min、更优选≥8g/10min至≤55g/10min的



MFI。

[0066] LLDPE可优选使用气相或淤浆法产生。聚乙烯的生产方法概述于Andrew Peacock的“Handbook of Polyethylene”(2000;Dekker;ISBN 0824795466)的第43-66页中。

[0067] 优选地,可膨胀珠包含聚乙烯,其中聚乙烯选自线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0068] 优选地,可膨胀珠包含聚乙烯,其中聚乙烯选自具有根据ISO 1133在190℃和2.16kg下测量的 $\geq 5$ 至 $\leq 70$ g/10min、优选 $\geq 6.0$ 至 $\leq 60$ g/10min、更优选 $\geq 8$ 至 $\leq 55$ g/10min的MFI的LLDPE。

[0069] 优选地,可膨胀珠包含聚乙烯,其中聚乙烯选自具有根据ISO 1183测量的 $\geq 910$ 至 $\leq 940$ kg/m<sup>3</sup>、优选 $\geq 920$ 至 $\leq 930$ kg/m<sup>3</sup>的密度的LLDPE。

[0070] 优选地,可膨胀珠包含聚乙烯,其中聚乙烯选自具有根据ISO 1133在190℃和2.16kg下测量的 $\geq 5$ 至 $\leq 70$ g/10min、优选 $\geq 6.0$ 至 $\leq 60$ g/10min、更优选 $\geq 8$ 至 $\leq 55$ g/10min的MFI且具有根据ISO 1183测量的 $\geq 910$ 至 $\leq 940$ kg/m<sup>3</sup>、更优选 $\geq 920$ 至 $\leq 930$ kg/m<sup>3</sup>的密度的LLDPE。

[0071] 最优选地,可膨胀珠包含聚乙烯,其中聚乙烯选自具有根据ISO 1133在190℃和2.16kg下测量的 $\geq 5$ 至 $\leq 70$ g/10min的MFI且具有根据ISO 1183测量的 $\geq 910$ 至 $\leq 940$ kg/m<sup>3</sup>的密度的LLDPE。

[0072] 可膨胀珠可包含:

[0073] a) 由LLDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和

[0074] b) 封装发泡剂的热塑性微球。

[0075] 可膨胀珠可包含:

[0076] a) 由LLDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和

[0077] b) 封装发泡剂的热塑性微球;

[0078] 其中LLDPE的量为基于聚烯烃的总量计 $\geq 0.5$ 至 $\leq 25$ 重量%。

[0079] 可膨胀珠可包含:

[0080] a) 由LLDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和

[0081] b) 封装发泡剂的热塑性微球;

[0082] 其中LLDPE的量为基于聚烯烃的总量计 $\geq 0.5$ 至 $\leq 25$ 重量%,并且其中LLDPE的MFI根据ISO 1133在190℃和2.16kg下测量为 $\geq 5$ 至 $\leq 70$ g/10min,且LLDPE的密度根据ISO 1183测量为 $\geq 910$ 至 $\leq 940$ kg/m<sup>3</sup>。

[0083] 优选可膨胀珠包含:

[0084] a) 由LLDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和

[0085] b) 封装发泡剂的热塑性微球,其中

[0086] 可膨胀珠包含基于聚烯烃的总量计 $\geq 60$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚丙烯,和 $\geq 2$ 重量%至 $\leq 40$ 重量%、更优选 $\geq 2$ 重量%至 $\leq 25$ 重量%的LLDPE。

[0087] 优选地,可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $>75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的由LLDPE和PP组成的聚烯烃混合物,其中聚烯烃混合物和热塑性微球的量为100重量%。

[0088] 优选地,可膨胀珠包含:

- [0089] a) 由LLDPE和无规PP组成的聚烯烃混合物,和
- [0090] b) 封装发泡剂的热塑性微球。
- [0091] 高密度聚乙烯(HDPE)
- [0092] 可膨胀珠可包含HDPE。HDPE的MFI可为 $\geq 0.1$ 至 $\leq 100$ g/10min。优选地,MFI为 $\geq 0.6$ 至 $\leq 80$ g/10min,更优选 $\geq 5$ 且 $\leq 80$ g/10min,更优选 $\geq 10$ 至 $\leq 70$ g/10min,更优选 $\geq 10$ 至 $\leq 60$ g/10min。
- [0093] MFI根据ISO 1133-1:2011在190℃和2.16kg下测量。
- [0094] 高密度聚乙烯的密度可为 $\geq 940$ 且 $\leq 960$ kg/m<sup>3</sup>,更优选 $\geq 945$ 至 $\leq 955$ kg/m<sup>3</sup>。
- [0095] 密度是根据ISO 1183-1:2012测量的。
- [0096] HDPE可为单峰HDPE或多峰HDPE、例如双峰HDPE或三峰HDPE。优选地,HDPE为双峰HDPE。
- [0097] HDPE的生产方法概述于Andrew Peacock的“Handbook of Polyethylene”(2000; Dekker; ISBN 0824795466)的第43-66页中。用于生产聚乙烯的合适的催化剂包括齐格勒纳塔催化剂、铬基催化剂和单位点茂金属催化剂。
- [0098] 单峰聚乙烯可例如通过在二氧化硅负载的含铬催化剂和/或烷基硼化合物的存在下,在淤浆中使乙烯和任选的至少一种烯烃共聚单体聚合来获得。合适的共聚单体包括例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和/或1-辛烯。
- [0099] 单峰聚乙烯可例如通过在气相聚合或淤浆聚合法中使乙烯和任选的至少一种烯烃共聚单体聚合来获得。
- [0100] 双峰高密度聚乙烯(HDPE)的生产方法概述于“PE 100Pipe systems”(Bromstrup编;第二版,ISBN 3-8027-2728-2)的第16-20页。经由低压淤浆法生产双峰高密度聚乙烯(HDPE)由Alt等人描述于“Bimodal polyethylene-Interplay of catalyst and process”(Macromol.Symp.2001,163,135-143)中。聚乙烯的特性尤其通过催化剂体系以及催化剂、共聚单体和氢气的浓度来决定。经由低压淤浆法生产双峰高密度聚乙烯(HDPE)还可经由三阶段方法来进行。二阶段级联方法的概念由Alt等人在“Bimodal polyethylene-Interplay of catalyst and process”(Macromol.Symp.2001,163)的第137-138页阐明。
- [0101] 可膨胀珠可包含:
- [0102] a) 由HDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和
- [0103] b) 封装发泡剂的热塑性微球。
- [0104] 可膨胀珠可包含:
- [0105] a) 由HDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和
- [0106] b) 封装发泡剂的热塑性微球;
- [0107] 其中HDPE的量为基于聚烯烃的总量计 $\geq 0.5$ 至 $\leq 25$ 重量%。
- [0108] 可膨胀珠可包含:
- [0109] a) 由HDPE和PP组成的聚烯烃混合物,和
- [0110] b) 封装发泡剂的热塑性微球;
- [0111] 其中HDPE的量为基于聚烯烃的总量计 $\geq 0.5$ 至 $\leq 25$ 重量%,并且其中HDPE的MFI根据ISO 1133在190℃和2.16kg下测量为 $\geq 5$ 至 $\leq 70$ g/10min,且HDPE的密度根据ISO 1183测量为 $\geq 940$ 至 $\leq 960$ kg/m<sup>3</sup>。

[0112] 优选可膨胀珠包含：

[0113] a) 由HDPE和PP组成的聚烯烃混合物，和

[0114] b) 封装发泡剂的热塑性微球，其中

[0115] 可膨胀珠包含基于聚烯烃的总量计 $\geq 60$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚丙烯，和 $\geq 2$ 重量%至 $\leq 40$ 重量%、更优选 $\geq 2$ 重量%至 $\leq 25$ 重量%的HDPE。

[0116] 可膨胀珠可包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $> 75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的由HDPE和PP组成的聚烯烃混合物，其中聚烯烃混合物和热塑性微球的量为100重量%。

[0117] 可膨胀珠可包含：

[0118] a) 由HDPE和无规PP组成的聚烯烃混合物，和

[0119] b) 封装发泡剂的热塑性微球。

[0120] PP-UMS

[0121] PP-UMS指的是基于聚丙烯的超熔体强度树脂，具有至少10cN、优选至少20cN、优选至少30cN、优选至少40cN、优选至少50cN、优选至少60cN、最优选至少65cN的熔体强度。

[0122] 熔体强度被定义为例如在**Rheotens®**测量期间熔线在断裂前可被拉制的最大(拉伸)力(单位为cN)。**Rheotens®**测量在200°C的温度下进行。使用长20mm、宽2mm的毛细管。起始速度 $v_0$ 被设定为9.8mm/s。加速度为6mm/s<sup>2</sup>。

[0123] PP-UMS可具有根据ISO 1133-1:2011在230°C和2.16kg的负载下测量的1.5至3.5g/10min、优选2.0至3.0g/10min、甚至更优选2.2至2.8g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0124] DMS测量利用ARES G2流变仪进行，在200°C以0.01rad/s至100rad/s的频率、5%的线性粘弹性应变，使用根据ISO 1872-2:2007产生的厚0.5mm的板材测量。

[0125] a) 零剪切粘度

[0126] PP-UMS可具有如通过DMS测定的 $\geq 7000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、更优选 $\geq 10000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、更优选 $\geq 15000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、更优选 $\geq 20000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、甚至更优选 $\geq 23000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的零剪切粘度，其中粘度数据使用Cross模型拟合。

[0127] b) 粘度比(VR)

[0128] VR为给定频率的复数粘度 $\eta$ 除以0.01rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.01}$ )，其中复数粘度经由如上文所描述的DMS测定。

[0129] PP-UMS可具有 $\leq 0.03$ 、更优选 $\leq 0.025$ 的粘度比VR100，VR100被定义为100rad/s频率的复数粘度( $\eta_{100}$ )除以0.01rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.01}$ )之比。

[0130] PP-UMS可具有 $\leq 0.08$ 、更优选 $\leq 0.07$ 的粘度比VR10，VR10被定义为10rad/s频率的复数粘度( $\eta_{10}$ )除以0.01rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.01}$ )之比。

[0131] PP-UMS可具有 $\leq 0.22$ 、更优选 $\leq 0.20$ 的粘度比VR1，VR1被定义为1rad/s频率的复数粘度( $\eta_1$ )除以0.01rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.01}$ )之比。

[0132] PP-UMS可具有 $\leq 0.50$ 、更优选 $\leq 0.46$ 的粘度比VR0.1，VR0.1被定义为0.1rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.1}$ )除以0.01rad/s频率的复数粘度( $\eta_{0.01}$ )之比。

[0133] PP-UMS等级是市售可得的。一个实例是SABIC的PP-UMS HEX17112。

[0134] 封装发泡剂的热塑性微球

[0135] 术语“热塑性微球”应被理解为已封装了发泡剂的聚合物颗粒。

[0136] 热塑性微球是本领域已知的,并且例如详细描述于EP1981630A1、US 3615972、US 3945956、EP 486080、US 5536756、US 6235800、US 6235394、US 6509384、EP 1054034、EP 1288272和EP1408097以及WO 2004/072160中。热塑性微球是市售可得的,例如从AkzoNobel以商品名Expancel购得。

[0137] 在这类微球中,封装的发泡剂通常是具有不高于热塑性聚合物壳软化温度的沸腾温度的液体。在加热后发泡剂将汽化,从而引起内压升高,因此使微球膨胀,一般为其直径的约2至约5倍。当温度达到高于聚合物微球壳的玻璃化转变温度( $T_g$ )时,且当内压足够高以克服壳的模量时,膨胀发生。

[0138] 微球可具有球形。微球可为对发泡剂不渗透的。发泡剂可以5至95体积%的量存在。

[0139] 膨胀前微球的直径可为 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 至 $\leq 0.5$ 厘米。优选地,膨胀前直径为 $\geq 0.5\mu\text{m}$ 至 $\leq 50\mu\text{m}$ 。更优选地,膨胀前直径为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 40\mu\text{m}$ 。甚至更优选地,膨胀前直径为 $\geq 5$ 至约 $\leq 40\mu\text{m}$ 。

[0140] 可热膨胀的微球可使用自由基聚合、通过悬浮聚合来合成。一般而言,在发泡剂存的存在下烯属不饱和单体聚合。可采用各种单体来制备包含其均聚物或共聚物的微球。

[0141] 典型的实例是烯基芳族单体,诸如苯乙烯,甲基苯乙烯和乙基苯乙烯,氯甲基苯乙烯和其他乙烯基化合物,诸如乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯,乙烯醚,偏二氯乙烯;芳基丁基醚,芳基缩水甘油基醚;不饱和羧基酸,诸如(甲基)丙烯酸或马来酸;烷基(甲基)丙烯酰胺和类似物,以及它们的组合。

[0142] 其他实例是基于丙烯酸酯的单体,诸如甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,丙烯酸丙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丙酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸2-乙基己酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸叔丁酯,丙烯酸正辛酯,丙烯酸硬脂酯,丙烯酸2-羟乙酯,聚乙二醇丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯,丙烯酸缩水甘油酯,丙烯酸二甲氨基乙酯,丙烯酸二乙氨基乙酯,和类似物,偏二氯乙烯,丁二烯。

[0143] 可聚合单体的其他实例可包括不饱和腈单体,诸如丙烯腈、甲基丙烯腈和类似物;(甲基)丙烯酸烷基酯。可添加交联剂。

[0144] 所有上文提及的单体可独立使用,或可组合使用它们的两种或更多种。

[0145] 微球可包含各种发泡剂。它们可为形成挥发性流体的试剂,诸如脂族烃,包括乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷、庚烷、辛烷、异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)和石油醚;四烷基硅烷,诸如四甲基硅烷、三甲基乙基硅烷、三甲基异丙基硅烷和三甲基正丙基硅烷,以及它们的混合物。在这些之中期望的是异丁烷,石油醚,和它们的混合物。这些发泡剂可独立使用,或可组合使用它们的两种或更多种。

[0146] 本发明还涉及这类热塑性微球用于制造可膨胀珠的用途。

[0147] 可膨胀珠的性质

[0148] 可膨胀珠可为球形、棒状、蠕虫状、不规则或任何其他形状。优选地,珠具有球形。

[0149] 对于所有形状,珠的长径比( $D_1/D_2$ )可为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.40$ ,优选 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.30$ ,优选 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.20$ ,优选 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.18$ 。

[0150]  $D_1$ 和 $D_2$ 需要被理解为珠的平均直径。从珠的代表性样品中测量至少50个珠的最小

和最大直径,并且所得平均值为 $D_1$ 和 $D_2$ 。在非球形颗粒的情况下, $D_2$ 涉及珠的最小直径且 $D_1$ 涉及最大直径。直径可用通常已知的方法测量,诸如像ISO 13322-1 (2014)和ISO 13322-2 (2006)中所描述的。长径比需要被理解为珠的最大直径 $D_1$ 与最小直径 $D_2$ 之比。

[0151] 优选可膨胀珠具有 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5$ mm的直径 $D_2$ ,优选可膨胀珠具有 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.0$ mm、优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 2.0$ mm、优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.8$ mm、优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.5$ mm、优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.20$ mm的直径 $D_2$ 。

[0152] 珠的直径和长径比对于起泡性质和应用而言是重要的。小的直径和长径比确保了例如在蒸汽箱模塑中模具的致密填充,这产生了珠被密集填充且珠泡沫塑料界面被有效结合的制品。优异的珠间结合对于制品的机械性质是重要的,因为在珠间结合处通常形成并产生断裂。

[0153] 珠的小直径和长径比对于具有5-20mm制品截面厚度的薄壁制品而言特别重要,以便获得制品的光滑表面。

[0154] 更明确而言,本发明涉及一种包含以下的可膨胀珠:

[0155] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0156] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0157] 其中珠直径的长径比被定义为最大直径 $D_1$ 与最小直径 $D_2$ 的商,为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.40$ ,更优选 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.20$ ,且其中珠的最小直径 $D_2$ 为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5$ mm。

[0158] 优选可膨胀珠包含:

[0159] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0160] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0161] 其中珠直径的长径比被定义为最大直径 $D_1$ 与最小直径 $D_2$ 的商,为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.40$ ,且其中珠的最小直径 $D_2$ 为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.0$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 2.0$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.8$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.5$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.20$ mm。

[0162] 优选可膨胀珠包含:

[0163] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0164] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0165] 其中珠直径的长径比被定义为最大直径 $D_1$ 与最小直径 $D_2$ 的商,为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.20$ ,且其中珠的最小直径 $D_2$ 为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.0$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 2.0$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.8$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.5$ mm,优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 1.20$ mm。

[0166] 优选可膨胀珠包含:

[0167] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0168] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0169] 其中珠直径的长径比被定义为最大直径 $D_1$ 与最小直径 $D_2$ 的商,为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.40$ ,且其中珠的最小直径 $D_2$ 为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5$ mm;并且其中可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $>75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚烯烃,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%。

[0170] 更优选可膨胀珠包含:

[0171] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0172] b) 封装发泡剂的热塑性微球,

[0173] 其中珠直径的长径比被定义为最大直径D1与最小直径D2的商,为 $\geq 1.0$ 至 $\leq 1.20$ ,且其中珠的最小直径D2为 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5\text{mm}$ ;并且其中可膨胀珠包含 $\geq 70$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、优选 $>75$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 80$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%、更优选 $\geq 85$ 重量%至 $\leq 98$ 重量%的聚烯烃,其中聚烯烃和热塑性微球的总量为100重量%。

[0174] 此外,珠的直径D1和/或D2的标准差(StD)可尽可能小,因为其确保了模具的均匀和致密填充并产生制品的光滑表面。优选直径D1和/或D2的标准差为0.08至0.50mm,更优选0.1至0.40mm,甚至更优选0.1至0.30mm,甚至更优选0.1至0.25mm。

[0175] 此外,可膨胀珠可具有 $\geq 430$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 440$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 440$ 至 $\leq 560\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。堆积密度根据ISO 60(1977)来测量。

[0176] 根据本发明的珠的优点是其贮存稳定性。这意味着珠可在一定存储时段后膨胀,从而达到相比于制备珠后直接膨胀过程相同的堆积密度,前提是使用相同的膨胀珠条件。

[0177] 因此,珠在一定时间段内稳定且不损失其膨胀能力。作为结果,没必要例如将珠在压力下存储于容器中。因此,所得可膨胀珠可如制备的那样存储或运输。例如,当在大气压下存储后用蒸汽预起泡珠时,可获得具有充分膨胀和低密度的起泡珠。

[0178] 珠可具有至少6个月、优选至少1.0年、更优选至少1.5年、更优选至少2.0年的贮存稳定性。

[0179] 可膨胀珠可具有 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5\text{mm}$ 、优选 $\geq 0.8$ 至 $\leq 2.0\text{mm}$ 的直径,和 $\geq 430$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 440$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 440$ 至 $\leq 560\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度,和至少6个月、优选至少1.0年、更优选至少1.5年、更优选至少2.0年的贮存稳定性。

[0180] 优选地,可膨胀珠具有 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5\text{mm}$ 的直径,和 $\geq 430$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度,和至少6个月的贮存稳定性。

[0181] 当珠被加热至足够高以允许塑料流动并使发泡剂的至少一部分汽化或挥发的温度时,珠将膨胀。在珠冷却时,聚烯烃将不再流动和膨胀并且保持其增大的尺寸。这种体积增大在冷却后被保持,并且可导致密度从约 $600\text{kg}/\text{m}^3$ 降至约 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 。这种独特的可膨胀性质极大地降低了珠的密度,并且使它们对于许多应用而言是优异的。

[0182] 可膨胀珠在其膨胀后可具有 $\geq 20$ 至 $\leq 350\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 200\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 150\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 100\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。堆积密度根据ISO 60(1977)来测量。

[0183] 珠的膨胀比ER被定义为在其膨胀之前和之后堆积密度之比(ER=膨胀前堆积密度/膨胀后堆积密度)。

[0184] 珠的膨胀比ER为 $\geq 1.4$ 至 $\leq 45$ ,优选 $\geq 2.0$ 至 $\leq 45$ ,优选 $\geq 3.0$ 至 $\leq 45$ ,优选 $\geq 5.0$ 至 $\leq 45$ ,优选 $\geq 5.0$ 至 $\leq 15$ ,更优选 $\geq 5.0$ 至 $\leq 12$ 。

[0185] 优选地,可膨胀珠具有 $\geq 0.5$ 至 $\leq 2.5\text{mm}$ 的直径,和 $\geq 430$ 至 $\leq 600\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度,至少6个月的贮存稳定性,和在其膨胀后 $\geq 20$ 至 $\leq 350\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 200\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 150\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $\geq 20$ 至 $\leq 100\text{kg}/\text{m}^3$ 的堆积密度。

[0186] 生产可膨胀珠的方法

[0187] 本发明还涉及一种生产可膨胀珠的方法。

[0188] 可在一个或多个输入开口处将一种或多种聚烯烃进料至挤出机中,聚烯烃在挤出机处被熔融和混合。可在不同的输入开口处将一种或多种聚烯烃作为共混物、干混物或作为单组分进料至挤出机。在挤出机上输入开口下游且排出开口前的点处,可经由输入开口

将热塑性微球进料至挤出机。添加热塑性微球的输入开口优选在从输入开口至排出开口的路线的约2/3处。输入开口可将微球引入至熔体以形成一种或多种聚烯烃和热塑性微球的混合物。

[0189] 混合组分的方法不特别受限。可使用任何混合或捏合设备。优选在单螺杆挤出机、双螺杆挤出机或多螺杆挤出机中混合组分。

[0190] 在混合步骤中,可添加一种或多种添加剂和/或一种或多种成核剂。优选地,在一个或多个输入开口处将一种或多种聚烯烃进料至挤出机中之后,添加一种或多种添加剂和/或一种或多种成核剂。可在一个或多个输入开口处进料一种或多种添加剂和/或一种或多种成核剂以被并入聚烯烃混合物。优选地,在将微球进料至挤出机之前将添加剂进料至挤出机。一种或多种添加剂和/或一种或多种成核剂可包括下文提及的一者。这些的每一者可视为起泡产品中所需的要求最终性质而或多或少地利用。

[0191] 在混合后,可迫使熔融的混合物经过水下制粒口模以与移动的水或任何其他合适的流体接触,流体使熔体冷却并阻止混合物的膨胀。水是优选的流体。水可任选地被加压。其他合适的流体可包括与一种或多种聚烯烃不反应和不混溶的流体,例如氮气、氦气、醇、多元醇或甘醇。作为从口模出来且被液体、优选水冷却的混合物,可在接触口模面的切割室中用旋转切割刀片将混合物切成珠。移动的水可将粒料运送至干燥区域,在该处可将珠从水中移出并干燥。

[0192] 混合物经过的口模的开口界定所得珠的一般形状。口模开口可具有任何形状,包括矩形、正方形、圆形、椭圆形或甚至不对称的形状以产生珠。口模可具有多个开口以使得可膨胀珠作为珠排出口模。

[0193] 典型的装置示于图1中。

[0194] 根据本发明,生产可膨胀珠的方法包括以下步骤:

[0195] (a) 将一种或多种聚烯烃进料至熔融混合设备中,其中聚烯烃选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物;

[0196] (b) 加热所述一种或多种聚烯烃以熔融;

[0197] (c) 将微球引入所述熔融混合设备以在熔融混合设备内形成与一种或多种聚烯烃的混合物;

[0198] (d) 将所述混合物供应至加热的口模,该口模包括多个孔,在所述口模的面上该孔组合成纵槽(pod);

[0199] (e) 使所述混合物经过所述孔挤出至水下制粒机中,制粒机可任选地利用加压流体系统;

[0200] (f) 切割所述混合物以形成珠;

[0201] (g) 从水中移出所述珠;并且

[0202] (h) 干燥所述珠。

[0203] 图1简述

[0204] 图1是生产可膨胀珠的方法的一步挤出装置的方案。装置包括以下元件:

[0205] 1-聚合物入口

[0206] 2-含有发泡剂的热塑性微球的入口

[0207] 3-挤出机

[0208] 4-熔体泵

[0209] 5-聚合物分流器

[0210] 6-模板

[0211] 7-切割室

[0212] 8-切割机马达

[0213] 9-水槽

[0214] 10-水泵

[0215] 11-粒料干燥器

[0216] 12-收集仓

[0217] 添加剂

[0218] 根据本发明的树脂组合物中的聚合物以及树脂组合物可含有添加剂,例如成核剂和澄清剂,稳定剂,脱离剂,填充剂,塑化剂,抗氧化剂,润滑剂,抗静电剂,抗刮擦剂,导热改性剂,高效填充剂,颜料和/或着色剂,冲击改性剂,发泡剂,除酸剂,循环添加剂,偶联剂,抗微生物剂,防雾添加剂,助滑添加剂,防粘连添加剂,阻燃剂,粘土和聚合物加工助剂。这些添加剂是本领域众所周知的。技术人员将选择添加剂的类型和量以使得它们不会不利影响组合物的目的性质。

[0219] 成核剂

[0220] 成核剂提供多个成核位点,位点的每一者可在泡沫膨胀期间引发泡孔的形成。成核剂控制热塑性泡沫塑料中的泡孔形态(即,泡孔数、泡孔尺寸和其分布)。

[0221] 成核剂的实例是滑石,硅酸镁,炭黑,石墨,二氧化钛,碳酸钙,氢氧化钙,硬脂酸钙,硬脂酸锌,硬脂酸铝,偶氮二甲酰胺和碳酸氢钠。诸如尼龙和PPO的聚合材料也可用作成核剂。所有成核剂具有大约一微米或更小的粒度。

[0222] 优选地,可膨胀珠包含成核剂。优选的成核剂是碳酸钙。

[0223] 可膨胀珠的膨胀和模塑方法

[0224] 可膨胀珠可在两步方法、即预膨胀和模塑中转化成所需制品。每个珠构成包含热塑性聚合物基质和分散在基质内封装发泡剂的热塑性微球的可起泡聚合物组合物。

[0225] 珠预膨胀法可用于使本发明的聚合物珠预膨胀。预膨胀法可被概述为借助于发泡剂将珠转换成具有更大体积和更低密度的多孔状结构的球。

[0226] 这类预膨胀法包括例如蒸汽预膨胀、红外炉和热风炉膨胀。

[0227] 很常见的是蒸汽预膨胀法,可为分批法或连续法。蒸汽预膨胀法是本领域众所周知的。技术人员将基于下游模塑操作和起泡珠的预期应用选择方法和方法条件。在预膨胀期间必需搅拌膨胀中的珠以阻止珠团聚。因此,预膨胀容器通常装配有位于中心的旋转搅拌器和附接在容器内的固定式破碎机刀片。此外,需要使用高压蒸汽以达到软化珠的温度,意味着温度升高接近聚合物的熔点。将湿的预膨胀珠排至流化床中,在该处热风使湿珠干燥,之后将珠传送至料仓以模塑操作。

[0228] 蒸汽箱模塑法通常被用于将预膨胀的珠模塑成所需制品。用于可膨胀聚苯乙烯(EPS)和膨胀PP珠的蒸汽箱模塑法也是本领域众所周知的。

[0229] 简言之,通过使用蒸汽熔合珠,将珠加工为制品。将颗粒进料至模具中,压缩并随后用蒸汽灌注。因此,珠的表面区域变热并相互熔合。熔合的制品在模具中冷却并随后从模



具中移除。

[0230] 不同于EPS,现有市售可得的膨胀PP珠不含任何发泡剂,并且必须在模塑过程中用机械方式补偿。本发明的可膨胀珠可克服该问题,因为这些珠将含有残余的发泡剂以通过在模具中进一步膨胀来辅助珠的烧结。通过例如无蒸汽的其他熔合方法模塑珠也是合适的。

[0231] 可通过在压力下用预膨胀珠填充封闭的空腔并加热至高于软化点的温度来制成制品的所需形状。作为此举的结果,发生珠的进一步膨胀,从而填满自由体积,沿结合界面熔合珠。在冷却时段(压力降低)后,模塑制品尺寸稳定并且从模具中脱离。

[0232] 制品

[0233] 本发明进一步涉及这类可膨胀珠的用途,用于生产膨胀珠或制品、优选模塑制品,优选用于以下者:

[0234] i) 汽车部件,优选保险杠,转向柱垫,遮阳板,扶手,头枕,座位,轮罩衬里,侧面碰撞防护物和电池盖,和/或

[0235] ii) 包装材料,优选垫料托盘、运输容器、医药和食品容器,其要求温度控制、无菌和运输期间破坏防护、热和声音管理,和/或

[0236] iii) 家具和安全娱乐应用。

[0237] 本发明还可涉及这类可膨胀珠用于通过蒸汽箱模塑生产制品的用途。优选地,珠在模具中通过进一步膨胀而烧结。优选地,在模塑过程中不需要补偿珠。

[0238] 此外,本发明涉及一种通过模塑可膨胀珠来制作制品的方法,制品优选模塑制品,优选通过熔合珠制成的模塑制品,更优选蒸汽箱模塑制品,更优选汽车部件和/或家具和/或安全和娱乐应用。

[0239] 此外,本发明涉及一种通过模塑可膨胀珠来制作制品的方法,制品优选模塑制品,优选通过熔合珠制成的模塑制品,更优选蒸汽箱模塑制品,更优选汽车部件和/或家具和/或安全和娱乐应用,其中可膨胀珠包含:

[0240] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0241] b) 封装发泡剂的热塑性微球。

[0242] 优选地,在所述方法中产生了保险杠,转向柱垫,遮阳板,扶手,头枕,座位,轮罩衬里,侧面碰撞防护物和电池盖,和/或包装材料,优选垫料托盘、运输容器、医药和食品容器,其要求温度控制、无菌和运输期间破坏防护、热和声音管理。

[0243] 此外,本发明涉及一种通过例如蒸汽箱模塑来制作制品的方法,其中优选通过在压力下用预膨胀珠填充封闭的空腔并加热至高于软化点的温度,借此珠沿结合界面熔合来制成制品的所需形状。

[0244] 此外,本发明涉及一种包含根据本发明或可通过根据本发明的方法获得的可膨胀珠的制品,优选模塑制品,更优选通过珠熔合制成的模塑制品,更优选蒸汽箱模塑制品。

[0245] 本发明还涉及一种由根据本发明的可膨胀珠制成的或者由通过或可通过根据本发明的方法获得的可膨胀珠制成的制品,优选模塑制品,优选蒸汽箱模塑制品。

[0246] 本发明还涉及一种由可膨胀珠制成的制品,优选模塑制品,优选通过珠熔合制成的模塑制品,优选蒸汽箱模塑制品,其中可膨胀珠包含:

[0247] a) 选自聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和它们的混合物的聚烯烃,和

[0248] b) 封装发泡剂的热塑性微球。

[0249] 优选制品是由根据本发明的可膨胀珠制成的或者由通过或可通过根据本发明的方法获得的可膨胀珠制成的用于汽车应用的部件, 诸如保险杠, 转向柱垫, 遮阳板, 扶手, 头枕, 座位, 轮罩衬里, 侧面碰撞防护物和电池盖, 和/或包装材料, 诸如垫料托盘、运输容器、医药和食品容器, 其要求温度控制、无菌和运输期间破坏防护、热和声音管理。

[0250] 由本发明的可膨胀聚合物珠制成的起泡珠和起泡制品可具有10至400千克/立方米( $\text{kg}/\text{m}^3$ )、优选 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 或更低、仍更优选 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 或更低的密度。

[0251] 通常, 由本发明的可膨胀聚合物珠制成的起泡珠和起泡制品具有 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高、优选 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高、优选 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 或更高的密度以便确保处理期间的机械完整性。最优选地, 密度为30至 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 。期望较低密度的起泡珠和起泡制品以降低制造和运输成本以及便于处理。泡沫密度根据ISO 845-95的方法测定。

[0252] 由本发明的可膨胀珠制成的起泡珠或起泡制品的开孔含量可为30%或更低, 优选10%或更低, 更优选5%或更低, 甚至更优选2%或更低。开孔含量可为1%或更低, 或甚至0%。开孔含量根据ASTM D6226-05的方法测定。

[0253] 现将通过以下非限制性实施例来说明本发明。

## 实施例

[0254] 材料

[0255] 使用表1中提及的材料。

[0256] 表1: 所用材料

| 材料        | 等级名                                  | MFI (g/10min)<br>测量方法                    | 密度(kg/m <sup>3</sup> )<br>测量方法 |
|-----------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| PP        | SABIC,<br>PP 621P                    | 8.0<br>ISO 1133-1:2011<br>在 230℃、2.16 kg | 905<br>ISO 1183-1:2012         |
| [0257] PP | SABIC,<br>QR6711K                    | 45<br>ASTM D1238<br>在 230℃、2.16 kg       | 905<br>ASTM D792               |
| LLDPE     | SABIC,<br>M500026                    | 50<br>ASTM D1238<br>在 190℃、2.16 kg       | 926<br>ASTM D1505              |
| 微球        | Akzo Nobel<br>Expancel<br>980 DU 120 |  |                                |

[0258] 测量方法

[0259] 珠直径根据ISO 13322-1 (2014)由显微照片直接测量。将珠附接于标准载玻片并且用Olympus 510数字光学显微镜观察。以反射光模式记录至少50个珠的图像。使用图像分析软件Image J测量珠的D1和D2直径。

[0260] 使用一或二升圆筒,并且将珠收集入圆筒达到全容量,来测量原始珠的堆积密度。整平圆筒表面并且称取珠的重量。

[0261] 还使用一或二升圆筒,并且将膨胀的珠收集入圆筒达到全容量,来测量膨胀珠的堆积密度。整平圆筒表面并且称取膨胀珠的重量(这些珠应不含团聚物或团块)。

[0262] 制备珠

[0263] 使用Berstorff的双螺杆挤出机和Nordson BKG的水下制粒系统制备可膨胀珠。应用表2的条件。

[0264] 表2:方法参数

| 参数                      |         | 值         |
|-------------------------|---------|-----------|
| 模板                      | 孔数量     | 152       |
|                         | 孔直径(mm) | 0.65      |
| 切割机轴                    | 刀片数量    | 12-22     |
|                         | 倾斜度     | 直角        |
| 进料通量(kg/hr)             |         | 190-250   |
| 模板温度(°C)                |         | 145-260   |
| 模板熔融压力(巴)               |         | 135-225   |
| 熔融温度(°C)                |         | 169-212   |
| 工艺用水温度(°C)              |         | 31-45     |
| 水流量(m <sup>3</sup> /hr) |         | 15-31     |
| 挤出机速度(rpm)              |         | 100-120   |
| 制粒机速度(rpm)              |         | 3500-3800 |

[0265]

[0266] 珠的膨胀

[0267] 使用热风炉生成下表中报告的膨胀数据。将炉预热至180°C,并且将已知量的珠置于炉中的敞口铝盘中。在规定的时间内从炉中取出样品,并且使用固定体积的容器测量珠的堆积密度。

[0268] 表3a:制备具有不同比率的PP QR6711K和Expancel的珠对于珠膨胀使用了180°C的温度。

|   | 珠组成(重量%) |          |                   | UWP 的水压(巴) | 珠直径范围(mm) | 珠堆积密度(kg/m <sup>3</sup> ) | 膨胀珠的堆积密度(kg/m <sup>3</sup> ) |
|---|----------|----------|-------------------|------------|-----------|---------------------------|------------------------------|
|   | PP6711   | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |            |           |                           |                              |
| 1 | 100      | 0        | 0                 | 2          | 1.1-1.4   | 560                       | N/A                          |
| 2 | 100      | 0        | 0                 | 10         | 1.1-1.5   | 560                       | N/A                          |
| 3 | 97.5     | 2.5      | 0                 | 2          | 1.0-1.3   | 531                       | 325                          |
| 4 | 95       | 5        | 0                 | 3.8        | 0.9-1.5   | 490                       | 160                          |
| 5 | 92.5     | 7.5      | 0                 | 3.8        | 1.1-1.5   | 475                       | 93                           |
| 6 | 90       | 10       | 0                 | 3.8        | 1.2-1.7   | 440                       | 80                           |
| 7 | 89.55    | 10       | 0.45              | 3.8        | 1.1-1.4   | 450                       | 82                           |
| 8 | 80       | 20       | 0                 | 10         | 1.2-1.7   | 535                       | 57                           |

[0269]

[0270] UWP:水下制粒机

[0271] 表3b:制备具有不同比率的PP QR6711K和Expancel的珠

|   | 珠组成(重量%) |          |                   | D1<br>(mm) | StD. D1<br>(mm) | D2<br>(mm) | StD. D2<br>(mm) | 长径比  |
|---|----------|----------|-------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------|
|   | PP6711   | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |            |                 |            |                 |      |
| 1 | 100      | 0        | 0                 | 1.25       | 0.15            | 1.11       | 0.13            | 1.12 |
| 2 | 100      | 0        | 0                 | 1.24       | 0.11            | 1.09       | 0.13            | 1.14 |
| 3 | 97.5     | 2.5      | 0                 | 1.31       | 0.16            | 1.15       | 0.16            | 1.14 |
| 4 | 95       | 5        | 0                 | 1.34       | 0.24            | 1.14       | 0.19            | 1.17 |
| 5 | 92.5     | 7.5      | 0                 | 1.33       | 0.16            | 1.13       | 0.18            | 1.18 |
| 6 | 90       | 10       | 0                 | 1.39       | 0.21            | 1.19       | 0.16            | 1.16 |
| 7 | 89.55    | 10       | 0.45              | 1.29       | 0.18            | 1.13       | 0.15            | 1.15 |
| 8 | 80       | 20       | 0                 | 1.25       | 0.15            | 1.11       | 0.13            | 1.12 |

[0273] D-直径,STD-标准差,长径比=D1/D2

[0274] 表4:制备具有PP QR6711K和Expancel的珠。用不同膨胀时间膨胀珠。对于珠膨胀使用了180℃的温度。

|    | 珠组成(重量%) |          |                   | 珠堆积密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 珠直径<br>范围<br>(mm) | 膨胀<br>时间<br>(min) | 膨胀珠的<br>堆积密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |
|----|----------|----------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
|    | PP       | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |                               |                   |                   |                                      |
| 8a | 80       | 20       | 0                 | 535                           | 1.2-1.7           | 5                 | 100                                  |
| 8  | 80       | 20       | 0                 | 535                           | 1.2-1.7           | 10                | 57                                   |
| 8b | 80       | 20       | 0                 | 535                           | 1.2-1.7           | 15                | 50                                   |

[0276] 水下制粒机10巴

[0277] 表5:制备具有PP QR6711K、LLDPE M500026和Expancel的珠

|   | 珠组成(重量%)             |          |                   | 珠堆积<br>密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 珠直径<br>范围<br>(mm) | 膨胀珠的堆<br>积密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |
|---|----------------------|----------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
|   | 80/20 PP/PE 共<br>混合物 | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |                                   |                   |                                      |
| 1 | 100                  | 0        | 0                 | 549                               | 1.0-1.6           | N/A                                  |
| 2 | 90                   | 10       | 0                 | 545                               | 1.1-1.6           | 175                                  |
| 3 | 80                   | 20       | 0                 | 509                               | 1.1-1.6           | 62                                   |

[0279] 膨胀温度180℃,水下制粒机的水压10巴

[0280] 表6a:制备具有PP 621P和Expancel的珠

|        | 珠组成(重量%) |          |                   | UWP 中<br>水压(巴) | 珠直径<br>范围<br>(mm) | 珠堆积<br>密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 膨胀珠的堆<br>积密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) |     |
|--------|----------|----------|-------------------|----------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----|
|        | PP621    | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |                |                   |                                   |                                      |     |
| [0281] | 1        | 100      | 0                 | 0              | 2                 | 1.0-1.3                           | 550                                  | N/A |
|        | 2        | 97.5     | 2.5               | 0              | 3.8               | 1.1-1.5                           | 500                                  | 350 |
|        | 3        | 95       | 5                 | 0              | 3.8               | 1.2-1.4                           | 470                                  | 187 |
|        | 4        | 90       | 10                | 0              | 3.8               | 1.2-1.6                           | 450                                  | 120 |

[0282] 膨胀温度180℃

[0283] 表6b:制备具有PP 621P和Expancel的珠

|        | 珠组成(重量%) |          |                   | D1<br>(mm) | StD. D1<br>(mm) | D2<br>(mm) | StD. D2<br>(mm) | 长径比  |      |
|--------|----------|----------|-------------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------|------|
|        | PP621    | Expancel | CaCO <sub>3</sub> |            |                 |            |                 |      |      |
| [0284] | 1        | 100      | 0                 | 0          | 1.33            | 0.16       | 1.13            | 0.15 | 1.17 |
|        | 2        | 97.5     | 2.5               | 0          | 1.35            | 0.16       | 1.14            | 0.13 | 1.18 |
|        | 3        | 95       | 5                 | 0          | 1.37            | 0.14       | 1.18            | 0.12 | 1.16 |
|        | 4        | 90       | 10                | 0          | 1.27            | 0.08       | 1.08            | 0.11 | 1.18 |

[0285] D-直径,STD-标准差,长径比=D1/D2

[0286] 通过在室温下存储产品不同时间间隔后珠的预膨胀(或模塑)来展现珠贮存期。预膨胀(或模塑)实验在与新鲜珠所用的相同条件下进行。这些结果示于表7中。

[0287] 表7:膨胀具有PP QR6711K和Expancel的珠

|        | 珠组成(重量%) |                   |                   | 珠的堆<br>积密度<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 膨胀/<br>模塑<br>温度 | 膨胀珠的堆积密度(kg/m <sup>3</sup> ) |                   |                   |                   |     |
|--------|----------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
|        | PP       | Expancel          | CaCO <sub>3</sub> |                                    |                 | 不同时间间隔后膨胀                    |                   |                   |                   |     |
|        |          |                   |                   |                                    |                 | 珠制备<br>后即刻                   | 1个<br>月           | 4个<br>月           | 6个<br>月           |     |
| [0288] | 1        | 95                | 5                 | 0                                  | 490             | 180℃                         | 160               | 160               | 160               | 160 |
|        | 2        | 89.55             | 10                | 0.45                               | 450             | 180℃                         | 82                | 80                | 80                | 80  |
|        | 3        | 90 <sup>(1)</sup> | 10                | 0                                  | 545             | 180℃                         | 175               | 175               | 175               |     |
|        | 4        | 80                | 20                | 0                                  | 535             | 180℃                         | 75 <sup>(2)</sup> | 75 <sup>(2)</sup> | 75 <sup>(2)</sup> |     |

[0289] (1) 90%的80/20PP QR6711K和LLDPE M500026的PP/PE共混物来代替纯PP, (2) 板密度。

[0290] (样品1=表3的样品4,样品2=表3的样品10,样品3=表5的样品2,样品4=表3的样品8)

[0291] 上方呈现的结果清楚地展现了使用PP和微球的组合物或PP和其他聚烯烃的共混物与微球的组合物制作可膨胀珠的方法的可行性。

[0292] 表7的结果显示珠是贮存稳定的。在该上下文中贮存稳定意味着珠可存储一定时间段而不损失其性质。具体而言,这意味着珠可被起泡至与在其生产后直接起泡相同的程度和结果,前提是使用相同的方法条件。

[0293] 可通过在其制备后直接膨胀和存储未膨胀珠至少6个月后膨胀来达到相同的低堆积密度。这意味着珠可以未膨胀状态存储和运输,之后膨胀。这是一个巨大的优势并且节省了运输成本。

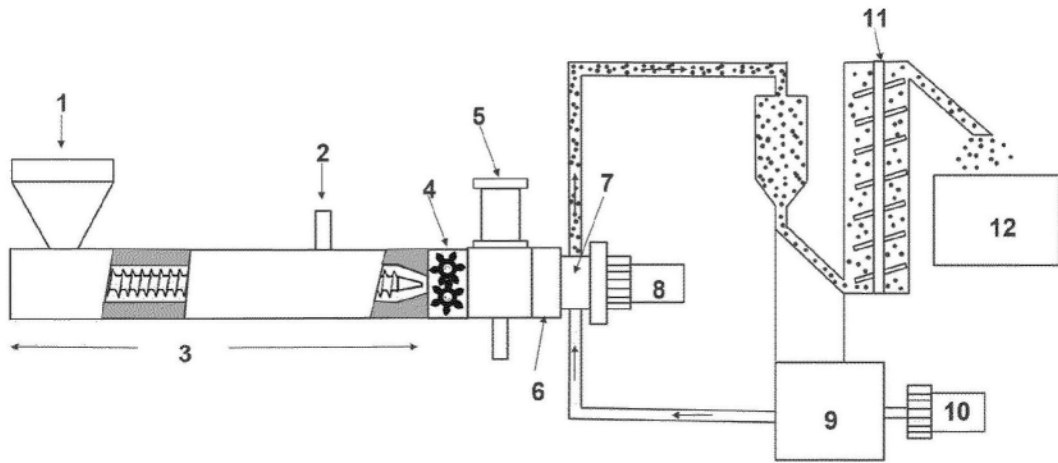


图1