

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 47/56

B29C 47/06

//B29K23: 00,105:

04

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01145171.8

[43] 公开日 2002 年 7 月 17 日

[11] 公开号 CN 1358620A

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01145171.8

[30] 优先权

[32]2000.11.30 [33]JP [31]364497/00

[32]2000.11.30 [33]JP [31]364498/00

[71] 申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 花田晓 黑田龙磨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 邵红

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 聚烯烃树脂发泡片材及其生产方法

[57] 摘要

本发明提供一种其中有效防止了发泡层中泡孔破损的、表面平滑性优异的片材,以及稳定生产该片材的方法。提供一种含聚烯烃发泡层和聚烯烃树脂非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材,其中聚烯烃树脂非发泡层含有 10 重量% 或更多的回收聚烯烃,所述回收聚烯烃经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环,上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃;以及一种含聚烯烃树脂发泡层和聚烯烃树脂非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材的生产方法,其中将含发泡剂的聚烯烃树脂层 1 和含 10 重量% 或更多的回收聚烯烃的聚烯烃层 2 进行共挤出,并将聚烯烃树脂层 1 发泡,所述回收聚烯烃经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环,上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



## 权 利 要 求 书

1. 一种含聚烯烃发泡层和聚烯烃非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材，其中聚  
5 烯烃非发泡层含有 10 重量%或更多的回收聚烯烃，所述回收聚烯烃经历至少  
两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环，所述聚烯烃选自具有长支链的聚烯  
烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。

2. 权利要求 1 的聚烯烃树脂发泡片材，其中具有长支链的聚烯烃为具有长  
支链的聚丙烯，且重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃为重均分子量为  $1 \times 10^5$   
或更高的聚丙烯。

10 3. 权利要求 1 的聚烯烃树脂发泡片材，其中含有选自具有长支链的聚烯烃  
和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃的聚烯烃层，处于发泡层和非发泡层之  
间。

4. 一种含聚烯烃发泡层和聚烯烃非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材的生产方  
法，其中将含发泡剂的聚烯烃层 1 和含 10 重量%或更多的回收聚烯烃的聚烯  
15 烃层 2 进行共挤出，并将聚烯烃树脂层 1 发泡，其中所述回收聚烯烃经历至少  
两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环，所述聚烯烃选自具有长支链的聚烯  
烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。

5. 权利要求 4 的生产方法，其中具有长支链的聚烯烃为具有长支链的聚丙  
烯，且重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃为重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的  
20 聚丙烯。

6. 权利要求 4 的生产方法，其中在聚烯烃树脂层 1 和聚烯烃树脂层 2 之间  
再层压一聚烯烃制得的层 3，该聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量  
为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。



## 说明书

### 聚烯烃树脂发泡片材及其生产方法

#### 5 发明领域

本发明涉及具有良好表面平滑性的聚烯烃树脂发泡片材及其生产方法。

#### 发明背景

通过在聚烯烃树脂发泡层的至少一种表面上层压聚烯烃树脂非发泡层而得到的聚烯烃树脂发泡片材是公知的，它们用作建筑和运土材料以及包装容器  
10 等。然而，在生产这种片材的过程中，在聚烯烃树脂发泡层中经常发生泡孔坍塌的现象，称为泡孔破损，结果在某些情形下所得的聚烯烃树脂发泡片材的表面平滑性较差。

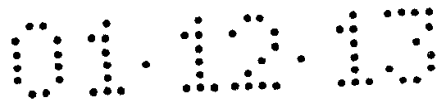
为解决这一问题，本发明人作了深入细致的研究并已发现，通过在聚烯烃树脂发泡层上层压由具有长支链的聚烯烃树脂制得的层状物，可得到表面平滑  
15 性优异的聚烯烃树脂发泡片材。

然而进一步的研究显示，由于其熔融粘度较大，由具有长支链的聚烯烃树脂制得的非发泡层的厚度会出现不均匀，结果，对于较薄的非发泡层部件，发泡层的表面外观不能令人满意。特别是，当形成相当薄的非发泡层时，这一倾向便十分明显，且聚烯烃树脂发泡片材的表面平滑性将受到破坏。

20 基于上述事实，本发明的一个目的是提供一种表面平滑性优异的聚烯烃树脂发泡片材，它是通过在聚烯烃树脂发泡层的至少一个表面上层压由聚烯烃树脂构成的非发泡层得到的。本发明的另一个目的是提供一种生产聚烯烃树脂发泡片材的方法，所述片材由聚烯烃树脂发泡层和聚烯烃树脂非发泡层构成，其中有效地防止了发泡层上的泡孔破损，并可稳定地生产表面平滑性优异的片  
25 材。

#### 发明概述

为解决上述问题本发明人作了深入细致的研究，结果发现，通过在由聚烯烃树脂制得的发泡层上，层压由具有长支链的聚烯烃树脂和/或重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃树脂制得的非发泡层，可得到表面平滑性优异的聚烯烃  
30 树脂发泡片材，该片材是通过包括熔融聚烯烃的固体物和使其凝固的方法的两



循环制备的，所得聚烯烃树脂发泡片材厚度上的不均匀性和发泡层的外观较差被有效地抑制了，由此完成了本发明。

即，本发明涉及一种含聚烯烃发泡层和聚烯烃非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材，其中聚烯烃非发泡层含有 10 重量%或更多的回收聚烯烃树脂，所述回收聚烯烃树脂经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环，上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃树脂和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃树脂；以及一种含聚烯烃树脂发泡层和聚烯烃树脂非发泡层的聚烯烃树脂发泡片材的生产方法，其中将含发泡剂的聚烯烃树脂层 1 和含 10 重量%或更多的回收聚烯烃树脂的聚烯烃树脂层 2 进行共挤出，并将聚烯烃树脂层 1 发泡，所述回收聚烯烃树脂经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环，上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。

上述包括熔融和凝固化的方法可称为“熔融-凝固化方法”。上述经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法的循环、且聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的回收聚烯烃树脂，可简称为“回收聚烯烃树脂”。

#### 附图说明

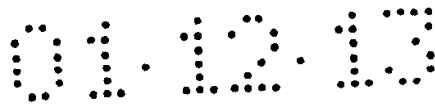
图 1 是一个生产聚烯烃树脂发泡片材的设备构成的适宜实施方案的示意图。

图 2 是生产聚烯烃树脂发泡片材的设备的机头的适宜构成的剖视图。

#### 发明详述

构成本发明的聚烯烃树脂发泡片材的发泡层的聚烯烃树脂可以是能形成发泡结构并保持这一结构的聚烯烃树脂，其实例包括具有 2~6 个碳原子的烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯和己烯等的均聚物，以及由 2 个或多个选自具有 2~10 个碳原子的烯烃的单体构成的烯烃共聚物。共聚物可以是任何嵌段共聚物、无规共聚物和接枝共聚物。至于聚烯烃树脂发泡层的形成，可使用一种聚烯烃树脂，或者共混两种或多种聚烯烃树脂。从耐热性的角度考虑，优选聚丙烯树脂，并且为改进模塑性能，优选在聚丙烯树脂中混合使用少量的聚乙烯树脂。

作为特别优选的聚丙烯树脂，可列举的有丙烯均聚物和含 50 摩尔%或更多丙烯单元的丙烯共聚物。作为在丙烯共聚物中与丙烯共聚合的组分的优选实例，可列举的有乙烯和具有 4~10 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃。具有 4~10 个碳原子



的 $\alpha$ -烯烃的实例包括 1-丁烯、4-甲基戊烯-1、1-己烯和 1-辛烯。在丙烯共聚物中非丙烯的单体单元含量，对乙烯来说优选为 10 重量%或更少，对 $\alpha$ -烯烃来说优选为 30 重量%或更少。

对于聚丙烯树脂，适宜的是(a)具有长支链的聚丙烯，和(b)重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚丙烯树脂，因为用这些树脂可形成具有高度均匀的泡沫结构的发泡层。

特别优选的聚丙烯树脂是，其从应变起始开始分别为 1 秒和 100 秒的单轴熔体拉伸粘度 $\eta_1$ 和 $\eta_{100}$ 满足 $\eta_{100}/\eta_1 \geq 10$ ，单轴熔体拉伸粘度是由例如 Meissener 型拉伸流变仪(例如 Toyo Seiki K.K.生产的 Meltene Rheometer)等仪器，在熔点+30 °C 的温度下，和 0.1 秒<sup>-1</sup>的拉伸应变速率下测定的。

作为用于本发明的聚烯烃树脂发泡片材中的发泡剂，可使用所谓的化学发泡剂和物理发泡剂；作为化学发泡剂，可列举的有生成氮气的热分解型发泡剂(偶氮二碳酸胺、偶氮二异丁腈、二亚硝基五亚甲基四胺、对甲苯磺酰肼、p,p'-氧基-双(苯磺酰肼)等)，生成二氧化碳气体的热分解型无机发泡剂(碳酸氢钠、碳酸铵和碳酸氢铵等)等；作为物理发泡剂，可列举的有丙烷、丁烷、水和二氧化碳气体等。在它们当中，对高温条件和火焰呈惰性的物质，如水和二氧化碳气体等是适宜的。特别是当聚丙烯树脂用作构成发泡层的树脂时，适宜使用二氧化碳气体。

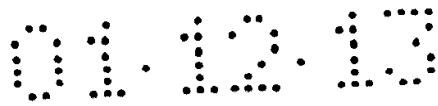
本发明中，可有利地根据发泡剂的种类和树脂种类等因素适当控制发泡剂的用量，以获得所需的发泡放大倍数。

下面说明构成非发泡层的聚烯烃树脂材料。

用于本发明的聚烯烃树脂发泡片材的非发泡层的聚烯烃树脂的特征是，聚烯烃含有 10 重量%或更多的回收聚烯烃树脂，所述回收聚烯烃树脂经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法(熔融-凝固方法)循环，上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。

通过使非发泡层中包含回收聚烯烃材料，可很容易形成厚度不均匀性较小的非发泡层。结果，在形成发泡层时可防止泡沫破损，并可有效地获得表面外观优异的发泡片材。

本发明中，具有长支链的聚烯烃为支化指数[A]满足  $0.20 \leq [A] \leq 0.98$  的聚烯烃树脂，并且是例如由两个或多个选自具有 2~10 个碳原子的烯烃单体构成的



烯烃共聚物，和具有 2~6 个碳原子的烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、和己烯等的烯烃均聚物。共聚物可以是任何嵌段共聚物、无规共聚物和接枝共聚物。从耐热性的角度考虑，特别优选聚丙烯树脂。

5 作为支化指数[A]满足  $0.20 \leq [A] \leq 0.98$  的聚烯烃，其实例为由 Montel 生产的 PF-814 聚丙烯。

支化指数表示长链支化程度，是由下述方程定义的一个数值。

$$\text{支化指数}[A] = [\eta]_{\text{Br}} / [\eta]_{\text{Lin}}$$

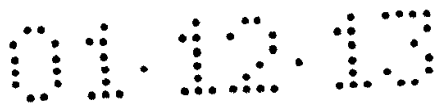
10 这里， $[\eta]_{\text{Br}}$  为具有长支链的聚烯烃树脂的特性粘度， $[\eta]_{\text{Lin}}$  为与具有长支链的聚烯烃树脂具有相同的重复单元和相同重均分子量的线性聚烯烃的特性粘度。

特性粘度也称为特性粘数，特别地，它取决于聚合物分子的分子量和支化程度。因此，当具有长支链的聚合物与具有相同重均分子量的线性聚合物相比时，特性粘度说明聚合物的支化程度，并用上述特性粘度之比作为支化指数。Eriot 等[J. Appl. Polym. Sci. 14, 2947-2963(1970)]公开了一种测定聚丙烯特性粘度的方法。可使用溶解在四氢化萘或邻二氯苯中的样品，在例如 135°C 下测定聚丙烯的特性粘度。可使用多种方法测定重均分子量(Mw)，特别优选使用公开于 M. L. McConnel, American Laboratory, May, 63-75(1978)中的方法，即小角激光散射强度测定法。

20 本发明中，作为重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃树脂，可使用重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的、例如为由两个或多个选自具有 2~10 个碳原子的烯烃单体构成的烯烃共聚物，和具有 2~6 个碳原子的烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、和己烯等的烯烃均聚物的聚烯烃树脂。共聚物可以是任何嵌段共聚物、无规共聚物和接枝共聚物。从耐热性的角度考虑，特别优选聚丙烯树脂。

25 作为生产重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚丙烯树脂的方法，可以例举下述方法。

在第一步中，在给定的聚合温度和聚合压力下，通过加入给定量的三烷基铝如三乙基铝等、硅烷化合物如叔丁基正丙基二甲氧基硅烷等、以及预先活化的固体催化剂组分，使丙烯聚合。在不使催化剂失活下将所得的聚合物连续地转移至第二步中。第二步中，在给定的聚合温度和聚合压力下，加入丙烯和氢气，同时保持氢气作为分子量调节剂以给定的浓度，并使丙烯连续聚合，同时



加入从第一步中转移来的含催化剂的聚合物，以及三烷基铝和硅烷化合物，以获得具有高特性粘度的聚合物。

可以通过调节构成树脂的单体的加入量来控制聚丙烯树脂的重均分子量。

5 作为聚烯烃树脂的熔融-凝固法的一个实例，可列举这样的一种方法，其中在塑化设备中(例如挤出机)，使例如为颗粒形式的处于固体状态的聚烯烃树脂熔融，将其挤出为任何形式，如线料或片状形式等，并通过冷却使其凝固。通常，由聚合得到的聚合物是以粉末形式获得的，并且通常该粉末经历一次熔融-凝固，以得到用于各种领域的颗粒。因此短语“经历至少两个熔融-凝固的方法(或者包括熔融和凝固的方法)循环”是指将粉末加工成颗粒，并进行至少  
10 一次熔融-凝固过程，如模塑等。

也可以回收使用成型体如膜和片材等，或者在生产上述成型制品中产生的不规则物料，并在本发明方法中用作回收的聚烯烃，其中上述成型体是使用具有长支链的聚烯烃和/或重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃，通过适当的成型方法如挤出成型等制得的。

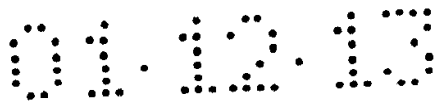
15 当这种成型体或不规则物料回收用于本发明中时，该成型体或不规则物料可含有非具有长支链的聚烯烃和/或重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃的聚烯烃树脂。

有利地，回收的聚烯烃可以是通过至少两个熔融-凝固的方法的循环得到的，并且熔融-凝固方法的循环次数不受特别限制，通常优选使用经两个或三个  
20 熔融-凝固方法循环得到的回收聚烯烃树脂。

形成聚烯烃树脂非发泡层的聚烯烃树脂材料含有 10 重量%或更多的上述回收聚烯烃。当回收聚烯烃的量小于 10 重量%时，在形成的非发泡层中会出现厚度的不均匀，并且在某些情形下不能获得在形成发泡层时防止泡沫破损的效果。结果难以获得表面平滑的发泡片材。从通过熔融-凝固方法得到的树脂的  
25 劣化角度考虑，更优选回收聚烯烃的含量为 20~80 重量%，特别优选 30~50 重量%。

用于非发泡层的聚烯烃可仅由上述回收聚烯烃构成，当所含回收聚烯烃的量为 10 重量%或更多时，可含有非上述回收聚烯烃的聚烯烃树脂。

30 作为可与回收聚烯烃一起使用的聚烯烃树脂，可列举选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃的聚烯烃树脂，该聚烯烃树脂没有



经历熔融-再凝固过程。而且，也可以使用非具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃的聚烯烃树脂。还可以使用用羧酸和酸酐改性的聚烯烃树脂。而且还可以使用烯烃与可与该烯烃聚合的单体的共聚物，且该共聚物还可用羧酸和酸酐进行改性。

- 5        可以将回收的聚烯烃和可与上述回收的聚烯烃一起使用的聚烯烃树脂在其用于非发泡层之前，预先进行熔融捏合，得到组合物。在该操作中，可以混合使用所需的添加剂。

10       本发明的发泡片材还可以与一层状物(以下有时称为其它的层)进行层压，该层状物不是聚烯烃树脂发泡层和含 10 重量%或更多的回收聚烯烃的聚烯烃树脂非发泡层。

上述其它的层可以与聚烯烃树脂发泡层和/或聚烯烃树脂非发泡层进行共挤出，或者通过粘合剂层和粘合剂树脂层进行层压。

- 15       通过层压其它的层，可改善力学性能如弯曲刚性、抗压强度、表面刮擦性能、尺寸稳定性等，以及例如耐热性、热绝缘性、气体阻隔性能、成型性能等，并可赋予光泽、表面平滑性、良好外观等。作为其它的层，可列举的有织物、无纺织物、针织织物、片材、模和网状物等。

- 20       可根据目的适当选择其它层的材料，其实例包括热塑性树脂、热固性树脂、橡胶、热塑性弹性体、天然纤维如大麻等、以及矿物如硅酸钙等。而且，也可以使用木材、纸、由聚丙烯和聚苯乙烯等制得的合成纸、金属如铝和铁等的箔片和薄板等。这一其它层还可被赋予凹凸型式如纹理等，或者被印刷或染色等。这一其它的层可以是单层结构，或者由两层或多层构成的多层结构。

构成这一其它层的热塑性树脂的实例包括聚烯烃树脂、乙烯-乙烯基酯共聚物及其皂化物、聚酯树脂、聚酰胺基树脂、和含卤素的树脂等。

- 25       当本发明的聚烯烃树脂发泡片材用于食品容器时，优选上述由热塑性树脂构成的层具有一其它层，例如非拉伸的聚丙烯膜(CPP)、拉伸聚丙烯膜(OPP)、乙烯-乙烯基酯共聚物膜(EVOH)等。

本发明的聚烯烃树脂发泡片材优选具有一由共混有二噁类化合物抑制剂的热塑性树脂膜构成的层作为其它的层，以抑制片材燃烧时对环境负荷。

- 30       当本发明的聚烯烃树脂发泡片材用于包装易于变质的物质如蔬菜、鲜花等时，可使用由含乙烯气体吸收剂、保鲜剂、除臭剂、杀菌剂等的热塑性树脂膜





构成的层作为其它的层。

层压在发泡片材上的膜可以是由单一膜构成的单层膜，或者通过两层膜或多层膜层压得到的多层膜。层压在发泡片材上的膜的厚度优选为  $10\sim 100\ \mu\text{m}$ ，在多层膜的情形时优选  $50\sim 200\ \mu\text{m}$ 。

- 5 当按照本发明得到的聚烯烃树脂发泡片材用于食品容器时，层压到发泡片材上的膜的具体实例包括厚度为  $50\sim 100\ \mu\text{m}$  的 CPP 膜，厚度为  $100\ \mu\text{m}$  的、由 CPP 层/粘合剂层/EVOH 层/粘合剂层构成的三组分四层多层膜，厚度为  $100\ \mu\text{m}$  的、由 CPP 层/粘合剂层/EVOH 层/粘合剂层/PP 层构成的三组分五层多层膜，厚度为  $100\ \mu\text{m}$  的、由 CPP 层/粘合剂层/尼龙层/EVOH 层/粘合剂层/PP 层构成的三组分五层多层膜等。
- 10

在本发明的聚烯烃树脂发泡片材中，可以在聚烯烃树脂发泡层的至少一个表面上直接地，也就是不通过其它层，或者非直接地，即通过一个或多个其它层，层压含 10 重量%或更多的回收聚烯烃的聚烯烃树脂非发泡层。

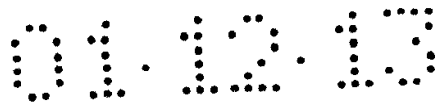
- 在这种情形下，作为在上述发泡层和非发泡层之间提供的其它层，适宜使用由聚烯烃树脂制得的其它层，其中所述聚烯烃树脂选自上述具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1\times 10^5$  或更高的聚烯烃。通过使用这一层作为中间层，可稳定地获得表面平滑性良好的发泡片材，并且所得片材的表面平滑性也非常好。
- 15

- 可通过下述方法提供上述的其它层，例如，通过一粘合剂层将相应于上述层的片材(或膜)层压到上述发泡片材上的方法，以及将上述其它层热压到发泡层和非发泡层上的方法。
- 20

包含在本发明的聚烯烃树脂发泡片材中的发泡层的发泡比优选为 2 倍至 40 倍。可以通过调节所用发泡剂的加入量和成型加工时的物理条件，来控制发泡片材的发泡层的发泡比。

- 25 本发明的聚烯烃树脂发泡片材的厚度优选为  $0.1\sim 3\text{mm}$ 。可以根据片材的用途等适当地确定非发泡层的厚度，且非发泡层的厚度不受限制，该厚度优选为  $1\ \mu\text{m}$  或更大，更优选  $10\ \mu\text{m}$  或更大，进一步优选  $50\ \mu\text{m}$  或更大。

- 至于本发明的聚烯烃树脂发泡片材的构成，其实例还有通过在发泡层两侧层压非发泡层的、结构为非发泡层/发泡层/非发泡层的发泡片材，以及通过一个非发泡层层压两个发泡层并且进一步在发泡层的两个外侧层压非发泡层得到
- 30



的、结构为非发泡层/发泡层/非发泡层/发泡层/非发泡层的发泡片材。

而且，还可列举的有结构为含回收的聚烯烃树脂的非发泡层/不含回收的聚烯烃树脂的非发泡层/发泡层/不含回收的聚烯烃树脂的非发泡层/回收的聚烯烃树脂的非发泡层的发泡片材。

- 5 本发明的聚烯烃树脂发泡片材的每一层中均可适当地含有添加剂。作为添加剂，可列举的有抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、消雾剂、防雾剂、增塑剂、抗静电剂、润滑剂、着色剂、二噁类化合物抑制剂、乙烯气体吸收剂、除臭剂、保鲜剂、杀菌剂等。这些添加剂可以混合使用。在本发明的片材中，这些添加剂可以混合在发泡层中，非发泡层中，以及这二者中。优选含有在其中
- 10 混合入二噁类化合物抑制剂的、由热塑性树脂膜构成的层作为其它的层，以抑制特别是在片材燃烧时对环境负荷。

当由本发明方法得到的聚烯烃树脂发泡片材用于包装易于变质的物质如蔬菜、鲜花等时，可使用由含乙烯气体吸收剂、保鲜剂、除臭剂和杀菌剂等的热塑性树脂膜构成的层作为其它的层。

- 15 至于在本发明方法中的添加剂的混合，可预先将由本发明方法得到的聚烯烃树脂发泡片材的构成材料和添加剂进行捏合，以得到使用的树脂组合物，或者可以通过干混将添加剂母料或添加剂本身进行混合。

下面将对本发明的聚烯烃树脂发泡片材的生产方法进行描述。

- 20 在本发明的生产方法中，将含有发泡剂的聚烯烃树脂层 1 和含有 10 重量%或更多的回收聚烯烃树脂的聚烯烃树脂层 2 进行共挤出，并将聚烯烃树脂层 1 进行发泡，以得到聚烯烃树脂发泡片材，其中上述回收的聚烯烃树脂经历至少两个包括熔融和凝固聚烯烃的方法循环，上述聚烯烃选自具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃(再凝固的聚烯烃树脂)。

- 25 通常，通过加热将含有发泡剂的聚烯烃树脂和含有 10 重量%或更多回收聚烯烃树脂的聚烯烃树脂进行塑化，并使它们通过具有可层压它们的结构的模头进行层压，进而从该模头将其共挤出。在本发明的方法中，通过塑化含发泡剂的聚烯烃树脂得到的聚烯烃树脂层 1，主要是在发泡之前从模头将其挤出，虽然发泡可以在模头中引发。

- 30 在本发明的方法中，作为共挤出用的模头，优选使用扁平模头(例如 T 模头和衣架式模头等)、直模头和圆口模头(直角模头等)等，然而对模头不必有限



制。

对于圆口模头，优选其口径为约 50mm $\phi$ 或更大，更优选约 80 mm $\phi$ 或更大。若需要的话，可对共挤出的聚烯烃发泡片材进行拉伸。

5 作为拉伸聚烯烃树脂发泡片材的方法，可列举下述方法：沿内心轴对经圆口模头挤出的发泡片材进行拉伸的方法；通过气流使经圆口模头挤出的片材膨胀的方法；通过拉幅拉伸机沿 TD 方向对经 T 模头挤出的片材进行拉伸的方法等。

在对从圆口模头挤出的发泡片材进行拉伸的情形下，优选拉伸比为 2 倍或更大和 10 倍或更小，更优选 2.5 倍或更大和 10 倍或更小，特别优选 3 倍或更大和 10 倍或更小。当拉伸比小于 2 倍时，在片材的表面会形成褶皱。另一方面，当拉伸比大于 10 倍时，拉伸过程中片材会破损。这里，拉伸比是指拉伸后发泡片材的内径与圆口模头内径的比。

对于通过拉幅拉伸机沿 TD 方向对经 T 模头挤出的片材进行拉伸的情形，沿 TD 方向优选拉伸比为 2 倍或更大和 4 倍或更小。

15 为提高发泡层的发泡比，优选使从模头挤出的片材经过一真空室。在真空室中，进一步对发泡层进行发泡，通过这一过程可得到具有高发泡比的发泡层的发泡片材。

在本发明的方法中，可在含发泡剂的聚烯烃树脂层 1 的至少一个表面上，不通过其它层而直接地层压上聚烯烃树脂层 2，并进行共挤出。

20 或者是，在含发泡剂的聚烯烃树脂层 1 上，通过一个或多个层而非直接地层压上聚烯烃树脂层 2，并进行共挤出。

在该情形下，作为上述在含发泡剂的聚烯烃树脂层 1 和含回收聚烯烃树脂的聚烯烃树脂层 2 之间的那一层，适宜的是由选自上述为回收聚烯烃树脂原料的聚烯烃树脂制得的层，所述聚烯烃树脂为具有长支链的聚烯烃和重均分子量为  $1 \times 10^5$  或更高的聚烯烃。通过共挤出作为中间层的这一层，可更稳定地制得表面平滑性良好的发泡片材，并且所得发泡片材的表面平滑性也是优异的。

下面将参考附图描述本发明聚烯烃树脂发泡片材的生产方法的一个实例。

30 在该实例中，使用二氧化碳作为发泡剂，熔融在第一挤出机中进行，在由通过混合二氧化碳制备的聚烯烃树脂制得的、已经热塑化的一个层的两个表面上，通过双螺杆挤出机熔融挤出颗粒，然后将挤出的材料冷却并使其凝固，得

到长支链的聚丙烯树脂。在第二挤出机中，将 40 重量份这一长支链的聚丙烯树脂和 60 重量份未经过熔融-再凝固过程的聚丙烯进行熔融捏合，得到一树脂组合物。在一模头中对由该树脂组合物制得的热塑化的层进行层压并共挤出，并使中间层发泡，得到具有非发泡层/发泡层/非发泡层三层结构的聚烯烃树脂发泡片材。

图 1 显示了生产本发明聚烯烃树脂发泡片材所用生产设备的一个实例。生产设备 1 具有挤出发泡层构成材料用的第一挤出机 3，挤出非发泡表面层构成材料用的第二挤出机 5，模头 7，模芯(mandrel) 9 和牵引辊 11。

第一挤出机 3 具有树脂加料用的料斗和加入二氧化碳气体发泡剂用的泵 6。对从料斗加入挤出机 3 的机筒的聚丙烯树脂进行熔融，同时使其移向模头 7。在聚丙烯树脂在挤出机中良好熔融所经过的位置处向挤出机中加入二氧化碳气体，并使其均匀分散入熔融聚丙烯树脂中。使含发泡剂的熔融聚丙烯移入模头 7。优选这样的方案，其中使用公知的弯型挤出机作为第一挤出机，并将二氧化碳气体在压力下从弯孔加入。

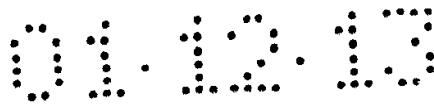
在第二挤出机 5 中熔融捏合 40 重量份具有长支链的聚丙烯和 60 重量份未经过熔融-再凝固过程的聚丙烯，得到树脂组合物，将该组合物从上述挤出机 5 中移入模头 7，其中具有长支链的聚丙烯是通过在双螺杆挤出机中熔融挤出、冷却并凝固制备的。

在模头中在熔融条件下，对发泡层的构成材料和非发泡层的构成材料进行层压并挤出，层压后在模头中的停留时间优选为约 0.1~约 20 秒，更优选约 0.5~约 15 秒。

通过模芯 9 将从模头中以管状形式加入的三层发泡片材进行模塑，使其成型为具有给定直径的管 15，并在冷却后通过牵引辊 11 进行折叠和拉伸。将其在两个折叠部分进行切割，得到两个三层发泡片材。当仅在一个折叠部分切割时，得到一个宽度更大的三层发泡片材。

当对两个所得的三层发泡片材进行层压时，得到具有非发泡层/发泡层/非发泡层/非发泡层/发泡层/非发泡层六层结构的发泡片材，或非发泡层/发泡层/非发泡层/发泡层/非发泡层五层结构的发泡片材。而且，可对三个或更多个上述三层发泡片材进行层压。

在剖视图图 2 中显示了模头的适宜结构。该实例中的模头为一圆口模头。



模头 7 具有形成发泡层的树脂用的流道 23a 和 23b, 以及形成非发泡层的树脂用的流道 24、24a、24b、24c 和 24d。

第一挤出机 3 的机头 21 连接到模头 7 的树脂流道方向的起始流动侧的端部, 第二挤出机 5 的机头 22 连接到起始流动侧的侧部。从机头 21 进料的、发泡发泡层用的熔融树脂首先进入流道 23a, 并移向模头出口方向。这样, 树脂经通道 P 分枝, 并加入到流道 23b 中。

另一方面, 从第二挤出机 5 的机头加入形成非发泡层用的熔融树脂, 并在流道 24 分成 24a 和 24b, 如此进料目的是粘附流道 23b 的两个表面, 以覆盖发泡层的两个表面, 并在 25a 形成多层。进料入流道 24a 和 24b 的熔融树脂是经一分割流道(未示出)加入的, 该分割流道类似于通路 P 分成 24c 和 24d, 以覆盖流道 23a 的火焰层的两个表面, 并在 25b 形成多层。

将在 25a 和 25b 形成具有三层结构的圆柱形的熔融树脂, 从模头出口 26 进行挤出。通过释放进入大气压力下, 在发泡层构成树脂中的二氧化碳气体膨胀形成气泡, 结果形成发泡层。

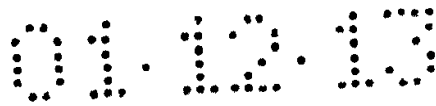
在上述方法中, 优选熔融树脂的排出量(Q: kg/小时·mm)和模头 7 的内径(D:mm)满足关系  $Q/D \geq \text{约 } 0.3\text{kg/小时}\cdot\text{mm}$ , 更优选满足关系  $Q/D \geq \text{约 } 0.6\text{kg/小时}\cdot\text{mm}$ 。

模头出口 26 的模唇间隙优选为约 0.5~约 3mm, 更优选约 1~约 2mm。模头出口处的锥度角优选为约  $0^\circ$ ~约  $5^\circ$ , 更优选约  $0^\circ$ ~约  $1^\circ$ 。锥段长度优选为约 10mm 或更小, 更优选约 5mm 或更小。模头的中心部分与锥段在模头出口处形成的角度优选为约  $45^\circ$ ~约  $80^\circ$ , 更优选约  $50^\circ$ ~约  $70^\circ$ 。

在上述实例中, 任何情形下均可使用单螺杆挤出机, 然而也可以使用双螺杆挤出机等。特别是, 挤出发泡层构成材料时优选使用双螺杆挤出机。

在上述实例中, 尽管使用圆口模头作为模头 7, 但有利地, 本发明方法中所用的模头可具有适于形成多层片材的内部结构, 如上所述, 可使用扁平模头(例如 T 模头和衣架式模头等)和直模头。

本发明的聚烯烃树脂发泡片材可通过模塑等方法加工, 若需要的话, 可用于各种领域。具体地, 该片材可用于食品容器如在电烤箱(HMR)等中使用的容器, 热绝缘材料, 运动场地的缓冲材料, 包装材料等, 汽车部件如热绝缘材料和车顶材料等, 密封材料, 建筑材料, 在航空和航天工业中需要使用具有热绝



缘性能树脂的领域等等。特别地，该片材与由阻隔树脂制得的层进行层压，可适用作食品容器，如用于微波炉中的容器。作为食品容器的实例，可列举盘、杯和盒等。

按照本发明，可有效地防止聚烯烃树脂发泡层的发泡中的泡孔破损，并可  
5 提供具有良好表面平滑性的聚烯烃树脂发泡片材。

可按照下述方法评价聚烯烃树脂发泡片材的表面平滑性。

按照 JIS B0601 定义的在中心线处测定平均粗糙度的方法，从试样(发泡片材)上的任何点经 1cm 长度，以 0.3mm/sec 的扫描速度测定表面粗糙度。该测试在任何三个点上进行，所得表面粗糙度的平均值称为发泡片材的表面粗糙度  
10 Ra。当 Ra 值较小时，发泡片材的表面平滑性较好。

尽管通常聚丙烯基树脂发泡片材的 Ra 为约  $4.8 \mu\text{m}$ ，但是在本发明中，可得到 Ra 为  $3.8 \mu\text{m}$  或更小的表面平滑性优异的片材。

#### 实施例

下述实施例对本发明作出说明，但并不限制本发明的范围。

按照下述方法评价每一实施例所得的发泡片材的表面平滑性。  
15

将给定形式的试样放置在针型粗糙度测试仪(商品名: Sufcom 570A; 由 Tokyo Seiki K. K. 制造)上，并按照 JIS B0601 定义的在中心线处测定平均粗糙度的方法，从试样上的任何点经 1cm 长度，以 0.3mm/sec 的扫描速度测定表面粗糙度。在任何三个点上进行该测试，用所得表面粗糙度的平均值作为发泡片材  
20 的表面粗糙度。当 Ra 值较小时，发泡片材的表面平滑性较好。

#### 实施例 1

按照下述方法制备非发泡层/发泡层/非发泡层的、具有两类和三层结构的聚烯烃树脂发泡片材。

#### (发泡层的构成材料)

用通过共混重量比为 70/30 的聚丙烯和聚乙烯制得的混合物作为发泡层的构成材料，所述聚乙烯是通过两步聚合法得到的。下面将描述制备该丙烯的方法、对它造粒的方法以及发泡层构成材料的混合方法。  
25

#### (1)固体催化剂的合成

向一配有搅拌器的 200L 不锈钢反应器中以氮气吹扫，然后向其中加入 80L  
30 己烷、6.55mol 四丁氧基钛、2.8mol 邻苯二甲酸二异丁酯和 98.9mol 四乙氧基

硅烷，得到均匀的溶液。然后在保持反应器温度为 5°C 的同时，经 5 小时逐渐地滴加入 51L 丁基氯化镁在二异丁基醚中的溶液，其浓度为 2.1mol/L。加完后，再对混合物搅拌 1 小时，然后在室温下分成固体和液体，并用 70L 甲苯洗涤固体，重复三次。随后向该溶液中加入甲苯，使得浆液的浓度为 0.6kg/L，然后向其中加入 8.9mol 正丁基醚和 274mol 四氯化钛的混合溶液，然后再加入 20.8mol 邻苯二甲酰氯，并使其在 110°C 下反应 3 小时。反应完成后，在 95°C 下用甲苯洗涤反应溶液两次。然后将浆液的浓度控制为 0.6kg/L，然后加入 3.13mol 邻苯二甲酸二异丁酯、8.9mol 二正丁基醚和 137mol 四氯化钛，并使其在 105°C 下反应 1 小时。反应完成后，在相同的温度下将反应溶液分成固体和液体，然后在 95°C 下用 90L 甲苯洗涤固体相两次。然后将浆液浓度控制为 0.6kg/L，然后加入 8.9mol 二正丁基醚和 137mol 四氯化钛，并使其在 95°C 下反应 1 小时。反应完成后，在相同的温度下将反应溶液分成固体和液体，然后在相同的温度下用 90L 甲苯洗涤固体相三次。随后将浆液浓度控制为 0.6kg/L，然后加入 8.9mol 正丁基醚和 137mol 四氯化钛，并使其在 95°C 下反应 1 小时。反应完成后，在相同的温度下将反应溶液分成固体和液体，然后在相同的温度下用 90L 甲苯洗涤固体相三次，然后进一步用 90L 己烷洗涤三次，然后在减压下干燥，得到 11.0kg 固体催化剂组分。

固体催化剂组分含有 1.9 重量%的钛原子、20 重量%的镁原子、8.6 重量%的邻苯二甲酸酯、0.05 重量%的乙氧基、和 0.21 重量%的丁氧基，并具有优异的颗粒性能且不含细粉末。

## (2) 固体催化剂组分的预先活化

向一配有搅拌器的、容积为 3L 的不锈钢高压釜中加入 1.5L 已充分脱水和脱气的正己烷、37.5mmol 三乙基铝、3.75mmol 叔丁基正丙基二甲氧基硅烷和 15g 上述固体催化剂组分，并在保持反应器温度为 5~15°C 的同时，经 30 分钟连续地加入 15g 丙烯，以进行固体催化剂组分的预先活化。

## (3) 丙烯的聚合

### 第一步

在一容积为 300L 的不锈钢反应器中，连续地加入 1.3mmol/h 的三乙基铝、0.13mmol/h 的叔丁基正丙基二甲氧基硅烷和 0.51g/h 的已预先活化的固体催化剂组分，同时以 57kg/h 的速度加入液体丙烯，以保持聚合温度 60°C 和聚合压

力  $27\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，在基本上无氢气下进行丙烯的聚合，以  $2.0\text{kg}/\text{h}$  的速度得到聚合物。该方法中聚合物的产量为  $3920\text{g}/1\text{g}$  催化剂，并对部分生成的聚合物进行取样和分析，结果其特性粘度为  $7.7\text{dl}/\text{g}$ 。将所得聚合物连续转移到第二反应器中，而催化剂未去活。

#### 5 第二步

在一配有搅拌器的容积为  $1\text{m}^3$  的流化床反应器中，通过加入由第一反应器转移来的含催化剂的聚合物、 $60\text{mmol}/\text{h}$  的三乙基铝和  $6\text{mmol}/\text{h}$  的叔丁基正丙基二甲氧基硅烷，同时加入丙烯和氢气，以保持聚合温度  $80^\circ\text{C}$ ，聚合压力  $18\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，气相中的氢气浓度  $8\text{vol}\%$ ，来连续地进行丙烯的聚合，以  $18.2\text{kg}/\text{h}$  的速度得到聚合物。该聚合物的特性粘度为  $1.9\text{dl}/\text{g}$ 。

由上述结果发现，在第二步聚合中的聚合物产量为  $31760\text{g}/1\text{g}$  催化剂，第一聚合反应器与第二聚合反应器的聚合重量比为  $11/89$ ，在第二步聚合中形成的聚合物的特性粘度为  $1.2\text{dl}/\text{g}$ 。

#### (4)聚丙烯的造粒

15 向 100 重量份在上述第二步反应中得到的聚丙烯粉末中，加入 0.1 重量份硬脂酸钙、0.05 重量份基于部分位阻酚的抗氧化剂(商品名: Irganox 1010, 由 Chiba Specialty Chemicals 生产)、以及 0.2 重量份基于酚的抗氧化剂(商品名: Smilizer BHT, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产), 并在挤出机中在  $230^\circ\text{C}$  下对其进行熔融捏合, 得到熔体流动速率(MFR)为  $12\text{g}/10$  分钟的粒料。

#### 20 (5)发泡层构成材料的共混

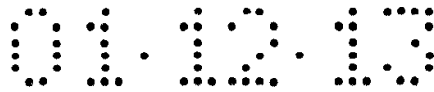
将经上述方法(1)~(4)得到的丙烯粒料和聚乙烯粒料(商品名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产), 以重量比  $70/30$  进行干混。

#### (非发泡层的构成材料)

25 用同向双螺杆挤出机(商品名: PCM45; 由 Ikegai K.K.制造; 螺杆直径:  $45\text{mm}$ ; 螺杆 L/D: 30), 在螺杆转速  $200\text{rpm}$  下, 对具有长支链的聚丙烯粒料(商品名: Polypropylene PF814, 由 Montel 生产; 熔点:  $159.0^\circ\text{C}$ ; 结晶温度:  $130.1^\circ\text{C}$ ; MFR:  $2.2\text{g}/10$  分钟)进行熔融捏合, 在模头温度  $240^\circ\text{C}$  下挤出得到线料, 在水中冷却并使其凝固, 然后用切割机切割, 得到树脂粒料。将 21 重量份该树脂粒料、49 重量份未经过两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯粒料(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)、和 30 重量份聚乙烯粒料(商品

30





名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产)进行干混, 得到用作非发泡层构成材料的混合物。

(挤出发泡)

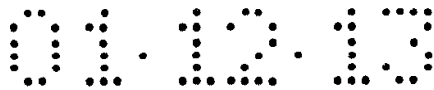
使用通过将一 90φmm 的圆口模头连接到一 50φmm 双螺杆挤出机和一  
5 32φmm 单螺杆挤出机得到的设备。通过共混 1 重量份芯材(商品名: Hydrocerol;  
由 Baylinger Ingelhyme Chemicals 生产)和 100 重量份发泡层用的 70/30(重量比)  
的聚丙烯/聚乙烯混合物, 得到一混合物, 将该混合物加入到 50φmm 的双螺杆  
挤出机中, 在熔融捏合的同时向其中再注射入 1 重量份二氧化碳气体, 以充分  
捏合树脂混合物和二氧化碳气体, 然后将该混合物加入到控制在 210°C 的模头  
10 中。另一方面, 将上述非发泡层用的干混混合物加入到 32φmm 的单螺杆挤出  
机中, 熔融捏合并加入到控制在 210°C 的模头中。将从 50φmm 双螺杆挤出机  
中来的发泡层用的树脂组合体和从 32φmm 单螺杆挤出机中来的非发泡层用的  
树脂组合体在模头中进行层压, 然后挤出形成柱面体, 并沿着外径为 210mm、  
直接设置在模头之后的模芯, 使挤出的柱面体片材膨胀, 同时通过流经内部的  
15 6°C 的循环水冷却。通过切割机切割如此得到的柱面体形两类三层发泡片材,  
打开得到平面形的两类三层发泡片材, 并通过拉伸机拉伸。对所得发泡片材的  
物理性能进行评价。结果列于表 1 中。

## 实施例 2

以与实施例 1 相同的方式生产片材, 所不同的是使用下述树脂混合物作为  
20 非发泡层的构成材料, 并对其物理性能进行评价。结果列于表 1 中。所得发泡  
片材的非发泡层含有 48 重量%的回收聚烯烃树脂。

(非发泡层的构成材料)

使用与实施例 1 中生产的发泡片材的发泡层具有相同组成的发泡层, 以及  
由具有长支链聚丙烯制得的非发泡层(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)。  
25 在已经热塑化的发泡层的构成树脂的两侧, 层压已经热塑化的非发泡层的构成  
树脂, 并从控制在 210°C 的模头中共挤出, 同时对上述发泡层的构成树脂进行  
发泡, 得到片材。沿着已被流经内部的 6°C 循环水冷却的内模芯, 对该片材进  
行拉伸, 同时通过冷却使其凝固, 得到两类三层发泡片材, 其层结构为非发泡  
层/发泡层/非发泡层=80/2200/80 μm。在该片材上层压一厚度为 100 μm 的多  
30 层膜, 该膜是通过层压热塑化的构成树脂制得的, 其层构成为非拉伸的聚丙烯



层/马来酸酐改性的聚丙烯层/乙烯-乙烯基酯共聚物皂化物层/马来酸酐改性的聚丙烯层/非拉伸的聚丙烯层=25/10/30/10/25 μm, 从 210°C 的模头中共挤出上述层压物, 沿着已被流经内部的 10°C 循环水冷却的冷却辊, 通过拉伸挤出物使挤出物冷却并凝固。粉碎如此得到的多层片材, 得到一树脂材料。向 35 重量份所得的树脂材料中配混入 35 重量份未经两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产), 以及 30 重量份聚乙烯(商品名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 生产), 得到所使用的树脂混合物。

### 实施例 3

10 使用下面描述的树脂(A)和树脂(B)作为非发泡层的构成材料, 并按照下述方法由共挤出发泡法制备三类五层聚烯烃基树脂发泡片材, 该片材的构成为树脂(A)的非发泡层/树脂(B)的非发泡层/发泡层/树脂(B)的非发泡层/树脂(A)的非发泡层, 并对该片材的物理性能进行评价。结果列于表 1 中。

(非发泡层的构成材料)

#### 15 树脂(A)

用同向双螺杆挤出机(商品名: PCM45; 由 Ikegai K.K. 制造), 在螺杆转速 200rpm 下, 对具有长支链的聚丙烯粒料(商品名: Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)进行熔融捏合, 在模头温度 240°C 下挤出得到线料, 在水中冷却并使其凝固, 然后用切割机切割, 得到树脂粒料。将 21 重量份该树脂粒料、49 重量份未

20 经过两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯粒料(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)、和 30 重量份聚乙烯粒料(商品名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd. 生产)进行干混, 得到用作非发泡层构成材料(A)的混合物。

#### 树脂(B)

25 长支链聚丙烯(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)用作非发泡的构成材料(B)。

(挤出发泡)

使用配有挤出发泡层的 50φmm 双螺杆挤出机、挤出非发泡层的两个 32φmm 单螺杆挤出机和—90φmm 圆口模头的设备。通过混合 1 重量份芯材(商品名: Hydrocerol; 由 Baylinger Ingelhyme Chemicals 生产)和 100 重量份发泡层

30

用的 70/30(重量比)的聚丙烯/聚乙烯混合物, 得到一混合物, 将该混合物加入到 50φmm 的双螺杆挤出机中, 在熔融捏合的同时向其中再注射入 1 重量份二氧化碳气体, 以充分捏合树脂混合物和二氧化碳气体, 然后加入到模头中。另一方面, 分别将非发泡层用的树脂(A)加入到 32φmm 的单螺杆挤出机中, 并将树脂(B)加入到另一 32φmm 的单螺杆挤出机中, 熔融捏合并分别加入到模头中。将从 50φmm 双螺杆挤出机中来的发泡层用的树脂组合物, 以及非发泡层用的树脂(A)和树脂(B)在模头中以熔融状态进行层压, 然后挤出形成柱面体, 并沿着外径为 210mm、直接设置在模头之后的模芯, 使挤出的柱面体片材膨胀, 同时冷却。通过切割机切割如此得到的柱面体形三类五层发泡片材, 打开得到平面形的发泡片材, 并通过拉伸机拉伸。

#### 实施例 4

##### (发泡层构成材料的共混)

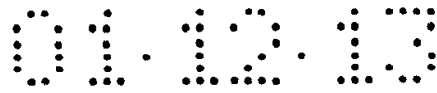
将经上述方法(1)~(4)得到的聚丙烯粒料和聚乙烯粒料(商品名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产), 以重量比 70/30 进行干混。

##### (非发泡层的构成材料)

用同向双螺杆挤出机(商品名: PCM45; 由 Ikegai K.K.制造; 螺杆直径: 45mm; 螺杆 L/D: 30), 在螺杆转速 200rpm 下, 对具有长支链的聚丙烯粒料(商品名: Polypropylene PF814, 由 Montel 生产; 熔点: 159.0°C; 结晶温度: 130.1°C; MFR: 2.2g/10 分钟)进行熔融捏合, 在模头温度 240°C 下挤出得到线料, 在水中冷却并使其凝固, 然后用切割机切割, 得到树脂粒料。将 30 重量份该树脂粒料和 70 重量份未经过两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯粒料(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)进行干混, 得到用作非发泡层构成材料的混合物。

##### (挤出发泡)

使用通过将一 90φmm 的圆口模头连接到一 50φmm 双螺杆挤出机和一 32φmm 单螺杆挤出机得到的设备。通过共混 1 重量份芯材(商品名: Hydrocerol; 由 Baylinger Ingelhyme Chemicals 生产)和 100 重量份发泡层用的 70/30(重量比)的聚丙烯/聚乙烯混合物, 得到一混合物, 将该混合物加入到 50φmm 的双螺杆挤出机中, 在熔融捏合的同时向其中再注射入 1 重量份二氧化碳气体, 以充分捏合树脂混合物和二氧化碳气体, 然后将该混合物加入到控制在 210°C 的模头



中。另一方面，将上述非发泡层用的干混混合物加入到  $32\phi\text{mm}$  的单螺杆挤出机中，熔融捏合并加入到控制在  $210^\circ\text{C}$  的模头中。将从  $50\phi\text{mm}$  双螺杆挤出机中来的发泡层用的树脂组合物和从  $32\phi\text{mm}$  单螺杆挤出机中来的非发泡层用的树脂组合物在模头中进行层压，然后挤出形成柱面体，并沿着外径为  $210\text{mm}$ 、

5 直接设置在模头之后的模芯，使挤出的柱面体片材膨胀，同时通过流经内部的  $6^\circ\text{C}$  的循环水冷却。通过切割机切割如此得到的柱面体形两类三层发泡片材，打开得到平面形的两类三层发泡片材，并通过拉伸机拉伸。对所得发泡片材的物理性能进行评价。结果列于表 2 中。

### 实施例 5

10 以与实施例 4 相同的方式生产片材，所不同的是使用下述树脂混合物作为非发泡层的构成材料，并对其物理性能进行评价。结果列于表 2 中。所得发泡片材的非发泡层含有 48 重量%的回收聚烯烃树脂。

(非发泡层的构成材料)

使用与实施例 4 中生产的发泡片材的发泡层具有相同组成的发泡层，以及

15 由具有长支链聚丙烯制得的非发泡层(Polypropylene PF814，由 Montel 生产)。在已经热塑化的发泡层的构成树脂的两侧，层压已经热塑化的非发泡层的构成树脂，并从控制在  $210^\circ\text{C}$  的模头中共挤出，同时对上述发泡层的构成树脂进行发泡，得到片材。沿着已被流经内部的  $6^\circ\text{C}$  循环水冷却的内模芯，对该片材进行拉伸，同时通过冷却使其凝固，得到两类三层发泡片材，其层结构为非发泡

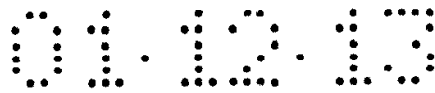
20 层/发泡层/非发泡层= $80/2200/80\ \mu\text{m}$ 。在该片材上层压一厚度为  $100\ \mu\text{m}$  的多层膜，该膜是通过层压热塑化的构成树脂制得的，其层构成为非拉伸的聚丙烯层/马来酸酐改性的聚丙烯层/乙烯-乙烯基酯共聚物皂化物层/马来酸酐改性的聚丙烯层/非拉伸的聚丙烯层= $25/10/30/10/25\ \mu\text{m}$ ，从  $210^\circ\text{C}$  的模头中共挤出上述

25 层压物，沿着已被流经内部的  $10^\circ\text{C}$  循环水冷却的冷却辊，通过拉伸挤出物使挤出物冷却并凝固。粉碎如此得到的多层片材，得到一树脂材料。向 50 重量份所得的树脂材料中混入 50 重量份未经两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯(Polypropylene PF814，由 Montel 生产)，得到所使用的树脂混合物。

### 实施例 6

使用下面描述的树脂(A)和树脂(B)作为非发泡层的构成材料，并按照下述

30 方法由共挤出发泡法制备三类五层聚烯烃基树脂发泡片材，该片材的构成为树



脂(A)的非发泡层/树脂(B)的非发泡层/发泡层/树脂(B)的非发泡层/树脂(A)的非发泡层, 并对该片材的物理性能进行评价。结果列于表 2 中。

(非发泡层的构成材料)

树脂(A)

- 5 用同向双螺杆挤出机(商品名: PCM45; 由 Ikegai K.K.制造), 在螺杆转速 200rpm 下, 对具有长支链的聚丙烯(商品名: Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)进行熔融捏合, 在模头温度 240°C 下挤出得到线料, 在水中冷却并使其凝固, 然后用切割机切割, 得到树脂粒料。将 30 重量份该树脂粒料和 70 重量份
- 10 未经过两次或多次熔融-凝固过程的、具有长支链的聚丙烯粒料(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)进行干混, 得到用作非发泡层构成材料(A)的混合物。

树脂(B)

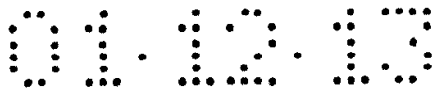
长支链聚丙烯(Polypropylene PF814, 由 Montel 生产)用作非发泡的构成材料(B)。

(挤出发泡)

- 15 使用配有挤出发泡层的 50φmm 双螺杆挤出机、挤出非发泡层的两个 32φmm 单螺杆挤出机和—90φmm 圆口模头的设备。通过共混 1 重量份芯材(商品名: Hydrocerol; 由 Baylinger Ingelhyme Chemicals 生产)和 100 重量份发泡层用的 70/30(重量比)的聚丙烯/聚乙烯混合物, 得到一混合物, 将该混合物加入到 50φmm 的双螺杆挤出机中, 在熔融捏合的同时向其中再注射入 1 重量份二
- 20 氧化碳气体, 以充分捏合树脂混合物和二氧化碳气体, 然后加入到模头中。另一方面, 分别将非发泡层用的树脂(A)加入到 32φmm 的单螺杆挤出机中, 并将树脂(B)加入到另一 32φmm 的单螺杆挤出机中, 熔融捏合并分别加入到模头中。将从 50φmm 双螺杆挤出机中来的发泡层用的树脂组合物, 以及非发泡层用的
- 25 树脂(A)和树脂(B)在模头中以熔融状态进行层压, 然后挤出形成柱面体, 并沿着外径为 210mm、直接设置在模头之后的模芯, 使挤出的柱面体片材膨胀, 同时冷却。通过切割机切割如此得到的柱面体形三类五层发泡片材, 打开得到平面形的发泡片材, 并通过拉伸机拉伸。

对比例 1

- 30 以与实施例 1 相同的方式制备发泡片材, 所不同的是使用下述树脂作为非发泡层的构成材料, 并对其物理性能进行评价。结果列于表 1 中。



(非发泡层的构成材料)

将 70 重量份具有长支链的聚丙烯粒料(熔点: 159.0°C; 结晶温度: 130.1°C; MFR(230°C): 2.2g/10 分钟)和 30 重量份聚乙烯粒料(商品名: Sumikacene G201, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd.生产)进行干混, 得到所使用的混合物。

5 对比例 2

以与实施例 4 相同的方式制备发泡片材, 所不同的是使用下述树脂作为非发泡层的构成材料, 并对其物理性能进行评价。结果列于表 2 中。

(非发泡层的构成材料)

10 具有长支链的聚丙烯粒料(熔点: 159.0°C; 结晶温度: 130.1°C; MFR(230°C): 2.2g/10 分钟)。

表 1

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
非发泡层中所含的回收聚烯烃树脂的量(%重量)	21	48	21	0
片材的厚度(mm)	1.2	1.2	1.2	1.2
非发泡表面层的厚度(mm)	0.1	0.1	0.1	0.1
非发泡层的厚度(mm) (不同于发泡层和非发泡表面层的层)	0	0	0.1	0
发泡层的发泡比(倍)	4.5	4.5	4.5	4.5
Ra(μm)	3.7	3.8	3.2	4.8

表 2

项目	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 2
非发泡层中所含的回收聚 烯烃树脂的量(%重量)	30	48	30	0
片材的厚度(mm)	1.2	1.2	1.2	1.2
非发泡表面层的厚度 (mm)	0.1	0.1	0.1	0.1
非发泡层的厚度(mm) (不同于发泡层和非发泡 表面层的层)	0	0	0.1	0
发泡层的发泡比(倍)	4.5	4.5	4.5	4.5
Ra( $\mu$ m)	3.7	3.8	3.2	4.8

说明书附图

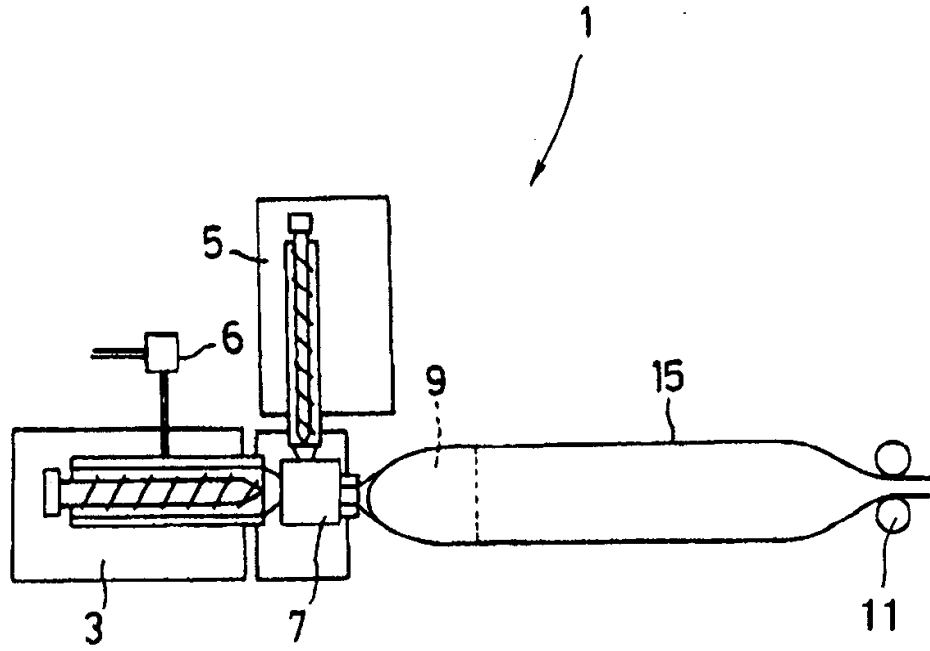


图 1



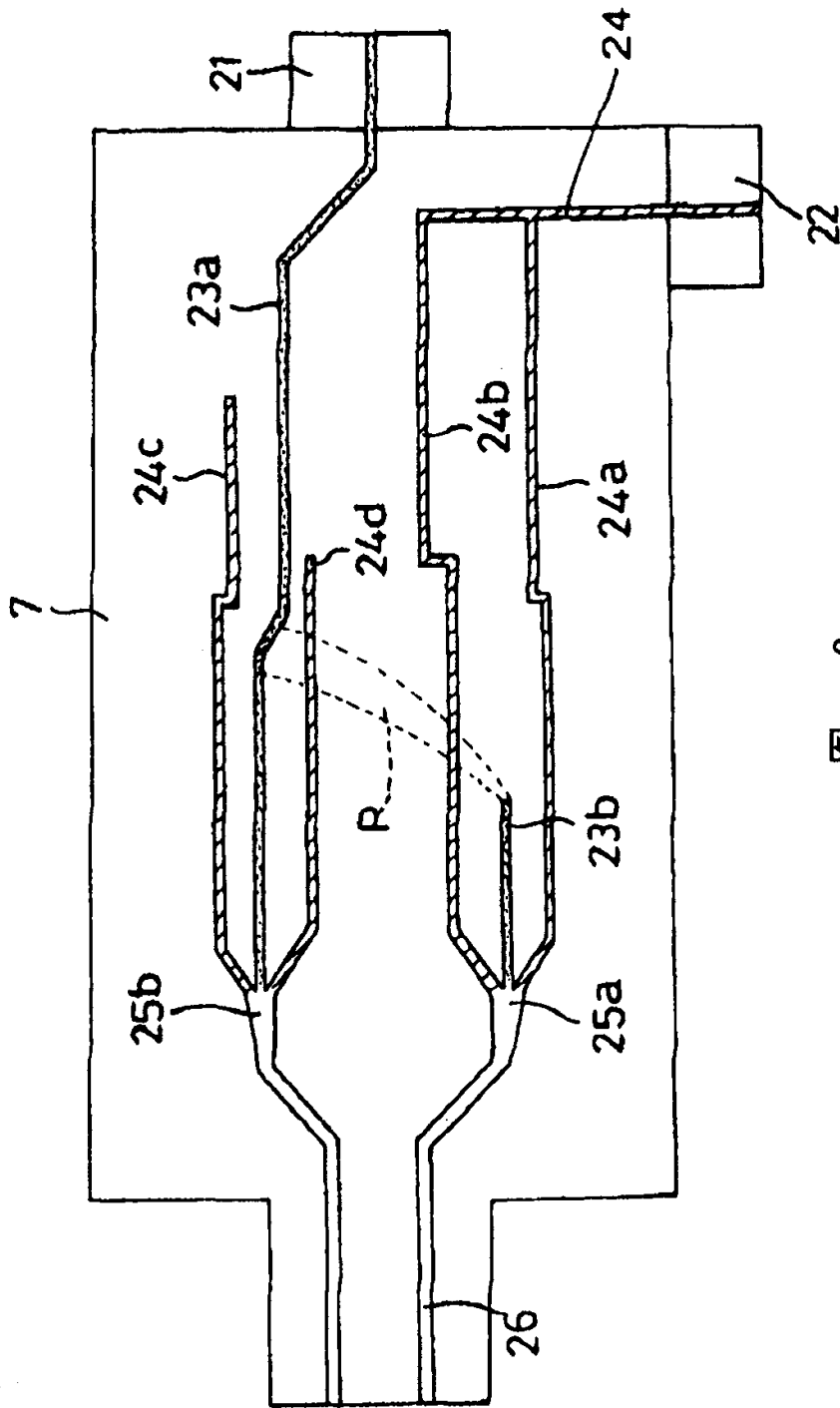


图 2