

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29C 44/50

B29C 67/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94114808.4

[45]授权公告日 2000年6月7日

[11]授权公告号 CN 1053142C

[22]申请日 1994.8.1 [24]颁证日 2000.4.28

[21]申请号 94114808.4

[30]优先权

[32]1993.8.2 [33]DE [31]P4325879.4

[73]专利权人 迪普隆有限公司

地址 荷兰韦尔特

[72]发明人 H·A·G·沃肯

H·J·芒坦达姆

J·V·D·霍文 U·皮奥

[56]参考文献

EP0078108 1983.5.4

US4563483 1986.2.7

审查员 齐宏毅

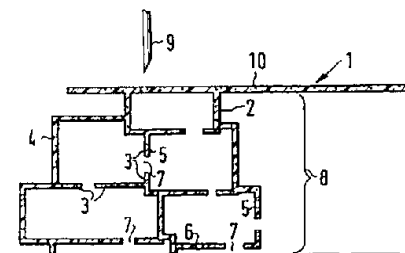
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 含热塑性塑料的模塑结构和它的制造方法及应用

[57]摘要

用挤压法制造的一种模塑结构 1, 例如膨化塑料膜、片材、型材或类似物质, 其中含有至少 10% 体积的开孔 2, 4, 这些孔为多面体形且彼此相邻。在比挤压有闭孔结构的热塑性模塑结构时更高的温度下挤压, 造成了孔的无变形的开口。孔壁 5, 6 的网膜 3 保持形状完整, 不管它们有开口 7 或是没有开口通道, 于是保持了孔骨架或空间基体的机械强度。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种含热塑性泡沫塑料的模塑结构,其中模塑结构(1)的一个表面是闭孔的,而其它表面至少一部分是开口的,以便使邻近表面的孔能接近液体,该泡沫塑料的内部含有至少 10% 体积的开口孔,孔(2,4)具有多面体形状以及有开口(7)的孔壁(5,6)完全没有机械变形,并且每个开孔(4)的至少两个壁(5,6)有开口(7),同时保持空间基体(8)的机械强度。

2. 权利要求 1 中的模塑结构,其中热塑性泡沫材料包括至少一种塑料,该塑料选自聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和卤代聚烯烃的聚烯烃;聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、苯乙烯/马来酸酐和耐冲击聚苯乙烯的苯乙烯聚合物;聚对苯二甲酸亚烷基酯的聚酯;乙烯/丙烯三元共聚物和聚氯乙烯;以及/或聚苯醚。

3. 权利要求 2 的模塑结构,其中泡沫塑料含有热塑性聚合物或热塑性聚合物的掺混物,或者热塑性与非热塑性聚合物的掺混物。

4. 权利要求 3 的模塑结构,其中泡沫塑料的原料是至少一种聚合物作为基体聚合物和一种发泡剂以及/或一种成核剂。

5. 权利要求 4 的模塑结构,其中基体聚合物含有最高达 95% 重量的聚苯乙烯,由最多 3% 重量的滑石粉、白垩、碳酸钠、碳酸氢钠和/或柠檬酸构成的成核剂,以及由最多 6% 重量的丁烷、丙烷或其混合物构成的发泡剂。

6. 权利要求 4 的模塑结构,其中预定量的基体聚合物被重量为同一量级的外加聚合物代替。

7. 权利要求 6 的模塑结构,其中外加聚合物的重量小于基体聚合物的重量。

8. 权利要求 7 的模塑结构,其中外加聚合物的用量为 0.2—9% 重量。

9. 权利要求 8 的模塑结构,其中外加聚合物的用量为 2—5% 重量。

10. 权利要求 5 或 8 的模塑结构,其中泡沫塑料含有作为原料的至多 95% 重量的聚苯乙烯、3% 重量的滑石粉、最长达 4% 重量的丁烷和最长达 3% 重量的聚丙烯共聚物。

11. 权利要求 6 中的模塑结构,其中基体聚合物是聚苯乙烯,外加聚合

物选自聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚氨酯。

12. 权利要求 6 的模塑结构,其中的泡沫塑料的原料是基体聚合物、成核剂、发泡剂、外加聚合物和作为添加剂的润湿剂。

13. 权利要求 12 的模塑结构,其中泡沫塑料含有作为原料的 87% 重量的聚苯乙烯颗粒,3% 重量的滑石粉,4% 重量的选自丁烷、丙烷和含氢氟代烷烃的发泡剂,3% 重量的选自聚丙烯、聚丙烯共聚物和聚乙烯的一种外加聚合物,以及 3% 重量的作为极性润湿剂的烷基磺酸盐。

14. 权利要求 12 的模塑结构,其中密度是从 0.020 到 0.350g/cm³。

15. 权利要求 13 或 14 中的模塑结构,其中泡沫塑料对极性和非极性液体的吸收率为泡沫密度的 1 到 30 倍。

16. 权利要求 1 中的模塑结构,其中的孔的最大尺寸 $\leq 1.0\text{mm}$ 。

17. 权利要求 16 中的模塑结构,其中的孔的最大尺寸 $\leq 0.4\text{mm}$ 。

18. 一种含热塑性泡沫塑料的模塑结构的制造方法,该模塑结构的一个表面是闭孔的,而其它表面至少一部分是开口的,以便使邻近表面的孔能接近液体,该泡沫塑料内部至少含 10% 体积开口孔,该孔具有多面体形状以及有开口的孔壁完全没有机械变形并且每个开孔的至少两个孔壁有开口,同时保持空间基体的机械强度,其中包括在第一步挤压中将含有至少一种基体聚合物和成核剂及任选的外加聚合物的聚合物混合物在最高达 300℃ 的温度下熔化,在第一步挤压结束时在最高达 350 巴的高压下向聚合物熔体中注入发泡剂,将发泡剂与熔体均匀混合,在第二步挤压中,将聚合物熔体于就要挤压以前冷却到 120℃—250℃ 的熔体温度范围,聚合物熔体中外加聚合物在与闭孔泡沫塑料挤压的相同熔体温度下挤压,聚合物熔体中无外加聚合物时此熔体温度比挤压闭孔泡沫塑料时的熔体温度高 10—20%,以及用刮、擦或打穿的机械方法,或是利用在流出挤压模具时冷却并同时拉伸,将挤出的模塑结构的至少一个表面部分地打开。

19. 权利要求 18 的方法,其中一定重量的基体聚合物被重量为同一量级的外加聚合物代替,外加聚合物在聚合物熔体中的润湿性基本上为零。

20. 权利要求 18 的方法,其中基体聚合物熔体通过熔化至少一种塑料得到,该塑料选自以下聚合物:聚乙烯、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和卤化聚烯烃的聚烯烃;聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物、苯乙烯/马来酸酐和耐冲击聚苯乙烯的苯乙烯聚合物;聚对苯二甲酸亚烷基酯的聚酯;乙烯/丙烯三元共聚物

和聚氯乙烯;以及/或聚苯醚。

21. 权利要求 18 的方法,其中使用的发泡剂是饱和、不饱和或环烃,卤代烃类,醇类,水、氮、二氧化碳或它们的混合物。

22. 权利要求 21 的方法,其中发泡剂选自甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、1-丁烯、2-丁烯、异丁烷、异丁烯、正戊烷、异戊烷、2,2-二甲基丙烷和环戊烷。

23. 权利要求 22 的方法,其中发泡剂是丙烷和正丁烷的混合物,混合物的重量比为 30—80%的丙烷对 20—70%的正丁烷。

24. 权利要求 19 的方法,其中的外加聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯和聚四氟乙烯,它们被加到作为聚合物熔体基本原料聚合物的聚苯乙烯中,孔壁被聚合物熔体中的外加聚合物打开而不会对孔壁的网膜造成机械破坏。

25. 权利要求 19 的方法,其中外加聚合物以颗粒、母料或粉末的形式加入,其数量为聚合物熔体重量的 0.2—9%重量。

26. 权利要求 25 的方法,其中外加聚合物用量为聚合物熔体重量的 2—5%重量。

27. 权利要求 18 的方法,其中加入作为成核剂的碳酸、水、氮、滑石粉、白垩、碳酸钠、碳酸氢钠和/或柠檬酸,其数量为聚合物熔体重量的 0.05—5%。

28. 权利要求 19 的方法,其中向聚合物熔体中加入由阳离子型、阴离子型、两性型或非离子型化合物构成的润湿剂,以便减小极性液体与模塑结构的孔壁之间的相界面角。

29. 权利要求 28 的方法,其中将烷基磺酸盐作为润湿剂以母料形式计量加入,烷基磺酸盐或其混合物的用量为聚合物熔体重量的 0.1—10%。

30. 权利要求 29 的方法,其中烷基磺酸盐或其混合物的用量为聚合物熔体重量的 0.5—5%。

31. 权利要求 18 的方法,其中模塑结构的一个表面用电晕放电法、电晕气溶胶放电法或分子涂布法进行处理,以便提高极性液体的吸收率。

32. 使用权利要求 1 到 17 中一项或多项的模塑结构作为含水物品的包装材料的应用。

33. 使用权利要求 1 到 17 中一项或多项的模塑结构作为极性和/或非极性液体的吸滤器的应用。

说 明 书

含热塑性塑料的模塑结构和它的制造 方法及应用

本发明涉及一种其中有至少10%体积开口孔的含热塑性塑料的模塑结构，它的制造方法及应用。

这种模型结构是一种开孔的膨化塑料膜，与闭孔的膨化塑料膜不同，它能够吸收液体。

膨化塑料膜早已为人所知，特别是，膨化聚苯乙烯膜有广泛的用途。例如，它们被用作包装外壳，以及用在建筑部门中，尤其是作为保温材料，例如作为壁纸的底衬。

膨化塑料膜通常是将热塑性塑料与发泡剂(特别是气体发泡剂)由环形或狭缝形模具或共挤压模具中一起挤出而制得的。在离开挤压模具后不久，均匀分布在塑料中的发泡剂膨胀，结果在膨化的塑料模制品中形成很细小的气泡。根据温度和挤压速度等加工条件，可得到较小或较大的气泡。因此，这样制得的膨化塑料膜含有密堆积的封闭的充气小孔，封闭在孔内的气体一般是空气和/或发泡剂的残余物。膨化塑料膜的优异的保温性能主要是由于密堆积的封闭的充气小孔，它们在一定程度上形成了“固定的”气体(特别是空气)层。这种固定的空气层具有很差的热导率。

膨化塑料膜中的孔若不是封闭而是开口的，即形成通路，则显示出完全不同的性质。例如，这种膨化的塑料膜能象海绵一样地贮存液体。在这种开孔泡沫体中，小孔通过气相彼此连接。在极端的情形，它们只由孔的网膜构成。

专利文件 WO 90/14159 叙述了一种含有细分的聚乙烯泡沫的吸油材料，但是此文献未指出如何得到完整的吸收性膨化塑料膜。在膨化塑料膜上施加机械压力，可以将聚乙烯泡沫塑料中大部分原先封闭的孔打开。但是，膨化塑料膜的机械强度和稳定性大大降低，因为某些孔壁因机械压力而变形。这种膜可以包含 50% 以上的开孔。

欧洲专利申请 EP-A-0090507 公开了用于快餐食品的壳形包装材料，这种包装包括一个开孔的膨化聚合物层和作为阻挡液体层的闭孔聚合物外层。例如，两层均用聚苯乙烯作为聚合物。开孔膨化塑料膜用挤压闭孔外层的同样方式形成，唯一的例外是，按照从 0.8 到 1.2 和从 1.2 到 0.8 的重量比加入过量的成核剂，例如碳酸氢钠和柠檬酸，但是免去了使用发泡剂。因为不用发泡剂，只需要用单个的混合箱和单个的挤压螺杆。在这种已知方法中，得到了开孔平均含量为 50 到 90% 体积的开孔膨化聚苯乙烯层。但是，这种已知方法没有得到其中的各个孔彼此连接的孔结构；只是膨化塑料膜的表面中的孔与相邻的下层孔连接，但没有得到其中的孔彼此直接连接，且彼此间只被孔壁隔开的那种孔结

构。

日本专利 3—57348 公开了一种吸湿性包装材料，其中含有一种模制品，模制品中包含由 50 至 85% 重量的乙烯聚合物和 15 至 50% 重量的吸附剂构成的均匀混合物，该吸附剂在吸收水时不溶胀。

日本专利 54—31026 叙述了一种制造具有开孔结构的聚丙烯泡沫的方法，其中丙烯的均聚物或共聚物在加压或加热下胶凝，同时加入作为发泡剂或膨化剂的含氟氟烃和常规的成核剂。挤压出的聚丙烯泡沫材料有均匀和细小的孔结构，其平均孔径为 0.5mm，密度约为 0.028g/cm^3 。聚丙烯泡沫对水的吸收率为泡沫密度的 3 至 7.6 倍。

本发明的目的是提供一种含膨化塑料的模塑结构，该结构具有可在很广范围内变化的开孔结构，各孔彼此连结，模塑结构内部的孔对介质可透，而孔壁无机械破坏。

根据本发明，利用在开始时提到的那类模塑结构达到了这一目的，该结构的孔具有彼此相邻的多面体形状，排列成空间基体的多面体形小孔的网膜在形状上是完整的，而且每个开孔的至少两个壁有开口，同时还保持空间基体的机械强度。

在本发明的另一实施方案中，模塑结构的一个表面的至少一部分是开口的，以便使邻近表面的孔可以接近液体。

在本发明的一项实施方案中，模塑结构是至少一种塑料的热

塑性泡沫体，该塑料选自聚烯烃，例如聚乙烯（高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯）、氯化聚乙烯、聚丙烯（PP）、聚丙烯共聚物（PPC）、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物（EVA）和卤化聚烯烃；苯乙烯聚合物，例如聚苯乙烯（PS）、聚苯乙烯共聚物（PSC）、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物（ABS）、苯乙烯/马来酸酐和耐冲击聚苯乙烯（HIPS）；聚酯类，例如聚对苯二甲酸亚烷基酯；乙烯/丙烯三元共聚物和聚氯乙烯（PVC）；以及/或聚苯醚。

这种膨化塑料最好含有热塑性聚合物或是热塑性聚合物（包括 CO 聚合物）的掺混物，或者含有热塑性与非热塑性聚合物的掺混物。

在另一项实施方案中，膨化塑料的原料是至少一种聚合物和一种气体发泡剂以及/或一种成核剂。成核剂也可以起气体发泡剂的作用，反过来，气体发泡剂也可以作为成核剂使用。需要至少一种聚合物和气体发泡剂，如果需要，还使用孔结构调节剂。具体地说，聚合物是聚苯乙烯，其数量最高为 95% 重量。成核剂为数量最高达 3%（重量）的滑石、白垩、碳酸钠、碳酸氢钠和/或柠檬酸，发泡剂则是数量最高达 6% 重量的丁烷、丙烷、CO₂ 或它们的混合物。各组分的用量具体取决于所用挤压机的类型。

在本发明的这一实施方案中，用重量为同一量级的外加聚合物代替一定重量的聚合物。其用量可低于聚合物重量，一般为 0.2—9%（重量），以 2—5%（重量）为宜。

在本发明的这一实施方案中，膨化塑料含有约 90% (重量)，优选 87% 的聚苯乙烯颗粒、约 3% (重量) 滑石、最多 4% (重量) 选自丁烷、丙烷和含氢氟代链烷的发泡剂和最多 3% (重量) 的外加聚合物作为起始物料。外加聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚氨酯。必要时还可加入极性润湿剂，如 3% (重量) 链烷磺酸酯。模塑结构的密度为 0.020 至 0.350 克/立方厘米，膨化塑料对极性和非极性液体的吸收率为泡沫密度的 1 到 30 倍，特别是 8 到 10 倍，孔的最大尺寸 ≤ 1.0 毫米，特别是 ≤ 0.4 毫米。

利用改变膨化塑料膜的原料的用量(重量)，可以在很广的范围内改变开孔结构的比例。由于后处理的结果，膜在后处理的一面比未处理的一面上有较大比例的开孔。本发明的优点在于，即使开孔结构的比例至少为 50% 体积，与主要是闭孔结构的同类膨化塑料膜相比，刚性的膨化塑料膜的力学性质(例如抗拉强度和弹性模量)基本上没有区别。这是由于，虽然膨化塑料膜的孔是开口的，但是保留了实际的孔骨架，它没有发生机械的或受热的形变或破坏。

术语“孔”意味着包含在膨化塑料膜中的空穴。当围绕空穴的孔壁是由未贯穿的或者对于介质是不能以另一种方式穿透的塑料构成时，孔是闭合的。当围绕孔穴的孔壁中至少两个有开口并因此在相邻的孔之间可以进行物质交换(特别是流体介质交换)时，则

使用开孔一词。

闭孔或开孔的数目可以用测定刚性泡沫体中开孔和闭孔的体积分数的标准方法确定(例如按照德国工业标准 DIN 4590)。所述的开孔的体积%在每种情形均以有代表性的体积单元的总积为基准。

本发明的另一目标是提供一种制造含膨化塑料的模塑结构的方法,与常规的挤压膨化塑料膜的方法相比,它仅对加工步骤略作修改。其作法是将含有至少一种聚合物和成核剂的聚合物熔体在第一步挤压中于最高达 300°C 的温度下熔化,在第一步挤压结束时在最高达 350 巴的高压下向聚合物熔体中注入发泡剂并与聚合物熔体均匀混合;在第二步挤压中,在挤压前将聚合物熔体冷却到 120°C 至 250°C,此熔体温度比闭孔膨化塑料挤压时的熔体温度高 10—20%。

这些膨化塑料是能够在很广的温度范围内形成稳定泡沫体的聚合物,即,它们是无定形的聚合物,例如聚苯乙烯。在结晶聚合物的情形,将温度调节到结晶温度的 $\pm 2^\circ\text{C}$ 之内。通过对生产变量(例如挤压模具的模压、气体发泡剂的数量和孔大小)进行相应的调节来获得开孔的特征。

在本发明方法的另一实施方案中,将挤压出的模塑结构的至少一个表面用机械加工的方式部分打开,例如用刮、擦或打孔的方法,或是在从挤压模具中流出时进行冷却并同时拉伸。在此方法的

一种变型里，一定重量的聚合物被重量为同一量级的外加聚合物代替，这种外加聚合物在聚合物熔体中的润湿性基本上为零。

由下述工艺措施，显然可以看出上述本发明方法的另一实施方案。当加入外加聚合物时，在挤压闭孔膨化塑料的同样温度下进行挤压。其中聚合物熔体通过熔化至少一种塑料得到，该塑料选自以下聚合物：聚烯烃，例如聚乙烯、氯化聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和卤化聚烯烃；苯乙烯聚合物，例如聚苯乙烯(PS)、聚苯乙烯共聚物(PSC)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯/马来酸酐和耐冲聚苯乙烯(HIPS)；聚酯，例如聚对苯二甲酸亚烷基酯；乙烯/丙烯三元共聚物和聚氯乙烯(PVC)；以及/或聚苯醚。其中的外加聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯和聚四氟乙烯，它们被加到作为聚合物熔体基本原料的聚苯乙烯中，孔壁被聚合物熔体中的外加聚合物打开而不会对孔壁的网膜造成机械破坏。外加聚合物以颗粒、母料或粉末的形式加入，其数量为聚合物熔体重量的0.2—9%重量，特别是2—5%重量。可使用发泡剂，如饱和的、不饱和或环形的烃类，卤代烃类，醇类，水、氮、二氧化碳或它们的混合物。可选自甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、1—丁烯、2—丁烯、异丁烷、异丁烯、正戊烷、异戊烷、2,2—二甲基丙烷和环戊烷。发泡剂优选是丙烷和正丁烷的混合物，混合物的重量比为30—80%的丙烷对20—70%的正丁烷。加入作为

成核剂的碳酸、水、氮、滑石粉、白垩、碳酸钠、碳酸氢钠和/或柠檬酸，其数量为聚合物熔体重量的 0.05—5%也是可行的。还可向聚合物熔体中加入由阳离子型、阴离子型、两性型或非离子型化合物构成的润湿剂，以便减小极性液体与模塑结构的孔壁之间的相界面角。如将烷基磺酸盐作为润湿剂以母料形式计量加入，烷基磺酸盐或其混合物的用量为聚合物熔体重量的 0.1—10%，尤其是 0.5—5%。其中模塑结构的一个表面用电晕放电法、电气溶胶放电法或分子涂布法(MCS)进行处理均可，以便提高极性液体的吸收率。

这样制得的模塑结构被作为含水物品的包装材料 and 吸滤器使用，列出的这一可能用途的名单绝非全部，而只是作为例子。

根据挤压膨化塑料膜时的温度梯度，开口孔或多或少地位于膨化膜的内部，膜的表面是封闭的。由于后处理的结果，在膜的一个表面的方向上获得了开孔特征。

下面参照附图更详细地对本发明作出说明。

图 1a 表示具有开孔结构的膨化塑料膜的示意断面图，其中孔是用机械压力打开的。

图 1b 表示本发明的具有开孔结构的膨化塑料膜的示意断面图。

图 2 表示用于制造本发明的开孔膨化塑料膜的串联挤压设备的透视图。

图 3 表示含聚苯乙烯的塑料熔体在流出挤压模具时的温度和

膨化塑料膜的开孔和闭孔结构的形成之间的关系。

图 4 表示各种塑料熔体在流出挤压模具时的温度与膨化塑料膜的开孔和闭孔结构的形成之间的关系。

图 5a 和 5b 示意表示外加聚合物颗粒在膨化塑料膜的孔结构或孔壁中的排列。

图 6 表示膨化塑料膜的孔结构及其吸收液体性质的细节放大的示意断面图。

图 1a 代表一个模塑结构 11 的示意断面图，该结构是根据现有技术挤压一个塑料熔体、随后使挤压出的膨化塑料膜经受机械压力而得到的。在热塑性塑料(例如聚苯乙烯)膨化期间，用目前已知的方法形成具有闭孔结构的膜。聚苯乙烯可以用挤压法加工，得到具有闭孔结构的各种泡沫产品。使用不同的发泡剂和成核剂以得到所要求的性能。孔的大小、膨化塑料的密度和结构以及是否得到开孔的特征可以根据需要利用物理变量和添加剂加以变动。所制得的具有闭孔结构的膨化塑料被用于各种领域，利用其特殊性质，如低密度、保温能力和可变形性。通过向模塑结构 11 的表面 20 施加机械压力，与表面 20 直接相邻的最初闭合的孔 12 和下面的孔 14 被机械力裂开，于是在孔壁 15 和 16 中形成开口 17。孔壁的网膜 13 机械变形到这样的程度，以致于模型结构的各个孔和空间基体 18 丧失了它们的机械强度。这可能使模型结构 11 的上层由刚性泡沫状态崩溃，于是膨化塑料膜变成柔性的。以上说法也适用于由

聚乙烯构成的柔性泡沫和由其衍生出的泡沫体。

图 1b 表示本发明的由热塑性塑料构成的模塑结构 1，其中孔 2 和 4 具有多面体形状，最大直径 $\leq 1.0\text{mm}$ ，特别是 $\leq 0.4\text{mm}$ ，而且彼此相邻。模塑结构 1 的表面 10 最初是闭合的，但是被机械加工打开，例如用刮、擦或打孔等方式，或是在挤压期间冷却并同时拉伸。打孔是用针形工具 9 对表面 10 进行所谓的刺穿。孔 2 和 4 形成空间基体 8 或孔骨架，形状上是完整的，也就是说，带有开口 7 的孔壁 5 和 6 完全没有机械形变。每个开孔 4 的两个壁 5 和 6 都有这样的开口 7。与图 1a 中的模塑结构 11 相比，每个开口 7 的两边的网膜 3 都没有变形。数字 2 表示的是直接与孔 10 相邻的孔，下面的孔则用数字 4 表示。

例如，图 2 表示用来制备本发明的模塑结构 1 的挤压设备的透视图，此设备与用于制备闭孔膨化塑料的常规设备没有区别。第一台挤压机 21 通过进料斗 22 装上混有成核剂的塑料颗粒。在此挤压机中，塑料颗粒和成核剂均匀混合，根据塑料颗粒的类型，利用加热到 300°C 以下将混合物熔化。在第一台挤压机 21 中，塑料熔体用经过发泡剂注入器 23 以最高达 350 巴的高压注入的发泡剂处理。将发泡剂与塑料熔体均匀混合，混合物送入第二台挤压机 24 中，在挤压前将塑料熔体在其中冷却到假塑性粘性温度范围的低限范围，例如从 120°C 到 250°C 。这一熔体温度比得到闭孔膨化塑料的塑料熔体挤压期间的熔体温度高 20%。例如，基材为聚苯乙烯

的塑料熔体的熔体温度约为 170°C ，而聚苯乙烯在流出挤压模具时的熔体温度常为约 150°C 。温度是控制变量之一。此外，可以利用诸如密度、孔大小和模具压力等变量。

在制造闭孔的膨化塑料时，发泡剂或气体发泡剂在约 150°C 下由挤压机流出期间的压力具有这样的效果，即，塑料熔体由于冷却而从塑性态转化成近似弹性态。在挤压模具处发泡剂快速蒸发和膨胀，同时温度下降约 20°C 。挤压出的膨化塑料随后进一步缓慢冷却。

图 3 表示在聚苯乙烯泡沫中开孔和闭孔结构的形成与环形挤压模具处的塑料熔体温度的关系。由下面的曲线显然可见，聚苯乙烯泡沫的孔在温度约 155°C 以下主要是闭合的。随着环形挤压模具出口处聚苯乙烯熔体温度的进一步升高，聚苯乙烯泡沫的孔开始打开，在聚苯乙烯熔体的出口温度约为 170°C 时大部分孔已打开。制造闭孔聚苯乙烯泡沫的常用的温度范围为 140°C 到 150°C 。这里，在主要原料聚苯乙烯中加入作为成核剂的滑石粉。图 3 中上面的曲线表示在从 135°C 到 170°C 的温度范围内主要有开孔结构的聚苯乙烯泡沫体，上述温度是聚苯乙烯熔体在环形挤压膜具出口处的温度。这种聚苯乙烯泡沫的原料是聚苯乙烯颗粒、作为成核剂的滑石粉和一种外加聚合物。该图表明，通过适当地升高聚苯乙烯熔体在环形挤压模具处的温度或是向通常温度范围为 $140-150^{\circ}\text{C}$ 、特别是 150°C 的聚苯乙烯标准配方中加入一种外加聚合物，可以

获得聚苯乙烯泡沫的开孔结构。

关于为获得开孔聚合物泡沫而采用的较高温度，一般来说，该温度必须比挤压闭孔聚合物泡沫的温度高10%至20%。由于挤压模具处的温度较高，在其它的条件及配方均与制造闭孔膨化塑料时相同的情况下，封闭在孔内的发泡剂使柔性的孔壁均匀地打开，于是在挤压模具外面的冷却相中有一层皮覆盖住膨化塑料膜。如果将这个膨化塑料膜的表面刮除、擦掉或刺穿（即，机械打穿），则会暴露出适合吸收非极性液体（即，油类液体）的开孔结构。也可以通过将挤压出的膨化塑料结构冷却并同时拉伸，将表面打开。

由于设定的温度较高，粘度会减小，孔壁因气体压力升高而打开，但没有爆裂和变形，造成了开孔结构的效果。即使当表面处的孔因进一步冷却而闭合。因此必须用机械处理的方法打开时，在膨化塑料膜内部的孔并不闭合，即，它们仍保持开口。

在图4中，对于各种无定形的聚合物，各个特定的聚合物熔体在挤压模具中或在挤压模具的出口处的温度范围用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。对于各特定聚合物，阴影温度区适合得到闭孔结构，而有关聚合物的未加阴影的高温区则导致开孔结构形成。在结晶聚合物的情形，熔体的温度必须接近结晶温度（ $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ），以便能挤压泡沫塑料。对于无定形聚合物的阴影或无阴影温度区，在各区的最低温度处注入聚合物熔体中的发泡剂数量很少，所得到的孔结构具有细小的孔。在各温度区的最高温度的情形，注入较大量的发泡剂，得到的孔结

构具有粗孔。孔的大小当然也可以利用发泡剂之外的其它变量控制。

可以加工得到膨化塑料的热塑性聚合物选自聚烯烃，例如聚乙烯(高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯)、氯化聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚丙烯共聚物(PPC)、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)或卤化聚烯烃；苯乙烯聚合物，例如聚苯乙烯(PS)、聚苯乙烯共聚物(PSC)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯/马来酸酐和耐冲击聚苯乙烯(HIPS)；聚酯，例如聚对苯二甲酸亚烷基酯；乙烯/丙烯三元共聚物和聚氯乙烯(PVC)；以及/或聚苯醚。这一名单仅供举例用，并不认为是完全的。

也可以由热塑性聚合物或热塑性与非热塑性聚合物的掺混物、以及由热塑性聚合物、共聚物或热塑性聚合物和/或共聚物的掺混物制造膨化塑料膜。这类掺混物包括例如聚丙烯/聚乙烯、聚丙烯/聚丁烯或聚丙烯/聚乙烯/聚丁烯三元共聚物。

各种情形中膨化塑料的原料是含有上述聚合物、共聚物或掺混物、成核剂及发泡剂的颗粒、粉末或母料。

为了制造开孔的挤压聚合物泡沫，也可以用重量处于同一量级的外加聚合物代替一定重量的聚合物。一般来说，外加聚合物的重量小于聚合物的重量，其量级为0.2%至9%重量，特别是2%至5%重量。根据挤压机的类型，还可能需要将外加聚合物的数量增加到6%重量以上，最高达9%重量。也可以向这些原料中加入

添加剂，例如润湿剂，以便增加吸收率，特别是对极性液体的吸收率。膨化塑料的密度处在 0.02 至 0.350g/cm^3 的范围，而对极性液体的吸收率则为泡沫密度的 1 到 30 倍，特别是 8 到 10 倍。

选择外加聚合物，使它对聚合物基体只有很小的亲合性，也就是说，外加聚合物在聚合物基体中的润湿性基本为零。下面给出对外加聚合物作用机制的一种可能的解释，但是不能排除关于作用机制的另外的设想。

“外加聚合物”一词在本文中意味着一种无定形、结晶形或半结晶的热塑性塑料，由于它与聚合物泡沫基体不相容，它形成一个分散相。其形貌如图 5 所示的滴状结构。这是一个聚苯乙烯基体，其中的外加聚合物（此情形为聚丙烯颗粒）被封闭在聚苯乙烯泡沫基体中。如图 5a 中对于这种在聚苯乙烯泡沫基体内的聚丙烯颗粒的细节放大图所示，在聚苯乙烯泡沫基体与聚丙烯颗粒之间的相界面上的粘附力很低。在泡沫形成过程中，大孔的壁被拉伸，在相界面处产生裂隙，结果导致聚苯乙烯泡沫中的开孔结构，尤其是在孔壁极薄的情形。

图 5b 详细画出了孔壁中的裂隙。孔壁的厚度约 $3\mu\text{m}$ ，容易看出，由于在两种不同聚合物的相界面处有裂隙，孔壁基本上保持其形状而不变形。在相界面冷却期间增大半晶态聚合物（即聚丙烯）相对于聚苯乙烯的体积浓度，可以进一步增加裂隙，因为已知聚丙烯在同一温度范围（ 150°C — 100°C ）内的比容变化要大得多。

所用的发泡剂是饱和的、不饱和的或环状的烃、卤化烃、醇、水、氮、二氧化碳或它们的混合物。发泡剂优选使用甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、1-丁烯、2-丁烯、异丁烷、异丁烯、正戊烷、异戊烷、2,2-二甲基丙烷和环戊烷。例如，发泡剂可以是丙烷和正丁烷的混合物，丙烷与正丁烷的重量比为30—80%对20—70%，也可以只使用正丁烷，特别是在制造聚苯乙烯泡沫时。一般来说，加入占聚合物熔体重量0.1—5%的碳酸、水、氮、滑石粉、白垩、碳酸钠、碳酸氢钠和/或柠檬酸作为成核剂。外加聚合物通常选自聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯共聚物、聚苯乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚甲基丙烯酸酯甲酯、聚氨酯和聚四氟乙烯。外加聚合物可以以颗粒、母料或粉末的形式加入，其数量为聚合物熔体重量的0.2—9%。

当把外加聚合物加到要制备的聚合物熔体的原料中时，挤压模具出口处可以保持约150℃的最佳温度。在不加润湿剂的情形，得到的膨化塑料膜一般已经适合吸收非极性液体，即，与油类似的液体。在吸收极性液体(例如水)时情况不同，由于它们的表面张力，水滴一般采取球形，结果在膨化塑料膜的表面与极性液体的液滴之间的相界角通常太大，于是极性液体不被吸收。为了降低极性液体对于孔壁或对于膨化塑料膜表面的相界角，向聚合物熔体中加入包括阳离子型、阴离子型、两性型或非离子型化合物的润湿剂。这些润湿剂中特别包括烷基硫酸盐，例如，其中有一种是以母料形式加到聚合物熔体中。烷基磺酸盐或烷基磺酸盐混合物的用量

一般为熔体重量的 0.1—10%，特别是 0.5—5%。

为了提高极性液体的吸收率，将膨化塑料膜的一个表面进行电晕放电或电晕气溶胶放电处理。还可以用所谓的湿雾法使膨化塑料膜的一个表面带上分子涂层，以便增加极性液体的吸收率和从水基液体、乳状液或类似物质中选择性地吸收极性或非极性组分。

得到的开孔膨化塑料膜可以制成各种厚度，并且可以加工成片材。型材和块材。它们特别适用于作为吸滤器和食物及其它含水物品的包装外壳。

图 6 示意表示了膨化塑料膜的孔结构的细节放大的断面图，指明了它们吸收液体的性质。

图 6a 表示使用与下面还参照实施例提到的相同的基本配方制造的开孔聚苯乙烯泡沫。这一聚苯乙烯泡沫的原料是聚苯乙烯颗粒和作为成核剂的滑石粉。开孔结构是通过在挤压模具出口处的高温获得的。正如由图 6a 可见，这种聚苯乙烯泡沫对非极性液体（例如油）有很高的吸收率，这意味着此类液体容易由泡沫表面流入开孔的内部。由图 6b 显然可见，对于极性液体（例如水）的吸收率情况不同。由于水滴的高表面张力，在聚苯乙烯泡沫的表面和水滴之间形成较大的相界角，结果是基本上阻止了水滴渗透到开孔内。对于在制造时向基本配方中加入外加聚合物并且挤压模具处的温度约为 150℃ 的开孔聚苯乙烯泡沫，显示出同样的吸收非极性和极性液体的行为。

图 6c 和 6d 表示在制造聚苯乙烯泡沫时还向基本配方中加入润湿剂时对非极性和极性液体的吸收性质，在图 6c 和 6d 的断面图中用聚苯乙烯基体中和聚苯乙烯孔壁中的黑点表示润湿剂。由于润湿剂的存在，极性液体（特别是水）的相界面角减小到极性液体能无困难地流入开孔的程度。

图 6e 表明，非极性液体在没有润湿剂和没有预处理的开孔聚苯乙烯泡沫中的吸收可以通过电晕放电或电晕气溶胶放电的方法促进，即，加速。聚苯乙烯泡沫可以在 170℃ 的高挤压温度下或是在 150℃ 的常用温度下、但是加入外加聚合物来制得。

图 6f 表明，极性液体在含有润湿剂的聚苯乙烯泡沫内的吸收可以通过电晕预处理得到促进（即加速）在根据图 6e 和 6f 的聚苯乙烯泡沫的实施方案中，非极性（油）或极性（水）液体从含这两组分的液体中被选择性地吸收。

泡沫体密度为 70—75g/l 的开孔聚苯乙烯泡沫的某些实施例列在下面的表 1 中。在实施例 A 中，对于聚苯乙烯泡沫使用聚苯乙烯熔体的标准配方原料，即，95% 重量的聚苯乙烯颗粒，1% 重量作为成核剂的滑石粉和 4% 重量作为发泡剂的丁烷或卤代烃。挤压模具出口处的温度约为 170℃。在实施例 B 和 C 中，均加入约 3% 重量的外加聚合物，而发泡剂的用量保持不变，成核剂的用量增加 3% 重量。在挤压加工时，模具温度为 150℃。因此，聚苯乙烯颗粒的数量分别为 90% 和 87% 重量。另外，在实施例 C 中还加入

3%重量的润湿剂，例如烷基磺酸盐，其结果是这样得到的聚苯乙烯泡沫对于极性或非极性液体具有高度选择性的吸收率。实施例 D 的聚苯乙烯泡沫含有 92%重量的聚苯乙烯、1%重量的成核剂、无外加聚合物、3%重量的润湿剂和 4%重量的发泡剂。在挤压加工期间，模具的温度为 170℃。对于聚苯乙烯泡沫，泡沫体的密度、对水的最大液体吸收和吸收率总结在表 2。液体吸收根据以下公式确定

$$\text{液体吸收} = \rho_L \left(1 - \frac{\rho_F}{\rho_{PS}}\right)$$

其中液体密度 ρ_L 、泡沫体密度 ρ_F 和聚苯乙烯密度 ρ_{PS} 均以 g/l 为单位。

表 1

	A 标准配方	B 对油性液体的 选择性吸收	C 对水基液体 的选择性吸 收	D 对水基液体的 选择性吸收
PS 颗粒	95%	90%	87%	92%
成核剂 (例如滑石粉)	1%	3%	3%	1%
外加聚合物 (例如: PE, PP, PPC, EVA)	-	3%	3%	-
润湿剂 (例如: 烷基磷酸 盐)	-	-	3%	3%
发泡剂 (例如链烷烃, 如 丁烷, 卤代烃)	4%	4%	4%	4%
孔结构构象 (细孔 ≤ 0.4 mm)	开孔	开孔	开孔	开孔

表 2

泡沫密度 (g/l)	对水的最大液体吸收 (g/l)	吸收率
30	971.4	32.4
40	961.9	24.0
50	952.4	19.0
60	942.9	15.7
70	933.3	13.3
80	923.8	11.5
90	914.3	10.2
100	904.8	9.0

说明书附图

图1a

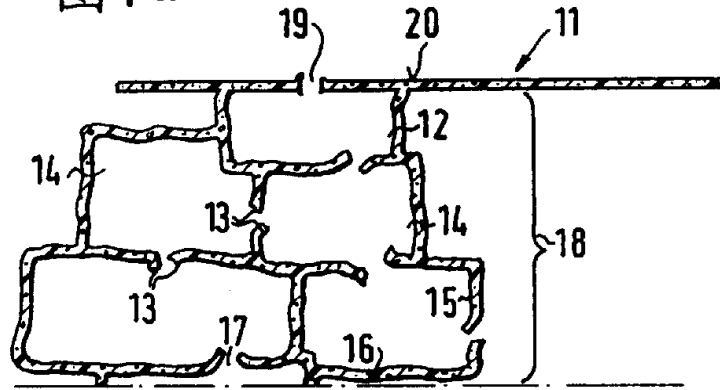
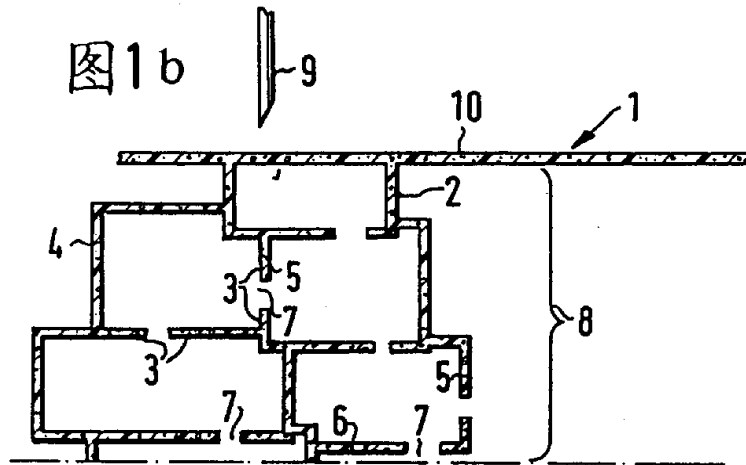


图1b



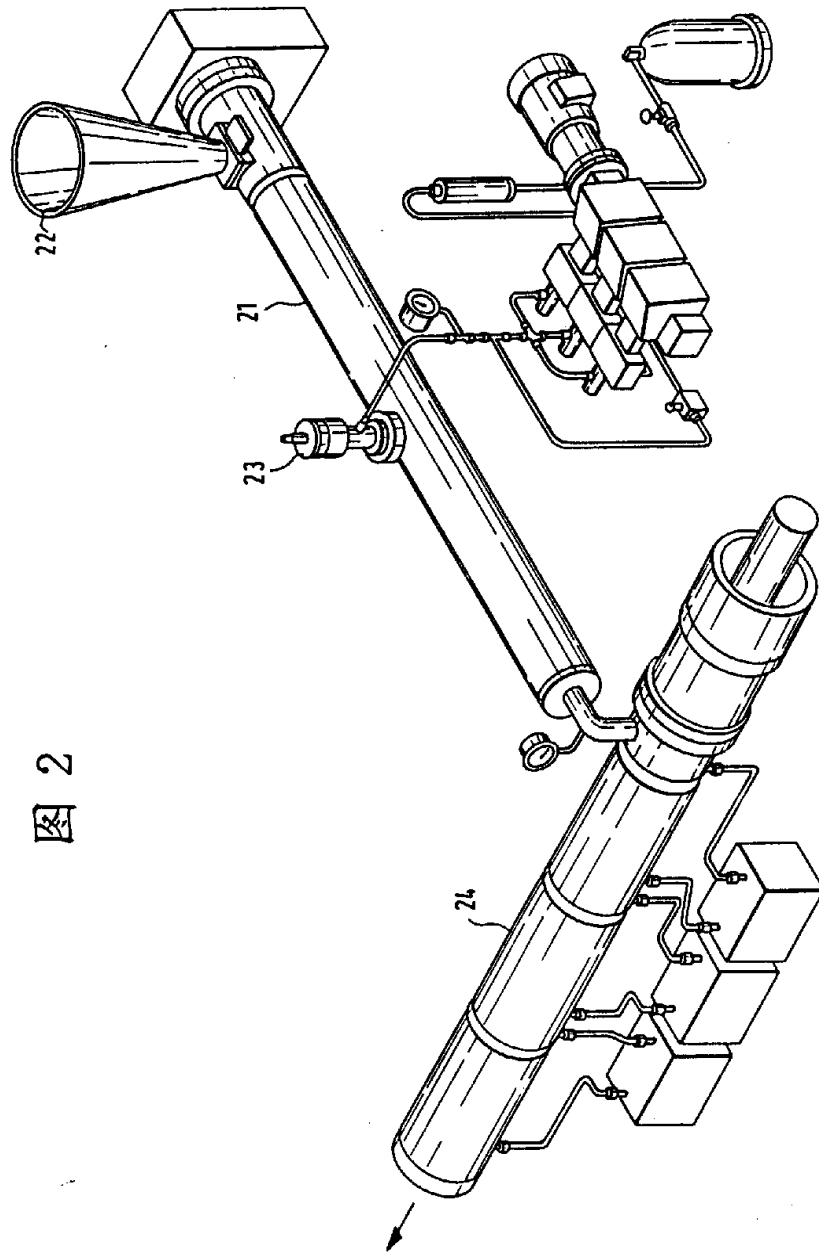


图 2

图3

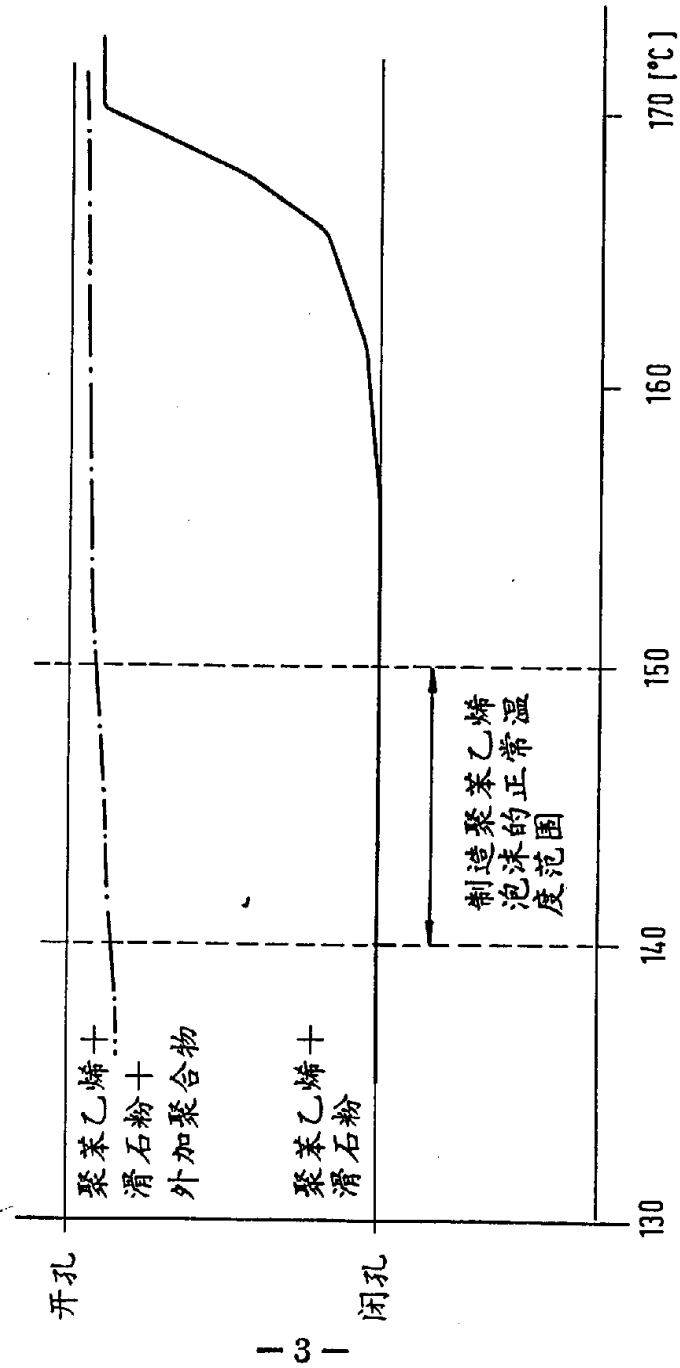
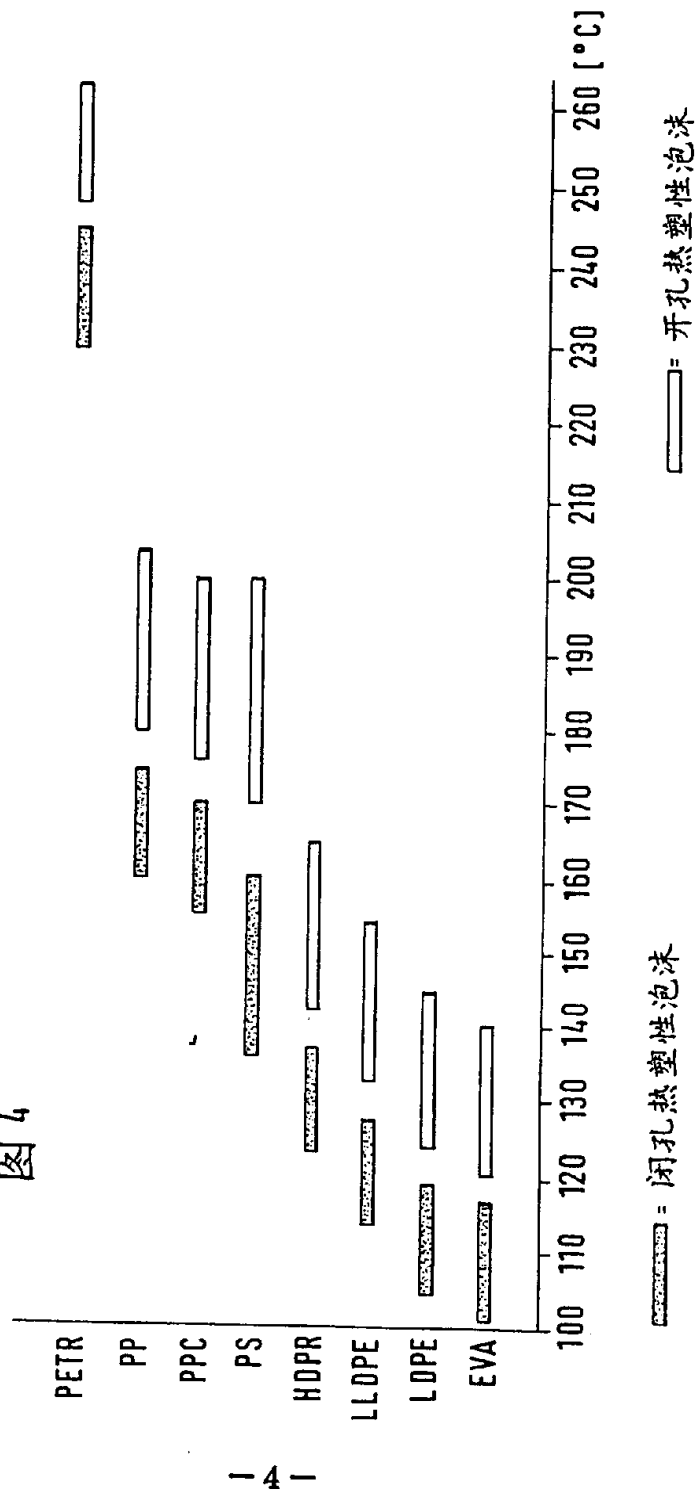


图 4



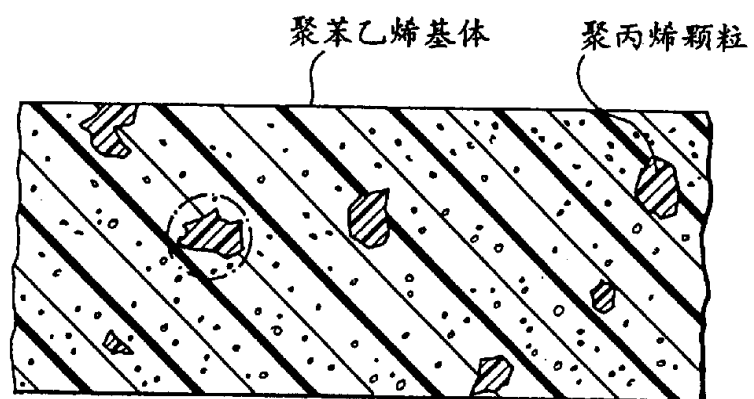


图 5 a

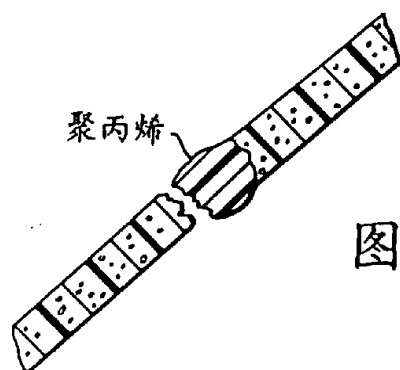
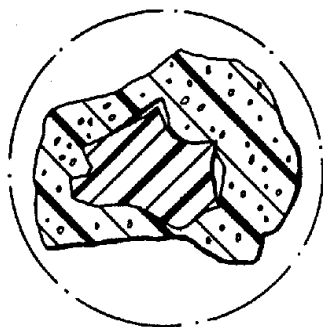


图 5 b

图 6 a

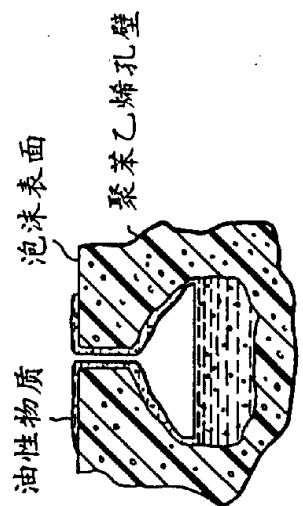


图 6 c

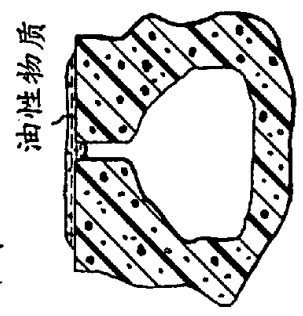


图 6 e

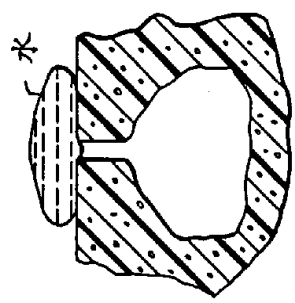
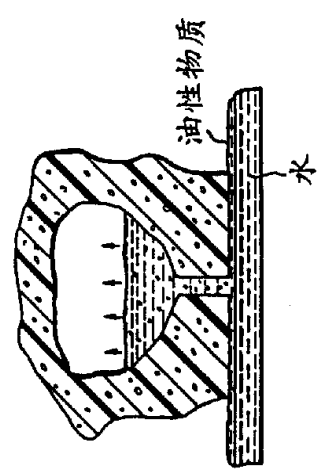


图 6 b

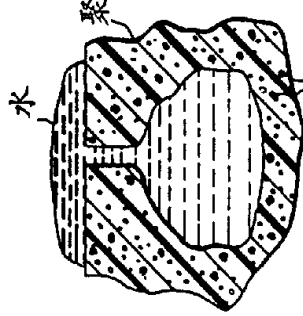


图 6 d

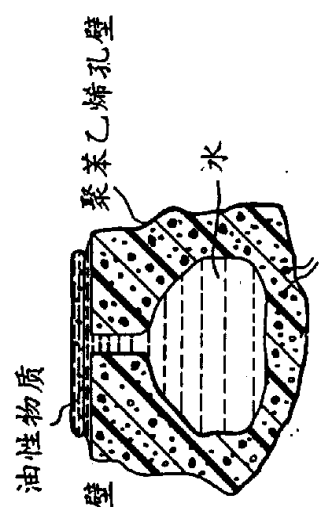


图 6 f