



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1867437 B

(45) 授权公告日 2011.08.24

(21) 申请号 200480030502.3

B29B 9/06(2006.01)

(22) 申请日 2004.10.15

B29K 23/00(2006.01)

(30) 优先权数据

389941/2003 2003.10.17 JP

(56) 对比文件

JP 8118375 A, 1996.05.14, 权利要求, 说明书第 0008 段、0009 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.04.17

JP 2002192548 A, 2002.07.10, 权利要求, 说明书第 0008 段、0013 段—0015 段、0018 段、0024 段、0028 段—0039 段、0053 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2004/015228 2004.10.15

JP 11263380 A, 1999.09.28, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/037518 JA 2005.04.28

JP 11105050 A, 1999.04.20, 全文.

JP 2002192548 A, 2002.07.10, 权利要求, 说明书第 0008 段、0013 段—0015 段、0018 段、0024 段、0028 段—0039 段、0053 段.

(73) 专利权人 有限会社椎名化成

地址 日本神奈川县

审查员 周述江

(72) 发明人 椎名直礼 关口秀夫 堀江俊男

北市彬 中野进 宫入裕夫

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

B29C 44/00(2006.01)

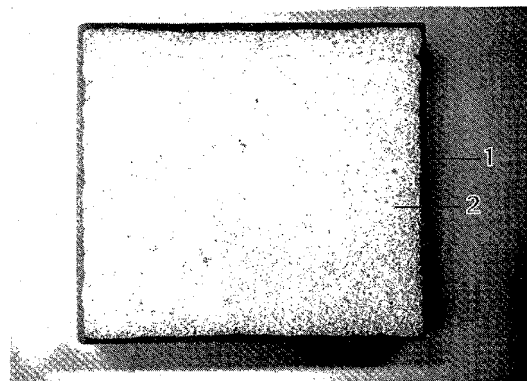
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 8 页

(54) 发明名称

塑料发泡复合体的制造方法

(57) 摘要

发泡体的隔热性优良,但在吸湿后隔热性下降,强度丧失。因此,需要一种不吸湿且具有强度的隔热材料。根据本发明,将塑料粉末或者细粒同交联发泡聚烯烃粒状体放入模具中,旋转的同时进行加热,可以在同一工序中形成具有表皮发泡复合体。该复合体不吸湿但具有强度,是优良的隔热材料。此外,交联发泡聚烯烃粒状体的表面上不发泡,但由发泡材料所覆盖而成型,优选在芯体的 5~50mm 的发泡体的粒状体上被覆厚度为 0.05~0.5mm 的增强体,成为被覆芯体,可以形成轻量且具有强度、受到冲击发生变形但不损坏、具有与木材同等的强度的成型体。



1. 一种发泡复合体的制造方法,其特征在于:将塑料粉末或者细粒和比该粉末或者细粒大的可交联发泡的聚烯烃的粒状体加入模具中,以1~20rpm的速度旋转模具的同时从外部加热,制作塑料表皮,并在其上附着粒状体;进一步加热而交联聚烯烃;分解发泡剂而使粒状体膨胀,形成具有均匀厚度的表皮和发泡体一体化的芯体、且所述表皮和所述芯体相粘接的发泡复合体,

作为所述可交联发泡的聚烯烃,使用如下的可交联发泡的聚烯烃:将聚烯烃和交联剂混炼,压制成型为片状,进行交联,利用动态弹性模量测量装置施加剪切变形,在190℃、100Hz下测定时的储能模量为 $1.6 \sim 3.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

2. 一种发泡复合体的制造方法,其特征在于:将塑料粉末或者细粒和比该粉末或者细粒大、全部表面由塑料被覆的可交联发泡的聚烯烃的粒状体加入模具中,以1~20rpm速度旋转模具的同时从外部加热,制作塑料表皮,并在其上附着粒状体;进一步加热而交联聚烯烃,分解发泡剂而使粒状体膨胀,形成具有厚度大于等于2mm的均匀厚度的表皮、并且被厚度0.05~0.5mm的均匀厚度的塑料增强体覆盖的含有均匀微细的气泡的粒状发泡体集合而相互粘接且与表皮也粘接的发泡复合体。

3. 根据权利要求2所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:对聚烯烃的棒体被覆塑料,在熔融状态下压缩切断并接合两端,得到在聚烯烃的全部表面被覆塑料的粒状体,以此作为聚烯烃的粒状体;将其发泡,得到具有均匀厚度的表皮和芯体的发泡复合体,由均匀厚度的增强体所覆盖的相同大小的粒状发泡体集合并相互粘接,充满芯体内,并与表皮相粘接。

4. 根据权利要求2或3所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:表皮的厚度为1~10mm,发泡体的密度为 $0.1 \sim 0.01 \text{g/cm}^3$,发泡体的直径为5~25mm,并且增强体的厚度为0.05~0.5mm。

5. 根据权利要求1~4任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:塑料粉末或者细粒含有1~10PHR的发泡剂。

6. 根据权利要求2~5任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:被覆可交联发泡的聚烯烃的塑料含有1~10PHR的发泡剂。

7. 根据权利要求2~6任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:调节塑料粒状体的使用量,在发泡复合体中央设置与发泡复合体相似形状的中空部分。

8. 根据权利要求2~7任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:粉碎橡胶、塑料、或者它们的复合材料的废弃物,放入模具中,将废弃物封入发泡复合体内。

9. 根据权利要求1~8任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:塑料粉末或者细粒是高密度聚乙烯、聚丙烯、尼龙或者其混合物。

10. 根据权利要求2~9任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:被覆可交联发泡的聚烯烃的塑料是高密度聚乙烯、聚丙烯、尼龙或者其混合物。

11. 根据权利要求1~10任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:使用阻燃性塑料作为塑料粉末或者细粒,或者在塑料粉末或者细粒中混合阻燃剂。

12. 根据权利要求2~11任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:发泡体内具有金属部件,金属部件被增强体牢固地固定。

13. 根据权利要求1~12任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在于:塑料

粉末或者细粒含有聚乙烯或者乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和 0.2 ~ 2.0PHR 有机过氧化物。

14. 一种保存方法,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作大型罐,在该罐中放入存放了放射性废弃物的不锈钢罐,在两罐之间放入在 100℃ 熔融、在 40℃ 不熔融的低分子橡胶,封盖保存。

15. 一种可回收油的油栅,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作多个在两端设置凹部和凸部、可以相互接合的发泡复合体的长的半圆筒体,该半圆筒体相互接合,一半沉入海中,设置成水面为半圆的中心。

16. 建筑材料,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法,在四棱柱的两端面和与端面相连接的 4 个侧面上分别制作 4 个正方形孔,使用具有该孔 2 倍尺寸的接合部件将四棱柱接合,然后通过接合部件安装具有孔的板材。

17. 漂浮材料,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作发泡复合体的板或船,在该板或船上安装马达、螺旋桨、电池、开关,可以在水面上驱动漂浮。

18. 车辆用座椅,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作由座位、扶手和靠背形成一体的成型体,通过在其中下部埋入螺栓或螺母,可以与车体接合。

19. 拆装方便的搬运箱,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作具有凹部或者凸部的 4 个板状体,该 4 个板状体组装为侧面,然后在其上下接合具有凹部或者凸部的 2 个板状体作为底面或盖。

20. 搬运箱,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法,在作为底面的正方形的板状体的 4 个边上连接作为侧面的矩形板状体,在该正方形板状体和该矩形板状体相连接的部分成型具有沟槽的板状体,折弯该沟槽形成箱状体。

21. 车辆用座位,其特征在於:其由根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作的、具有柔软表皮的大型长方体或者具有中空的大型长方体构成。

22. 铁管的防蚀方法,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作两个覆盖体,由该覆盖体将在海水中的铁管干湿相交部位包裹起来,使得海水无法进入覆盖体中。

23. 隔热管,其两端具有外螺纹或内螺纹可以接合,其特征在於:其由根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作的发泡复合体构成,所述发泡复合体具有表皮和发泡体。

24. 隔热管,其两端具有外螺纹或内螺纹可以接合,其特征在於:其由根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作的发泡复合体构成,所述发泡复合体具有表皮、发泡体和增强体。

25. 复合体,其特征在於:根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的方法制作发泡复合体,将该发泡复合体放入到封闭的金属体中,与金属体粘接。

26. 根据权利要求 1 ~ 13 任何一项所述的发泡复合体的制造方法,其特征在於:表皮的厚度为大于等于 2mm,且不吸湿。

塑料发泡复合体的制造方法

技术领域

[0001] 塑料发泡体由极小的气泡和包裹该气泡的薄的气泡膜所构成,由于气体所占的体积比率高、对流少,隔热性、缓冲性、漂浮性良好且价格便宜,因此在广泛领域中大量使用。发泡体具有这些优点,相反发泡体还具有如下缺点:由于强度低,难以单独使用;由于气泡膜薄,吸湿后隔热性会下降,在小的压力下就会蠕变;由于气泡膜延伸,随着时间会收缩,耐候性差等。本发明是要开发通过在塑料发泡体的整个表面上制作具有均匀厚度的塑料表皮,并与发泡体粘接一体化,改善了塑料发泡体缺点的材料的制造方法。

[0002] 本发明涉及发泡复合体的制造方法。本发明特别涉及适用于隔热材料、建材、缓冲材料、冲击吸收材料、漂浮材料、防蚀方法等的发泡复合体的制造方法。

背景技术

[0003] 在塑料发泡体的表面上设置塑料表皮的技术之一是用旋转成型制作表皮,在其中注入聚氨酯进行发泡的方法。对于该方法,表皮和芯体并不粘接,弯曲强度和冲击强度不充分。另外,由于制品的成型温度低,成型体存在应变,随着时间会发生变形;由于由两种不同的材料构成,难以循环利用。另外,制造分为两道工序,因此成本高,难以使表皮发泡,难以在芯体中设置增强体。另一种技术是通过吹塑成型制作表皮,在其中放入发泡体粒子并对其进行加热的方法。该技术的加热由于不能在高温下进行,因此在芯体粒子之间会残留间隙。另外,由于成型温度低,表皮和芯体的粘接不充分,成型体残留有应变,弯曲强度和冲击强度低,随着时间会变形,并且难以使其上表皮发泡,难以在芯体中设置增强体,无法制造大型成型体。

[0004] 将塑料粉末和交联发泡性的粒状体放入模具中,通过旋转成型制作表皮和发泡体的复合体的技术,由本发明人之一在大约 30 年前发明出来(USP3814778 和 USP3914361)。根据该技术,在同一工序中可以形成表皮和芯体,因此二者的粘接良好,提高了成型体的弯曲强度和冲击强度。但是,难以稳定地制造在均匀厚度的表皮和高倍率发泡的芯体中没有空隙的成型体,因而到目前为止还没有实用化。

发明内容

[0005] 本发明要开发一种隔热材料的制造方法,该隔热材料是芯体以低密度被一体化,表皮和芯体牢固地粘接的发泡复合体,隔热性优异,吸湿后也不降低隔热性,寿命长,在整个使用期间能量损失低,从而有助于防止地球的温暖化。另外,根据本发明的制造方法所制成的芯体增强的发泡复合体是比重轻至木材的 1/4、但具有与木材相当的强度的刚性体,可以形成轻量且廉价的建材,还可以制成受冲击但不损坏的缓冲材料、冲击吸收材料、漂浮材料等。进而,本发明将再生塑料、橡胶·塑料废弃物利用作原料,制造木材的替代品,有利于保护地球环境。

[0006] 本发明一是制造夹层结构体的制作方法:将塑料粉末或者细粒和比其大的配合有交联剂和发泡剂的聚烯烃粒状体加入模具中,在旋转的同时从外部加热,使塑料粉末熔融

而形成均匀厚度的表皮,并使粒状体附着在该表皮上;交联聚烯烃,使弹性模量为 $1.6 \sim 3.0 \times 10^4 \text{Pa}$;分解发泡剂,形成具有均匀微细的气泡、没有低密度颗粒的分界的一体的芯体;与表皮粘接,形成夹层结构体。该成型体构成不吸湿的隔热材料。

[0007] 本发明二是发泡复合体的制造方法:制作可交联发泡的聚烯烃的部分或者全部被覆塑料的粒状体(双层发泡颗粒),将其与粉末塑料一起加入模具中旋转成型,从而制造具有均匀厚度的表皮和芯体的发泡复合体,所述芯体包含低密度发泡体和增强体。使用全部被覆塑料的粒状体时,可以制造由均匀厚度的表皮和在多个粒状体的发泡体周围具有基本均匀厚度的增强体所构成的发泡复合体。另外,使用部分被覆塑料的粒状体时,可以制造在表皮中混杂发泡体和带状、线状或者块状增强体的发泡复合体。

[0008] 塑料的夹层结构体由于芯体强度低,作为结构体目前还不能使用。但是,根据本发明的制造方法所获得的具有增强体的成型体,增强体的厚度为 $0.05 \sim 0.5 \text{mm}$,与发泡体的气泡膜的厚度约 0.01mm 相比显著增厚,因此通过该增强效果,提高了压缩强度、弯曲强度、冲击强度和冲击吸收性。该增强体是没有方向性的结构,与树木的年轮不同。目前为止,可以由塑料制成轻量成型体和具有强度的成型体,但还不能制成轻量且具有强度的成型体。因此,使用该技术可以首次制造轻量且具有强度的成型体。

[0009] 上述的双层粒状体的加工性良好,使用该材料时在发泡复合体中不产生空隙。这是因为,与气泡相比增强体材料在模具中易于活动。

附图说明

[0010] 图 1 是表示由表皮和发泡体芯体形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体。

[0011] 图 2 是表示由表皮和具有增强体的发泡体芯体形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 是增强体。

[0012] 图 3 是表示由表皮和发泡体、线状增强体形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 是增强体。

[0013] 图 4 是表示在发泡材料上被覆塑料的双层颗粒的一例的照片,图中,8 为双层发泡颗粒。

[0014] 图 5 是表示由表皮和具有增强体的发泡体形成的中空成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 为增强体,4 为中空部。

[0015] 图 6 是表示向表皮和具有增强体的发泡体中插入金属部件而形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 为增强体,6 为金属部件。

[0016] 图 7 是表示向表皮和芯体的发泡复合体中放入废弃物而形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,5 为橡胶·塑料废弃物(旧高尔夫球)。

[0017] 图 8 是表示对表皮和增强体的发泡复合体结合凹凸而形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 为增强体,7 为凸出部。

[0018] 图 9 是表示由表皮和发泡体形成的隔热箱的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体。

[0019] 图 10 是表示由表皮和具有增强体的发泡体形成的隔热箱的一例的照片。

[0020] 图 11 是表示在表皮上具有直角增强体的发泡复合体的一例的照片,图中,1 为表

皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 为增强体。

[0021] 图 12 是表示在具有表皮和增强体的发泡复合体中使发泡体放大 40 ~ 70 倍而形成的成型体的一例的照片。

[0022] 图 13 是表示由发泡过的表皮和增强发泡体形成的成型体的一例的照片,图中,1 为表皮,2 为高倍率发泡体芯体,3 为增强体。

[0023] 图 14 是表示阻燃性发泡复合体的一例的照片。

[0024] 图 15 是表示发泡复合体容器的隔热性能的图表。

具体实施方式

[0025] 本发明中,通常可以使用例如边长 4mm 的大致立方体的可交联发泡的粒状体。其为粉末塑料的 0.1mm 粒径的大约 40 倍,体积、重量是 3 次方得到的 64000 倍。因此,将这两种材料加入到模具中进行旋转成型时,粉末塑料首先熔融形成表皮,粒状体会附着在该表皮上,粉末塑料和粒状体分解,当达到大约 140℃时,聚烯烃发生交联,提高储能模量,达到大约 190℃时,发泡剂分解。交联剂和发泡剂开始分解的温度之差为 30℃,可以认为在交联结束后才开始发泡,但是交联剂的使用量极少,由于其分散到聚合物中,因此在交联尚未完成时就开始发泡剂的分解。从而,二者的反应同时进行。

[0026] 在聚烯烃中,例如加入 1PHR(每百克份数)的交联剂和 15PHR 的发泡剂,成型得到的混合物,并在空气中发泡时,会发泡至 30 倍的近似形状。这是交联聚乙烯发泡体的一般制造方法。在聚乙烯中加入少量的例如 0.3PHR 的交联剂和 15 份的发泡剂,成型得到的混合物,并进行发泡时,会发泡至 33 倍,形成完全变形的成型体。本发明中,由于理想的是具有低密度的发泡体、粒状材料一体化的芯体,因此使用交联剂少的材料的粒状体。

[0027] 本发明中,由于交联和发泡同时进行,由此得到的发泡体的储能模量低,凝胶比例也低,从而形成流动性更良好的芯体。

[0028] 本发明一中,使用少量交联剂而使聚烯烃少量交联,使得储能模量为 $1.6 \sim 3.0 \times 10^4 \text{Pa}$,体现出橡胶弹性,从而制成具有在内部封闭有气体的均匀微细的气泡和没有低密度的粒子的分界的芯体。另外,在本发明中,储能模量是将聚烯烃和交联剂按照规定比例混炼,压制成型为片状(10mm×40mm×40mm),进行交联,将其作为试样,利用动态弹性模量测量装置施加剪切变形,在 190℃、100Hz 下测定动态弹性模量而得到的储能模量的值。本发明中,使用在 190℃、100Hz 下具有 $1.6 \sim 3.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 的储能模量的聚烯烃的粒状体而成型发泡复合体。

[0029] 本发明二中,可交联发泡的聚烯烃形成棒状,对其被覆塑料,从而制作在发泡材料的整个表面上被覆大致均匀厚度的塑料的粒状体。将该粒状体与粉末塑料一同加入模具中而旋转成型时,如图 2 所示形成具有 0.05 ~ 0.5mm 厚度的增强体、直径为 5 ~ 25mm、发泡至 20 ~ 70 倍的粒状体即密度为 $0.1 \sim 0.01/\text{cm}^3$ 的发泡体集成一体化而形成的芯体。对于该成型体,表皮厚度可以为 1 ~ 10mm,优选为 2 ~ 7mm,具有增强体的粒状体在芯体的任何部分基本上均等,全部相连接而充满芯体内部,增强体由于具有球形表面,弯曲、具有弹性并被拉紧,对于在任何方向均存在垂直的增强皮膜的部分,受到冲击时,成型体全体可以迅速分散受力,产生变形但不会被破坏。并且,由于表皮和芯体的粒子相粘接,因此压缩强度、弯曲强度、冲击强度显著增强。进而,在本发明中,由旋转成型来制作成型体,在塑料的普通

加工温度下进行加工,使用流动性良好的发泡体作为芯体,在加压下缓慢加热冷却,因而形成没有应变、随着时间也不发生变形的成型体。该发泡复合体综合具有发泡体所具有的特征,可以稳定、廉价地制造,其是没有缺点的理想成型体。因此,可以广泛且大量地利用于所有塑料制品中。

[0030] 另外,对于本发明中使用的可交联发泡的聚烯烃粒状体,将可交联发泡的聚烯烃挤出成直径 2 ~ 10mm 的棒状,在其表面上覆盖 0.5 ~ 5mm 厚度的塑料,在熔融状态下用前端为锐角的切断工具进行压缩,将两端的塑料接合,使接合部分的厚度为大于等于 0.3mm、优选 0.3 ~ 3.0mm 而切断。

[0031] 对部分发泡粒状体制作表皮,与粉末塑料一同旋转成型时,可以形成均匀厚度的表皮、作为低密度发泡体的芯体以及带状、线状或者块状的增强体相混杂的发泡复合体。该成型体是受到强的压缩时会屈服的冲击吸收性的成型体。

[0032] 用于被覆部分或者全部发泡混合物的材料可以单独或以混合体而使用低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、EVA、尼龙等。高密度聚乙烯由于机械特性优异,增强效果显著。另外,用于被覆部分或者全部发泡化合物的材料中,可以含有 1 ~ 10PHR 的发泡剂。

[0033] 本发明中形成表皮的材料,可以使用具有 0.1 ~ 2mm 粒径的塑料粉末或者细粒。作为塑料,可以使用熔点或者软化点低于或等于 170℃ 的热塑性树脂或者半固化处理过的热固性树脂。作为热塑性树脂,可以使用聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酰胺树脂、聚酯树脂等,优选吸湿少的聚烯烃,但要根据表皮所要求的特性来选择。也可以使用高密度聚乙烯、聚丙烯、尼龙等。作为半固化处理过的热固性树脂,可以使用在环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂等中混合固化剂并熔融而半固化后形成粉末或者细粒的树脂。

[0034] 用作表皮的粉末塑料的使用量要调节至表皮的厚度大于等于 1mm、小于等于 10mm。薄于 1mm 的表皮会吸湿。厚于 10mm 的表皮,容易通过表皮散失热量,并且容易受冲击而损坏。如果使表皮厚度为大于等于 2mm,则可以完全不吸湿。

[0035] 在本发明中,均匀厚度的表皮优选是表皮的最小厚度为表皮平均厚度的 1/2 或其以上的表皮。另外,表皮的平均厚度可以通过测定成型体的表皮的任意 10 个点的厚度而求出。

[0036] 本技术由于表皮也可以发泡,因而可以制作轻量、耐强冲击、具有优异的隔热性的成型体。

[0037] 在多面体气泡的发泡体中,气泡的皮膜形成薄的部分,成为吸湿的原因,但是缓冲层的表皮形成具有弹性的多面体结构。使表皮发泡时,表皮和芯体形成相互交错的结构,由于接合部并非平面,因而可以良好地粘接。

[0038] 对于本技术,仅在粉末塑料中混入发泡剂就可以使表皮发泡,可以自由地调节其倍率。另外,与粉末塑料一起并用混炼有发泡剂的粒径大约为 1mm 的小粒子,在非发泡的薄表皮的内侧也可以形成发泡表皮。对表皮进行交联,例如在粉末塑料中仅仅混入交联剂,可以形成均匀厚度、薄的表皮。

[0039] 另外,本发明人研究了具有均匀厚度的表皮和高倍率发泡的芯体的复合体的制造方法,发现对于表皮如果使用具有在 190℃、角速度 1rad/s 的储能模量为大于等于 1×10^3 Pa 的粘弹性的粉末塑料,可以获得均匀厚度的表皮,从而优选。

[0040] 如果使用通过有机过氧化物可以交联的树脂粉末或者细粒作为表皮材料,可以使

用如下得到的材料：在该树脂粉末或者细粒中添加 0.2 ~ 2.0PHR 的有机过氧化物粉末，在有机过氧化物的熔点以上的温度下混合，从而在该树脂粉末或者细粒表面上涂覆有机过氧化物。如果这样，该粉末或者细粒被加热，在模具内面附着熔融的同时进行交联反应，表皮变性为非熔融性，因此也可以使用储能模量小于等于 $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 的材料。该方法对于以聚乙烯为代表的聚烯烃、EVA 共聚物特别有效，由于表皮的内面平滑，可以使表皮薄壁化。另外，通过将添加了上述过氧化物的树脂粉末混合到其他热塑性树脂粉末中而使用，可以防止表皮材料流出模具外，从而可以得到特殊的表皮。

[0041] 本发明中，在表皮材料中可以混合阻燃性树脂、无机物填料、阻燃剂、纤维等，改善表皮的强度和阻燃性。另外，混合炭黑、不锈钢纤维等可以防止产生静电，加入紫外线吸收剂、抗氧化剂可以提高耐候性。也可以加入防霉剂、抗菌剂、颜料等。通过对表皮进行压纹，覆盖氧化铝、无机颗粒体获得阻燃性，例如也可以制造屋顶材料。通过贴合铝箔而阻断湿气的发泡复合体可以成为良好的隔热材料，贴合发泡塑料片也可以得到良好的隔热性。

[0042] 用作芯体的聚烯烃材料优选是具有 MFR 为 1.5 ~ 20g/10min 的熔融特性的 LDPE。

[0043] 本发明中使用的交联剂是过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物。在聚烯烃中混合的交联剂的量为大于等于 0.2PHR、小于等于 0.6PHR，优选大于等于 0.25PHR、小于等于 0.5PHR。如果交联剂的混合量少，则气体会逸出，气泡也变得粗大，芯体不能充满表皮内。另外，如果混合量过多，则会抑制膨胀，在模具的角部产生空隙，在表皮上形成凹凸。混合的交联剂中的一部分使用在分子中具有两个或其以上的反应性双键的 1,2-聚丁二烯三烯丙基氰尿酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等交联助剂，可以降低使用的交联剂的量，均匀地交联。

[0044] 本发明中优选的粒状体是混合了交联剂和发泡剂的聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等可以三维化的聚烯烃。粒径约为 2mm 的粒状体在旋转成型时，附着在模具的整个面上，在发泡时在厚度方向膨胀，易于形成没有空隙的芯体。粒径大于等于 5mm 的粒状体，由于逸出气体的量少，有助于形成均匀的表皮。另外，粒状体在模具的棱线部分进入表皮中，还可以防止外观变差。粒状体的形状可以为球体、接近球体的椭圆体、长度与直径基本相等的棒状体、立方体等，优选在模具内随着旋转易于活动的形状。

[0045] 本发明中使用的发泡剂是分解放热型的发泡剂，其可以是偶氮甲酰胺、二亚硝基五亚甲基四胺或者其混合物。交联聚烯烃而形成三维化结构时，在熔融状态表现出橡胶弹性，可以抑制发泡剂分解而生成的气泡集合，防止气体分散，从而形成均匀微细气泡的低密度发泡体。并且由于生成的凝胶，气泡变得耐热，由于同时形成表皮和芯体，可以制作表皮和芯体相粘接的发泡复合体。在聚烯烃中混合的发泡剂的量为大于等于 1PHR、小于等于 40PHR，优选大于等于 5PHR、小于等于 30PHR。如果发泡剂的量少，则无法得到充分发泡的芯体；如果该量过多，则成型体中的空隙多。也可以与发泡剂同时使用硬脂酸锌、氧化锌、尿素等发泡助剂。例如，在混合了交联剂的聚烯烃中混合具有 200℃ 分解温度的发泡剂和发泡助剂，将发泡剂的分解温度降低到 170 ~ 190℃，在交联剂的分解没有结束时开始发泡剂的分解。在发泡剂中并用成核剂还可以使气泡微细化。在混合聚烯烃和交联剂、发泡剂等时，通常使用捏和机、班伯里混合机等混炼装置，在交联剂不分解的温度下进行混炼。混炼后由轧辊制成板状，切断成粒状，或者由挤出机挤出成棒状，再切断成粒状体。如果使用例如像双螺杆挤出机这样的可以对材料施加高剪切力的混炼装置，可以获得良好的发泡剂的分散状

态,可以有效利用分解气体。还存在使用捏和机制作交联剂、发泡剂的混合量多的混合物,再由挤出机降低浓度而制作发泡性粒状体的方法。

[0046] 在本发明中,用作发泡芯体的材料的聚烯烃粒状体的全部被覆非发泡性或者可轻微发泡的材料,与粉末塑料同时旋转成型时,如图 2 所示,附着了表皮的粒状体分别独立存在,相互粘接,成型体的表皮间也粘接,形成一体的增强体。该成型体没有方向性,具有韧性,机械强度优良,成型体所受到的冲击可以迅速向全体传播。

[0047] 双层的发泡颗粒如下制作:将可交联发泡的材料挤出成棒状,使用直角机头模(crosshead die)被覆成为增强体的外壳,在熔融状态下使用前端为锐角的压缩工具压缩切断成基本均匀的厚度。这样制成的双层颗粒,如图 4 所示,发泡混合物层完全被树脂层覆盖,接合部的最小厚度大于等于 0.3mm 时,即使发泡,增强体也不会断开,成为隔热性优良、轻量且具有强度的成型体,实现了气体的有效利用。也可以由注射成型形成前面具有被覆层的发泡颗粒。

[0048] 在本发明的制造方法中使用的双层发泡颗粒的制造设备优选如下的制造设备:使用直角机头的挤出机,一个挤出机可以挤出混合了交联剂和发泡复合体的聚烯烃的直径为 2~10mm 的棒体,另一个可以对其被覆厚度 0.5~5mm 的塑料,将该双层棒体在熔融状态下切断并接合被覆层,使其厚度达到 0.3~5mm,并可以将其切断成 3~15mm 的长度。

[0049] 另外,优选本发明的制造方法中使用的双层发泡颗粒优选为:在通过于聚烯烃中混合交联剂和发泡剂所形成的大小为 8~1000mm³ 的粒状体上,均匀被覆厚度为 0.5~5mm 的塑料,接合两端的被覆体使其厚度为大于等于 0.3mm,全体面都有被覆,从压缩方向看时为矩形,从横向看时为中央高、两端扁平形。

[0050] 将该覆盖了增强体的粒状体的直径、厚度和发泡材料与增强材料的比分别控制为 5~25mm、0.05~0.5mm 和 1:1~1:10。如果使增强体的厚度在表皮(3mm)和气泡皮肤的厚度(0.01mm)之间,则得到的成型体的机械强度和弹性的平衡会变得良好。在要求轻量且强度的发泡复合体中设置增强体的结构,其是轻量且具有强度的材料的理想结构,并且,可以使增强体发泡、在厚度方向上拉长具有表皮的发泡体粒子、制作与表皮垂直的增强体,形成具有各种性质的成型体。

[0051] 对于双层结构的粒状体,在内层的聚烯烃中使用大量的发泡剂,如果发泡,气体不会逸出,还可以抑制冷却时的收缩,因而会加速成型时的膨胀(放热反应),相对于通常的聚烯烃的交联发泡体 40 倍的极限,具有增强体的发泡体可以达到 70 倍的高发泡率。在该粒状体的被覆层中加入交联剂和发泡剂可以使其发泡,并且可以增厚增强体而提高强度,实现轻量和良好的隔热性。仅将该颗粒放入模具中不进行旋转而加热发泡,也可以制作成型体。

[0052] 由上述材料可以制造表观比重为 0.2、0.3、0.4 的成型体,其强度随比重而改变,木材、塑料、橡胶可以利用于使人感觉重的所有制品中。

[0053] 在本发明中,模具使用导热性好的铁、不锈钢、铝等金属材料的板状体或铸造体,一般分为两部分或者由侧壁和上下盖构成。一般的旋转成型用模具由金属板制成,其壁厚一般为 2~3mm。但是,由于本发明的模具承受因发泡而产生的气体压力,因此不能使用薄壁的模具,必需使用耐受 3.0kgf/cm² 的内压的模具。其可以是例如 5mm 厚度的铁板或者具有同等以上的强度的导热良好的材料的模具,根据需要安装肋材以防止模具变形,从而使

得温度均一化。在模具的角部赋予 R, 制作大于等于 2/100 的梯度, 并使用脱模剂。在制作具有双层壁的隔热箱时, 所述模具在内箱的上部突出凸缘, 可以与外箱连接, 使外箱的底面与侧面为不同的板, 易于放入材料, 并且也易于取出成型体。当内箱的温度上升困难且表皮变薄时, 增强内箱的加热。

[0054] 在本发明中, 在模具中设置直径为 3 ~ 10mm 的小孔, 安装隔热的特氟隆管, 使模具内的空气在发泡时会排到外部。该管的一端在模具以外, 另一端在模具内中央附近的位置。通常在模具中设置一个小孔就足够, 如果模具的面积大或者复杂则可以设置 2 个或者 2 个以上。如果用不设置小孔的模具进行旋转成型, 则在芯体中易于产生空隙。在成型后表皮上残留的通气孔可以用与表皮相同的材料进行修补。

[0055] 在本发明中, 模具的旋转可以通过双轴旋转、摆动旋转等进行, 旋转速度通常为 1 ~ 20rpm, 使得对模具内的材料不产生离心力。模具的旋转可以反复交替进行正向旋转和反向旋转。投入模具中的材料量控制在内容积的 85% 或其以下, 从而使得旋转时材料可以活动。

[0056] 在本发明中, 通过热风、直焰或焊接有管的模具中的油来加热模具, 将模具的表面温度加热到所使用的发泡剂的分解温度。模具达到发泡剂的分解温度时, 会开始发泡。并用发泡助剂, 将发泡剂的分解温度调节到 170 ~ 190℃, 延长从分解开始到终止的时间时, 优选得到没有空隙的成型体。加热所需时间为 15 ~ 30 分钟。

[0057] 在本发明中, 加热后将模具浸入水中或对其喷淋进行冷却后, 取出成型体。表皮会急速地冷却固化, 但中央熔融的发泡芯体仍保持高温, 在分解气体的压力作用下渐渐固化, 因此可以得到没有应变、具有模具形状、强度高、收缩小并且没有变形的成型体。冷却所需时间为 15 ~ 30 分钟。

[0058] 在本发明中, 以模具内的压力为 1.5 ~ 3.0kg/cm² 的条件进行成型。压力根据成型体的大小也不同, 如果使用大型模具, 则压力会升高。在加热初期, 空气从接合部向外逸出, 但当发泡剂分解时形成表皮后变成气密状态, 聚烯烃的粒状体充满至模具的各个角落, 得到没有空隙的发泡复合体。

[0059] 在本发明中, 为了防止出现空隙, 所使用的材料的一部分要形成毛边 (burr)。如果毛边过多, 则模具内的压力下降, 表皮的厚度变薄, 因此要调节模具的接合部, 使得所使用的材料的 0.01 ~ 1% 形成毛边, 从而形成空隙少的成型体, 并且模具不发生变形。

[0060] 对于该技术, 可以制作例如具有像 30 倍发泡这样的高发泡芯体和大于等于 2mm 优选大于等于 3mm 厚度的表皮的复合体。这样的发泡复合体的隔热性高, 并且具有不吸湿的优点, 因而可以在湿度高的场合或水中使用, 在水中使用时可以比通常的隔热材料更节能。将表皮发泡至球形气泡的 2 ~ 3 倍, 可以在不增大吸湿的情况下提高隔热性。根据本技术, 将芯体做成具有均匀微小气泡的、比重小于等于 0.1 的发泡体, 使成型体中产生的空隙的最大尺寸以截面积计小于等于 100mm² 时, 可以形成隔热性良好的发泡复合体。另外, 制作没有应变的成型体, 在表皮中混合炭黑、紫外线吸收剂、抗氧化剂而进行成型时, 可以延长在室外使用的年限, 表现出优良的隔热性, 长期使用时节节能效果极为显著。利用深夜剩余电力的储热空调用隔热槽或隔热池的隔热材料, 由于长时间与水接触, 暴露于高湿度环境下, 因而是本技术的制品可以发挥最大效果的应用实例。在发泡复合体的表面贴合塑料发泡片或者铝箔来使用, 也可以有效提高隔热性或者防止湿气侵入。

[0061] 本发明的发泡复合体由于芯体是聚烯烃的交联发泡体,因此压缩强度不太高,但是可以在芯体中加入增强体来提高强度。从而,由成型体制作的桌子、床等,由于表观比重比木材低,适合于老年人和残疾人。

[0062] 本发明中,对发泡芯体的厚度没有特别限定,通常为 10 ~ 100mm。如果不足 10mm,则难以顺利地通过旋转成型制作表皮和分散粒状体。另一方面,厚度也可以超过 100mm,但是在必需使用超过 100mm 的厚壁成型体的情况,如后所述,会在芯体的中央设置与成型体基本相似形状的中空部分。对发泡体的厚度也没有特别限定,但厚度为大于等于 25mm,优选大于等于 40mm 时,则尤其能发挥夹层结构的优点,形成弯曲强度优良、轻量的结构材料。

[0063] 本发明的发泡复合体可以用作缓冲材料,通过将表皮发泡而形成双层发泡体,会提高缓冲性。如果加入增强体,则缓冲材料的硬度会增强。如果使发泡芯体的发泡倍率大于等于 10 倍、表皮的发泡倍率为 5 倍,则适用作缓冲材料、冲击吸收材料、漂浮材料。根据本技术可以制作:例如像图 1 所示结构的在发泡至 30 倍的芯体层上具有 7 倍发泡体的表皮的发泡复合体、加入增强体的发泡复合体、还可以制作在其上具有非发泡的薄表皮的发泡复合体,这些可以制成床,上边仅铺床单即可以用于休息,也易于水洗和消毒,可以用作防止感染的医院用床。

[0064] 本发明可以制作夹层结构体,如图 5 所示,还可以制作在中央具有与成型体基本相似形状的中空的复合体。具有这样结构的成型体,弹性优良、轻量、廉价,因而适用作缓冲材料、漂浮材料。例如,使该发泡层的厚度为 10 ~ 100mm,具有非发泡或者轻微发泡的增强体的中空成型体的压缩强度,与芯体部分被材料填充的成型体相比没有太大差别,中空部分的体积可以是全体体积的 50% 或其以上,可以用来制作浮桥这样的大型成型体。如果在塑料膜的袋中放入塑料粉末后进行旋转成型,还可以在该中空部分形成内面表皮。

[0065] 此外,根据本发明的制造方法,还可以制作由具有软表皮的大型长方体或者具有中空的大型长方体构成的车辆用座椅。

[0066] 本发明中得到的加入增强体的发泡复合体,轻量且具有强度,耐冲击性、冲击吸收性良好,压缩强度、弯曲强度大,因而作为结构体是理想的材料。特别适合于缓冲材料、地面材料、墙壁材料、屋顶材料、漂浮材料、冲击吸收材料。另外,即使碰撞到人也不会使人体受伤,因此作为汽车内部装潢材料可以减少伤亡事故。在该发泡复合体中插入配件,可以进行牢固固定。从而,本技术能够在轻量且要求强度的全部用途中广泛应用。例如,根据本技术成型的表观比重为 0.2 左右的船,在船上安装马达和螺旋桨,会成为即使倾覆也不会下沉、即使冲击到人也不会使人受伤的摩托艇。使用浮板代替船体,则成为安装了马达的救生用浮板。另外,该泡沫复合体可以具有与纸蜂窝复合体相同程度的压缩强度,将表皮和金属通过加热或者粘合剂粘接成一体化,具有良好的耐冲击性,可以在需要耐冲击性、耐水性的飞机的机翼、大型浮体等方面使用,而这正是纸蜂窝复合体的缺点。发生变形但不损坏的特点可以用于汽车的油箱上,可以防止汽油的泄漏,防止火灾的发生。作为飞机、新干线的内装饰材料,在发生撞击时可以减少伤亡事故,并且在台阶上使用,即使摔倒也不会受伤。

[0067] 根据本技术,如图 7 所示,在发泡芯体的中心部加入塑料废弃物例如本发明的发泡复合体的废弃物的粉碎颗粒可以制作成型体。对于该技术,同样也可以加入利用其他方法难以利用的橡胶、FRP 等废弃物而使用。将这些废弃物粉碎到与可交联发泡的聚烯烃粒状体同等大小或大一些的尺寸,通过加入的废弃物的含量占全体的 30 ~ 70%,可以增大压

缩强度,用作壁厚的板材、柱材。本技术中使用的材料即使混入少量的泥沙也不会对成型产生太大影响。可交联发泡的粒状体中即使混入了少量的发泡性差的粒状体,对芯体的成型也没有太大影响。此外,也可以利用再生品进行成型,在表面上形成薄的新材料的表皮。由此,本发明的发泡复合体,不仅自身可以再循环利用,还可以将其他废弃物利用作材料。例如,由塑料的再生品制作本发明的加入增强体的发泡复合体,如果作为木材的代替材料来使用,可以对有效利用资源、净化环境做出贡献。本技术是制作轻量的木材代用品的唯一技术。

[0068] 根据本技术,在表皮、发泡芯体以及增强体的材料中使用阻燃塑料或者混合阻燃剂,可以形成阻燃性的成型体。根据本技术,通过在模具内表面上贴付塑料膜、金属箔等进行成型,可以在成型体表面上粘接上述材料。

[0069] 根据本技术形成埋入了螺栓、螺母、管等金属部件的发泡复合体时,如图6所示,由于在金属部件上形成和表皮同样的牢固层,因此成型体和金属部件的固定极其牢固。因此,可以实现成型体之间或者与其他结构体之间的牢固连接。此时,形成具有增强体的芯体时,可以牢固地保持金属部件类,因而优选。

[0070] 如图8所示,在本发明的一个成型体上设置凸部,在另一成型体上设置凹部,将其接合可以用作搬运箱等。在两个成型体上设置凹部,通过木材等接合部件可以将成型体之间连接起来,接合部件的体积是2个凹部的体积。凹部与凸部不同,不会产生妨碍。此外,木头由于吸湿会膨胀,因而可以牢固接合。本发明的成型体可以成型高精度尺寸的成型体,并且具有弹性,具有坚实、平滑的表皮,因此成型体可以牢固接合,不易分开,接合部的气密性也良好。使表皮为低倍率的发泡体,可以进一步提高气密性,还可以防止水的泄漏。使凹部或凸部形成锥形而易于嵌合,可以无间隙连接。另外,还可以设置金属材料来保护接合后的成型体的角、棱部,以及设置外框来防止接合的成型体整体分开。根据本技术,制作 $100 \times 100 \times 2000\text{mm}$ 的柱子,在其两个端面和端面附近的4个侧面的共计10个位置上设置4个 $20 \times 20 \times 20\text{mm}$ 的凹部,由 $20 \times 20 \times 40\text{mm}$ 的木质接合部件连接12个柱子,形成立方体。对于组装后的结构体,在6个面上各自设置8个 $20 \times 20 \times 20\text{mm}$ 的凹部。由 $2000 \times 2000 \times 50\text{mm}$ 的板制作具有8个凹部的板,将其与组装后的柱子相接合,可以形成一个 $2000 \times 2000 \times 2000\text{mm}$ 的坚固的房屋,安装上门窗后,即可成为简易建筑物,例如用作难民救济用房。并且,将这样房间连接起来即可形成2居室或3居室的住宅。而且,这些可以连接的柱子或板可以用于戏剧的道具等。

[0071] 根据本技术,制作长圆筒体(包括半圆筒体),其一端设置外螺纹,另一端设置内螺纹,其具有强度、弹性、耐候性、水密性,易于在现场进行接合,因此可以形成隔热管,使接合部分的表皮变薄,提高隔热性。也可以赋予阻燃性,设置金属被覆层,从而用作输送管。

[0072] 由本发明的具有增强体的发泡复合体制作两端具有凹凸部、可以连接的长半圆筒体,固定重物而使得海水面成为半圆筒体的弯曲部的内侧中央,连接半圆筒体使得其弯曲部的内面朝向海水,则可以用作油栅,易于收集积存的重油。

[0073] 将本发明的发泡复合体的板摆成箱状,在外侧设置由金属制角材等构成的外框,利用在外框上安装的螺栓对板的连接部分施加压力,可以防止水的泄漏。板的表皮形成低倍率发泡体,放入棒体或管,或者使用堵缝材料等,可以防止水的泄漏,可以用作隔热室、镀锌槽、隔热池等。另外,在由本技术制作的箱子中放入铁制的箱子来增加压缩强度,可以埋入

土中作为电缆的连接箱,还可以适用于浮桥。

[0074] 由本发明的具有增强体的发泡复合体制作的大型罐,在冲击下会强烈变形但不破裂,因此在该罐中放入存有高级别放射性废弃物的玻璃固化体的金属制罐,在两个罐之间制作高温下流动但室温下不流动的聚丁烯等的厚层,然后封口,可以变得防水,从而在水中或者土中也可以保存。在土中保存是最安全的方式。

[0075] 由本发明的加入增强体的发泡复合体制作成型体,在中央埋入螺栓或螺母等金属部件,可以与其他物件简便地固定。由一体成型法成型具有座位、扶手和靠背的座椅,安装在飞机、新干线车辆等中,发生撞击事故时可以降低人身事故的危险性。另外,还可以成型为桌板,通过板上埋入的金属部件安装固定腿,可以制作老人、残疾人、幼儿用的轻量家具。

[0076] 部分淹没在海水中的建筑物,通常使用进行了防蚀处理的铁管。该铁管在由于潮起潮落而产生的干湿交替的部分易于生锈,并且,这一部分由于船舶的作用而有较多损伤。由本发明的具有增强体的发泡复合体制成可以接合的半圆筒体,覆盖铁管,由于海水无法渗入,即使受到船的相撞也不会破坏,因而具有防蚀性的铁管可以长年使用。

[0077] 本技术可以在同一工序中廉价地制作由表皮和发泡芯体构成的复合体,其芯体为 30 倍的高倍率发泡体,表皮厚度为大于等于 2mm,其是可以抑制吸湿的球形气泡的低倍率发泡体,即使长年使用隔热特性也不会降低,从而获得优良的隔热材料,可以经受长期使用,从而对节能和防止地球的温暖化做出贡献。

[0078] 另外,形成在芯体中具有增强体的成型体,例如具有木材的 1/4 的表观比重,但可以实现与木材同等的强度、刚性,可以应用在墙壁材料、地面材料、顶蓬材料、板材、建筑用型框、吊桥、浮桥。此外,表皮经过发泡而成为弹性体,轻量、耐用,受到冲击发生变形但不损坏,可以作为冲击材料、冲击吸收材料、漂浮材料。此外,本技术中使用了塑料的再生制品来制作木材的替代品,在此新型技术中通过预先制造可以节约建筑成本。

[0079] 实施例

[0080] 通过以下实施例对本发明进行进一步详细说明,但本发明并不限定于以下实施例。

[0081] 实施例 1

[0082] 在 HDPE 粉末 58g 和 LDPE 中,混合 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9PHR 的过氧化二异丙苯,再分别混炼 20PHR 的偶氮甲酰胺和 0.5PHR 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,加工成边长为 4mm 的粒状。其中,HDPE 粉末的密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$,具有在 190°C 下角速度 $1\text{rad}/\text{s}$ 的储能模量为 $1 \times 10^4\text{Pa}$ 的熔融特性,且粒度分布的主峰为 0.1mm;LDPE 的密度为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$,MFR 为 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 。将 10g 该粒状体放入内部尺寸为 $100 \times 100 \times 25\text{mm}$ 、壁厚为 4mm 的铁制模具中,将模具安装到电热式摆动旋转成型机中,主旋转速度为 10rpm,副旋转速度为 5rpm,成型机内的气氛温度为 230°C ,加热 25 分钟,进行发泡。然后在水冷 25 分钟,从模具中取出成型体。该发泡复合体的试验结果如表 1 所示。过氧化二异丙苯为 0.1PHR 的成型体没有良好发泡,0.9PHR 的成型体产生多的空隙,表皮的凹凸明显。0.3 ~ 0.7PHR 的成型体,形成均匀微细的气泡和没有粒子分界的芯体,表皮和芯体相粘接,表皮的厚度为 2mm 的均匀厚度。而且,发泡体的凝胶比率为 38 ~ 70%,储能模量为 $2.1 \sim 2.6 \times 10^4\text{Pa}$ 。

[0083] 表 1

[0084]

过氧化二异丙苯 的混合量 (PHR)	芯体的密度 (g/cm ³)	芯体	储能模量 (10 ⁴ Pa)	发泡体的凝胶 比率 (%)
0.1	不发泡		1.6	0
0.3	0.05	微细, 无分界	2.1	38
0.5	0.05	微细, 无分界	2.6	60
0.7	0.055	微细, 无分界	2.6	70
0.9	0.06	空隙	2.9	75

[0085] 实施例 2

[0086] 向 MFR1.5g/10min 的 LDPE 中加入 0.5PHR 的 Peradox(二-(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯)和 20PHR 的 ADCA(偶氮甲酰胺),然后成型为直径 4mm 的棒体,在该棒体上被覆厚度 2mm 的 MFR3g/10min 的 HDPE,在熔融状态下压缩切断成 8mm 长度,制作在粒状体的整个表面上具有塑料的双层颗粒。接合部的最小厚度为 0.6mm。将该双层颗粒放入内部尺寸为 100×100×25mm 的模具中,将 MFR1g/10min 的 HDPE 粉末 58g 和该双层颗粒 17.7g、14.3g、12.1g、9.6g 分别放入 4 个模具中,以主轴 10rpm、副轴 5rpm 的条件进行旋转,同时在 230℃加热 30 分钟,随后进行 30 分钟水冷,制作发泡复合体。

[0087] 图 12 是该发泡复合体的截面照片。均匀厚度的表皮和均匀大小粒状的发泡体被增强体覆盖而成为一体。该发泡体从左边开始发泡至 40 倍、50 倍、60 倍、70 倍。在该状态下发泡时,气体不会逸出,也不会收缩,因而形成高倍率的发泡体。图 2 为 40 倍发泡的发泡复合体的截面,发泡体的直径基本均匀,约为 15mm,增强体的厚度约为 0.15mm,全体连接,成为基本理想的具有增强体的发泡复合体。

[0088] 实施例 3

[0089] 利用 MFR1g/10min 的 HDPE 粉末,在实施例 2 中的 4mm 的发泡棒体上被覆厚度 2mm 的 MFR1.5g/10min 的 LDPE,制作切断成 8mm 长度的双层颗粒。将其放入内部尺寸为 100×100×25mm 的模具中,在主轴 10rpm、副轴 5rpm 的条件下,在 230℃加热发泡 30 分钟,随后进行 30 分钟水冷。得到的发泡体如图 3 所示,具有均匀厚度的表皮,并且低密度的发泡体和带状、线状、块状的增强体相混杂。图 3 的复合发泡体的照片是为了确定增强体的形状而将左半部分的发泡体去除后的照片,增强体是带状、线状、块状的集合体。

[0090] 实施例 4

[0091] 将实施例 2 的 HDPE 粉末 92g 和粒状体 62g 放入 200×200×15mm 的模具中,进行旋转,同时在 230℃加热 30 分钟,然后水冷 30 分钟。得到的发泡复合体是图 11 的发泡复合体,具有均匀厚度的表皮,双层颗粒膨胀,芯体排成一层,增强体与上下面相垂直。这样,由薄模具成型双层颗粒时,在厚度方向的增强体与表皮相垂直,形成压缩强度高的发泡复合体。

[0092] 实施例 5

[0093] 使用尺寸为 200×200×50mm 的模具,HDPE 表皮的厚度为 1、2 或者 3mm,制作包含 20 倍的 LDPE 发泡芯体的发泡复合体。为了比较,使用发泡至 50 倍的市售的聚苯乙烯发泡

体和发泡至 30 倍的市售交联聚乙烯发泡体,制成相同尺寸的试样。将这些试样放入室温的水中,测定吸水量。其结果如表 2 所示,表皮的厚度为 1mm 的发泡复合体稍稍吸水,2mm 和 3mm 的成型体完全不吸水。与此相反,没有表皮的聚苯乙烯发泡体和交联聚乙烯发泡体均吸水严重。因此,具有 2mm 或以上厚度的聚乙烯表皮的发泡复合体不吸水,因而可以在水中使用。

[0094] 并且,粒状的发泡体中,没有形成一体的聚苯乙烯发泡体的吸水量与形成一体的聚乙烯发泡体相比,显著多。

[0095] 表 2

[0096]

试样	表皮平均厚度 mm	表皮最小厚度 mm	吸水量(重量%)				
			0 日	7 日	14 日	30 日	60 日
本发明的发泡复合体	1	0.3	0	1.7	4.4	8.7	14.0
本发明的发泡复合体	2	1.0	0	0	0	0	0
本发明的发泡复合体	3	1.5	0	0	0	0	0
聚苯乙烯发泡体	无表皮	无表皮	0	29.6	90.7	112.0	118.1
聚乙烯发泡体	无表皮	无表皮	0	2.1	10.3	12.2	14.5

[0097] 实施例 6

[0098] 在 $270 \times 300 \times 30\text{mm}$ 的具有增强体的发泡复合体的板状体的 $270 \times 300\text{mm}$ 的一个面上,在距离其 270mm 的一个边 10mm 的位置的上下中央设置一个宽 10mm 、深 10mm 、长 200mm 的凹部,在 $270 \times 30\text{mm}$ 的面的中央位置和 $300 \times 30\text{mm}$ 的两个面的中央位置设置 3 个可与凹部拆装的凸部,从而制成发泡复合体 A。另外,在 $330 \times 330 \times 30\text{mm}$ 的板状体上,在距离其 $330 \times 330\text{mm}$ 的一个面四边 10mm 的位置上设置 4 个与发泡复合体 A 相同形状的凹部,制成发泡复合体 B。利用上述凹凸部,将 4 个发泡复合体 A 和 2 个发泡复合体 B 相组合,形成极结实,隔热性和密度性良好,不漏水,并且可以简单拆开和组装的内部容积为 $270 \times 270 \times 270\text{mm}$ 的密闭箱。另外,在箱的周边的棱部分上安装例如金属固定件,可以相互固定板材,如果增大上下板并制作螺孔,也可以固定上下板。

[0099] 实施例 7

[0100] 在边长为 300mm 的正方形、厚度为 30mm 的具有增强体的板状体(底面)的 4 个边上,连接 $300 \times 500 \times 30\text{mm}$ 的板状体(侧面),在正方形的板状体和矩形的板状体连接的部分制作具有宽度为 5mm 、深度为 27mm 的窄且深的沟槽的发泡体的板,沿着该沟槽弯折发泡复合体的板,形成箱状体。在箱状体的侧面的上面(矩形的板状体与正方形的板状体相连接的边所相对的面)的四个位置上设置 $200 \times 10 \times 10\text{mm}$ 的凹部。对其沿着 $300 \times 300 \times 30\text{mm}$ 的板的 4 个边制作具有 $200 \times 10 \times 10\text{mm}$ 的凸部的成型体,嵌入箱状体,从而制成容器。该容器为易于组装和拆卸、保温性良好的可回收保温箱。

[0101] 实施例 8

[0102] 制作发泡复合体,其具有 EVA 表皮和 20 倍的交联聚乙烯发泡体的芯体,尺寸为 $2000 \times 1000 \times 20\text{mm}$,在中央形成 $1900 \times 900 \times 100\text{mm}$ 的中空部。将其用作床垫,耐用且具有缓冲性和隔热性,仅铺床单即可以在其上休息,可以水洗和消毒,适于在医院中用作防止感

染用床垫。而且,如果芯体是具有薄增强体的发泡复合体,则可以制成带有弹性的床垫。

[0103] 实施例 9

[0104] 将 HDPE 的粉末、可交联发泡的 LDPE 的粒状体以及作为塑料废弃物的 2 个旧高尔夫球,放入 $100 \times 100 \times 100\text{mm}$ 的模具中,在 230°C 加热 3 分钟进行成型。形成具有厚度均匀的表皮和在发泡的芯体中央固定有高尔夫球的成型体,如图 7 所示。这样将比发泡粒状体大的橡胶或者塑料废弃物加入到芯体中,所进行的成型并不显著降低隔热性和强度。

[0105] 实施例 10

[0106] 利用旋转成型,制作尺寸为 $146 \times 146 \times 146\text{mm}$ 、各个面的厚度为 40mm 的隔热箱。

[0107] 1. 仅 2mm 的表皮的双层箱;

[0108] 2. 具有与 1 相同的表皮、LDPE 的 20 倍发泡体作为芯体的隔热箱;

[0109] 3. 表皮是发泡 2 倍的 LDPE、芯体是 LDPE 的 20 倍发泡体的隔热箱;

[0110] 4. 表皮与 3 相同、芯体为发泡 20 倍的具有增强体的隔热箱。

[0111] 表观比重分别为 0.094、0.139、0.251、0.233。

[0112] 在隔热箱中注满 80°C 的开水,在室温 25°C 下测定水温的变化,得到图 15 的结果。双层箱的温度下降最快,与此相反,发泡复合体的隔热箱保温良好。加入增强体的发泡复合体的保温性略低,但是使增强体为发泡体时,则维持强度的同时可以提高隔热性。此外,在成型后测定 6 个月的隔热箱的尺寸变化,可以发现在最初的 3 天稍微收缩 (3%),但随后就不再收缩,在使用中没有问题。

[0113] 实施例 11

[0114] 使用 $100 \times 100 \times 100\text{mm}$ 的模具,成型以下 5 种试样,取侧面的表皮,根据 JIS K7208 的方法测定压缩强度。在此,由于不发生压缩破坏,以屈服点 (5% 变形) 作为压缩强度。

[0115] 1. 20 倍发泡的 LDPE;

[0116] 2. 在 20 倍发泡的 LDPE 中具有 0.15mm 的 LDPE 增强体的成型体;

[0117] 3. 在 20 倍发泡的 LDPE 中具有 0.08mm 的 HDPE 增强体的成型体;

[0118] 4. 在 20 倍发泡的 LDPE 中具有 0.15mm 的 HDPE 增强体的成型体;

[0119] 5. 20 倍发泡的 LDPE 中混入 LDPE 的成型体。

[0120] 测定结果如表 3 所示。相对于 20 倍发泡的 LDPE,具有 0.15mm 的 LDPE 增强体的成型体,压缩强度约为 10 倍;具有 0.08mm 的 HDPE 增强体的成型体,压缩强度约为 3 倍;具有 0.15mm 的 HDPE 增强体的成型体,压缩强度约为 16.5 倍,显著增强。对于发泡 LDPE 和 LDPE 相混合的成型体,压缩强度约为 6.5 倍。

[0121] 表 3

成型体	压缩强度 (kg/cm^2)	表观比重
1. 20 倍发泡的 LDPE	0.2	0.050
2. 1 中具有 0.15mm LDPE 增强体	2.1	0.174
3. 1 中具有 0.08mm HDPE 增强体	0.7	0.095
4. 1 中具有 0.15mm HDPE 增强体	3.3	0.174
5. 1 与 LDPE 混合	1.3	0.174

[0123] 实施例 12

[0124] 制作 255×50×25mm 的板状成型体,以支点间距 200mm 进行弯曲试验(根据 JIS K7203 的方法)。由于不产生破坏,以屈服点作为弯曲弹性模量。

[0125] 1. 20 倍发泡的 LDPE ;

[0126] 2. 在 1 中具有 0.15mm 的 LDPE 增强体的成型体 ;

[0127] 3. 在 1 中具有 0.08mm 的 HDPE 增强体的成型体 ;

[0128] 4. 在 1 中具有 0.15mm 的 HDPE 增强体的成型体 ;

[0129] 5. 20 倍发泡的 LDPE 中混入 LDPE 的成型体。

[0130] 测定结果如表 4 所示,相对于 LDPE 发泡体,具有 0.15mm 的 LDPE 增强体的成型体,弯曲弹性模量为 4 倍;具有 0.08mm 的 HDPE 增强体的成型体,弯曲弹性模量约为 2.5 倍;具有 0.15mm 的 HDPE 增强体的成型体,弯曲弹性模量为 7.5 倍,显著增强。对于发泡 LDPE 和 LDPE 相混合的成型体,弯曲弹性模量为 4 倍。

[0131] 表 4

[0132]

成型体	弯曲弹性模量 (MPa)	表观比重
1. 20 倍发泡的 LDPE	20	0.050
2. 1 中具有 0.15mm LDPE 增强体	80	0.174
3. 1 中具有 0.08mm HDPE 增强体	50	0.095
4. 1 中具有 0.15mm HDPE 增强体	150	0.174
5. 1 与 LDPE 混合	80	0.174

[0133] 实施例 13

[0134] 混合 1000g LLDPE(旭化成株式会社、ウルトラゼツクス UZ3040)粉末和 5g Perkadox 粉末,放入不锈钢容器并封闭,再放入调节到 60℃的空气对流恒温槽中旋转 2 小时进行混合,通过冷却得到粒子表面涂布有 Perkadox 的上述 LLDPE 粉末。

[0135] 将上述粉末 30g 和实施例 2 中使用的粒状体 15.5g 放入在内面涂布脱模剂的内容积为 100×100×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到调节到 230℃的实施例 1 中所使用的电热式摆动旋转成型机上,与实施例 1 相同的条件加热、冷却后,从模具中取出成型的发泡复合体。该发泡复合体尽管其表皮的平均厚度薄至 1mm,但具有良好的外观,具有壁厚偏差在 ±0.05mm 以内的均匀厚度,芯体具有均匀微细的气泡,低密度,没有粒子分界,表皮和芯体粘接。

[0136] 实施例 14

[0137] 混合 1000g 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂粉末(住友精化株式会社制 K2010)和 6g Perkadox 粉末,放入不锈钢容器并封闭,再放入调节到 60℃的空气对流恒温槽中旋转 2 小时进行混合,通过冷却得到粒子表面涂布了 Perkadox 的上述树脂粉末。将上述粉末 225g 和实施例 1 中使用的粒状体 50g 放入内面涂布了脱模剂的内容积为 200×200×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到实施例 1 中使用的电热式摆动旋转成型机上,在 165℃加热 40 分钟,然后再升温至 205℃加热 40 分钟,冷却后从模具中取出成型的发泡复合体。该发泡复合体的表皮的平均厚度为 2.25mm,外观和厚度的偏差均为良好。

[0138] 表皮中使用的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂是热塑性弹性体的一种,因此得到的发泡复合体具有适度的缓冲性,可以有效作为安全器具的材料。

[0139] 实施例 15

[0140] 将 100g 耐热级聚酰胺 12 树脂粉末(ダイセルデグサ株式会社制 L1640P)、实施例 13 中制作的 50g 涂布了 Perkadox 的 LLDPE 粉末以及 61g 实施例 1 中使用的粒状体,放入内面涂布了脱模剂的内部容积为 200×200×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到实施例 1 中使用的电热式摆动旋转成型机上,在 160℃加热 25 分钟,随后再升温至 205℃加热 25 分钟,冷却后从模具中取出成型的发泡复合体。该发泡复合体尽管其表皮的平均厚度薄至 1.5mm,但具有良好的外观,具有壁厚偏差在 ±0.05mm 以内的均匀厚度。得到耐冲击性优良、耐药品性、耐油性优良的发泡复合体。

[0141] 实施例 16

[0142] 将 200g 甲基丙烯酸烷基酯共聚物树脂粉末(三菱丽阳株式会社 LP-3106)和 140g 双层发泡颗粒(5.7 倍),放入内面涂布了脱模剂的内部容积为 200×200×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到实施例 1 中使用的电热式摆动旋转成型机上,在 250℃加热 40 分钟,冷却后从模具中取出成型的发泡复合体。得到具有平均厚度为 2.0mm 的平滑且透明的硬表皮发泡复合体。得到具有隔热性、外观优良的容器。

[0143] 实施例 17

[0144] 将 30g 聚缩醛粉末(ポリプラスチック株式会社制 ジュラコン M90-00CF200P)、实施例 13 所制作的 30g 涂布了 Perkadox 的 LLDPE 粉末以及 50g 实施例 1 所使用的粒状体,放入内面涂布了脱模剂的内部容积为 100×100×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到实施例 1 中使用的电热式摆动旋转成型机上,在 170℃加热 20 分钟后,升温至 190℃再加热 20 分钟,冷却后从模具中取出成型的发泡复合体。得到具有平均厚度为 2.0mm 的平滑且半透明的硬表皮发泡复合体。可以用作保温容器。

[0145] 实施例 18

[0146] 将 90g 粉末涂饰用环氧树脂粉末(神东涂料株式会社制 EY-7)和 50g 实施例 1 中所使用的粒状体,放入内面涂布了脱模剂的内部容积为 100×100×25mm 的不锈钢方形模具中,安装到实施例 1 中使用的电热式摆动旋转成型机上,在 160℃加热 30 分钟后,升温至 230℃再加热 20 分钟,冷却后从模具中取出成型的发泡复合体。得到具有平均厚度为 2.0mm 的平滑的硬表皮发泡复合体。可以用作保温容器。

[0147] 实施例 19

[0148] 制作内径为 400mm、深度为 500mm、厚度为 40mm 的发泡复合体的圆筒形隔热槽。表皮厚度为 2mm,芯体是 40 倍的直径 10mm 的发泡体中具有 0.1mm 的增强体,各自独立,发泡体的重量和增强体的重量比为 3 : 1。向该发泡复合体的容器中注入 80℃的热水,在 30℃的室内放置,温度降低至 60℃时耗费了 5 小时,从而形成隔热性良好、具有强度的成型体。

[0149] 实施例 20

[0150] 相对于含有 20wt%醋酸乙烯酯成分的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA),用捏和机混炼粉末状氢氧化铝 120PHR、十溴二苯醚 20PHR、氢氧化铋 10PHR 形成混合物粉末(该树脂的阻燃性具有与 UL 标准的 V0 相当的阻燃性),将其作为表皮材料。相对于 25g HDPE,用捏和机混炼氢氧化镁 25PHR、粉末状氢氧化铝 30PHR、过氧化二异丙苯 0.5PHR、偶氮甲酰胺

20PHR 形成混合物（该树脂的阻燃性具有与 UL 标准的 V0 相当的阻燃性），将其作为芯体材料。将 60g 表皮材料、15g 加工成边长为 3mm 的粒状的芯体材料粒状体和 0.05g 的 DCP 放入内部尺寸为 100×100×25mm 的模具中，使用与实施例 1 中同样的旋转成型机，使模具温度为 230℃，旋转 30 分钟并加热。冷却后从模具中取出成型的发泡复合体，制成如图 10 照片所示的试样。所得试样在建筑材料阻燃性评价的量热试验中，满足建筑标准法 2 号的阻燃性能试验的合格标准。

[0151] 产业上利用的可能性

[0152] 根据上述说明，在模具中放入塑料粉末或者细粒，或者比上述粉末或者细粒大的交联发泡聚烯烃粒状体或者被塑料包覆的交联发泡聚烯烃粒状体，旋转的同时进行加热，可以在同一工序中制作表皮和发泡芯体相粘接的发泡复合体。该成型体轻量且具有强度、隔热性优良、经过吸湿也不降低隔热性，因此，可以作为隔热材料长期使用，防止地球变暖。此外，在芯体中加入增强体的复合体是弯曲强度与木材相当的刚性体，其表观比重是木材的 1/4，是受到冲击发生变形但不破坏的复原弹性体，可以在轻量但需要强度的用途中使用。此外，该成型体可以利用塑料再生用品，从有效利用资源等的观点来看期待将废弃物作为在成型体中央部的木材的替代品。

图1

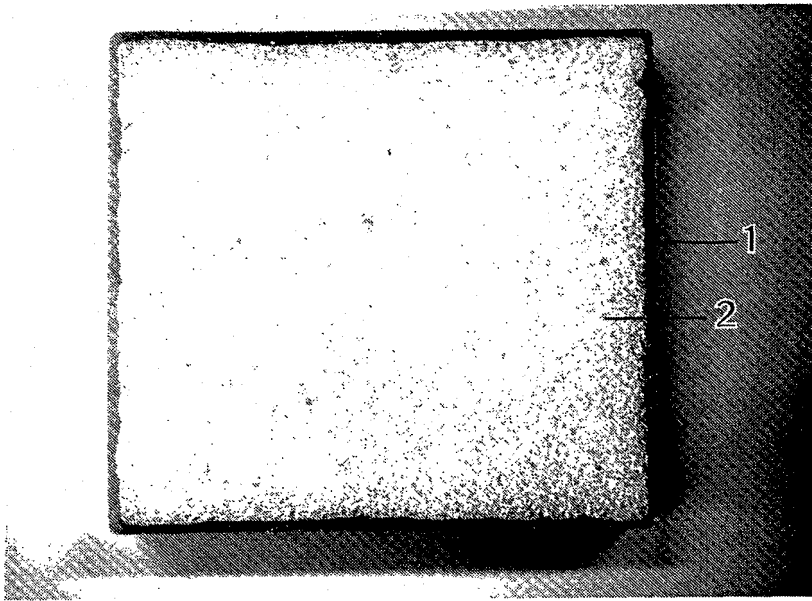


图2

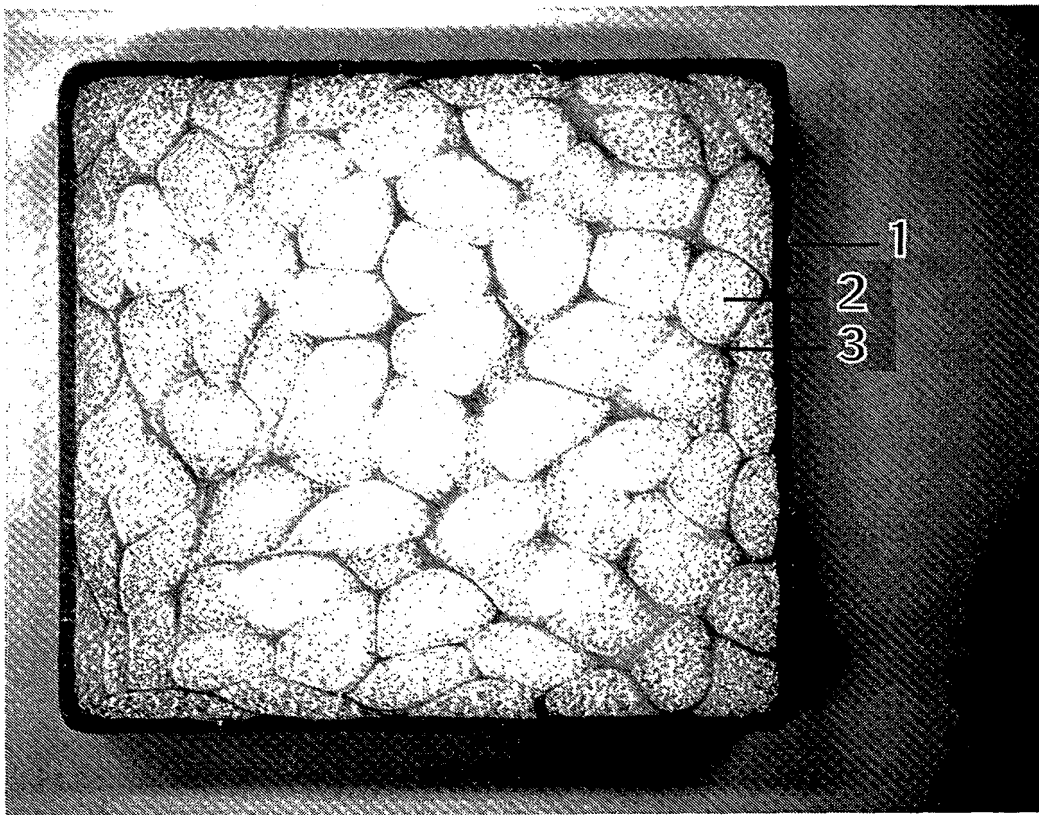


图3

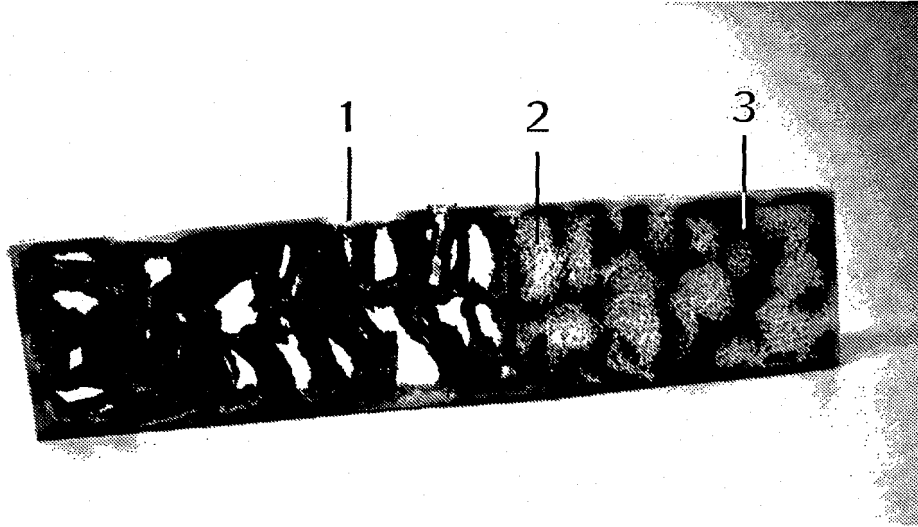


图4



图5

43019

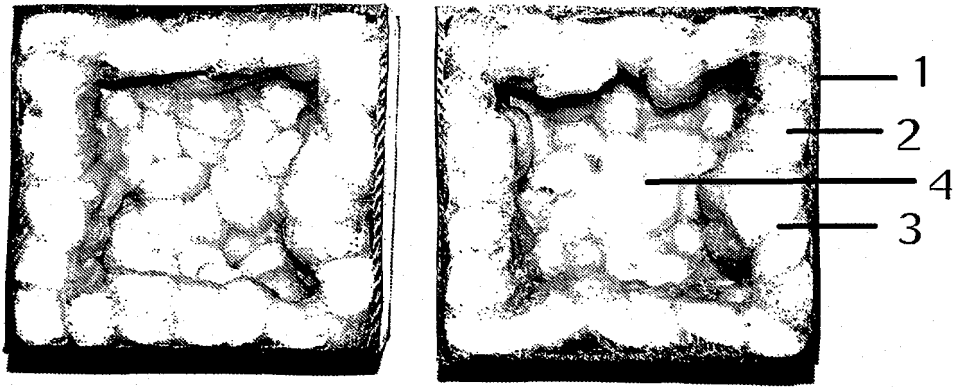


图6

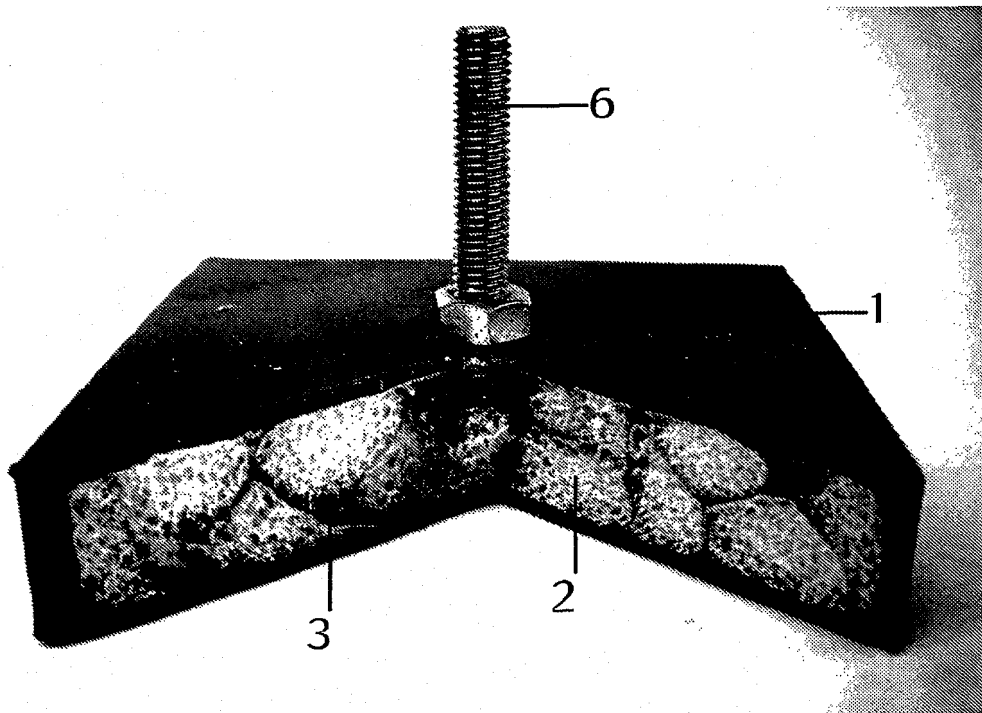


图7

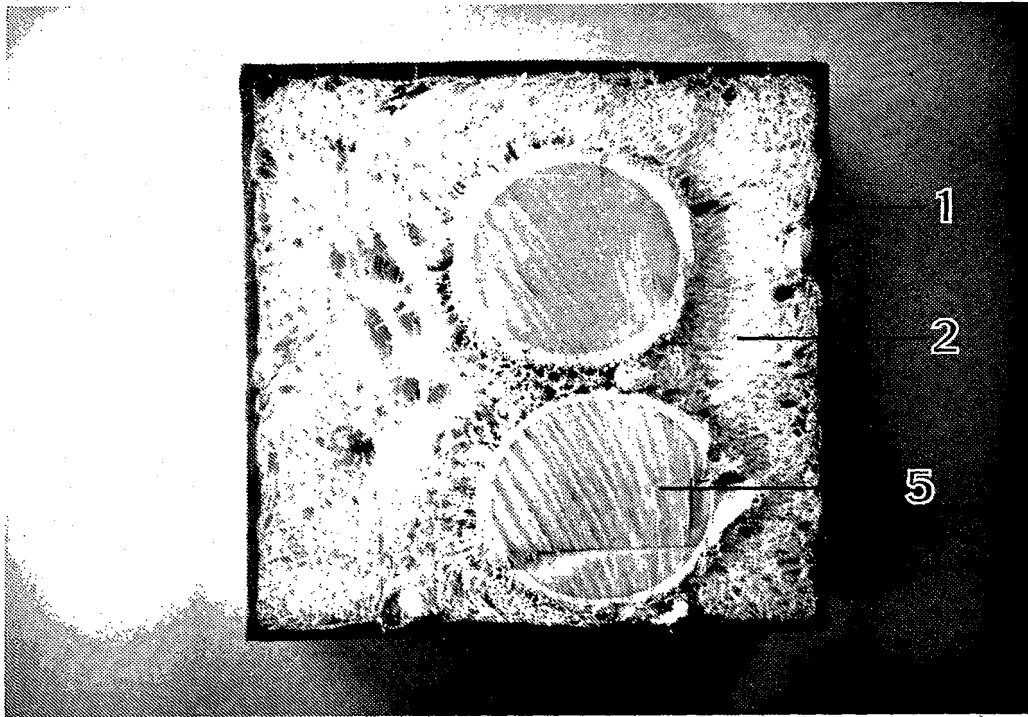


图8

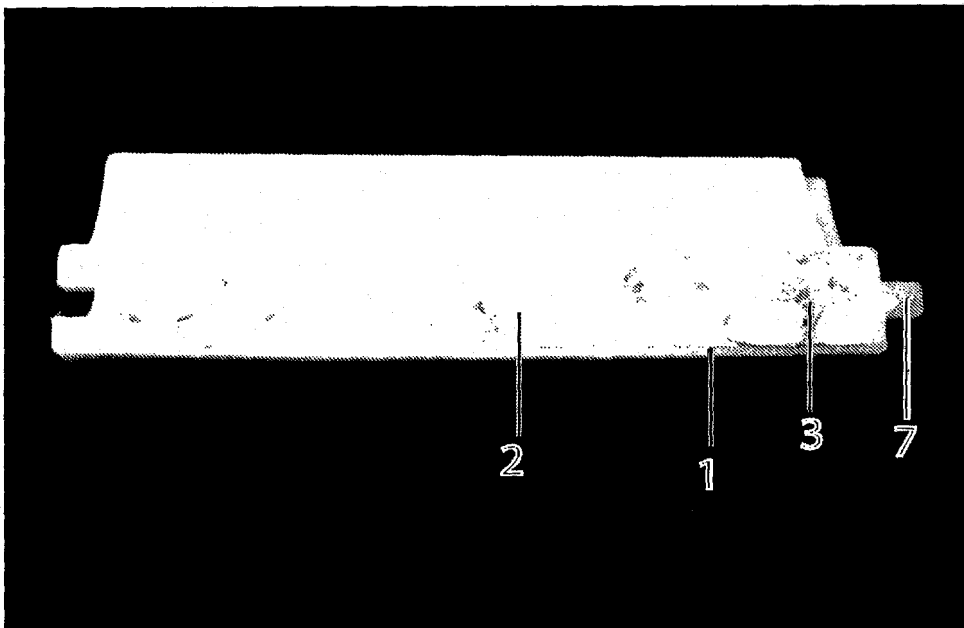


图9

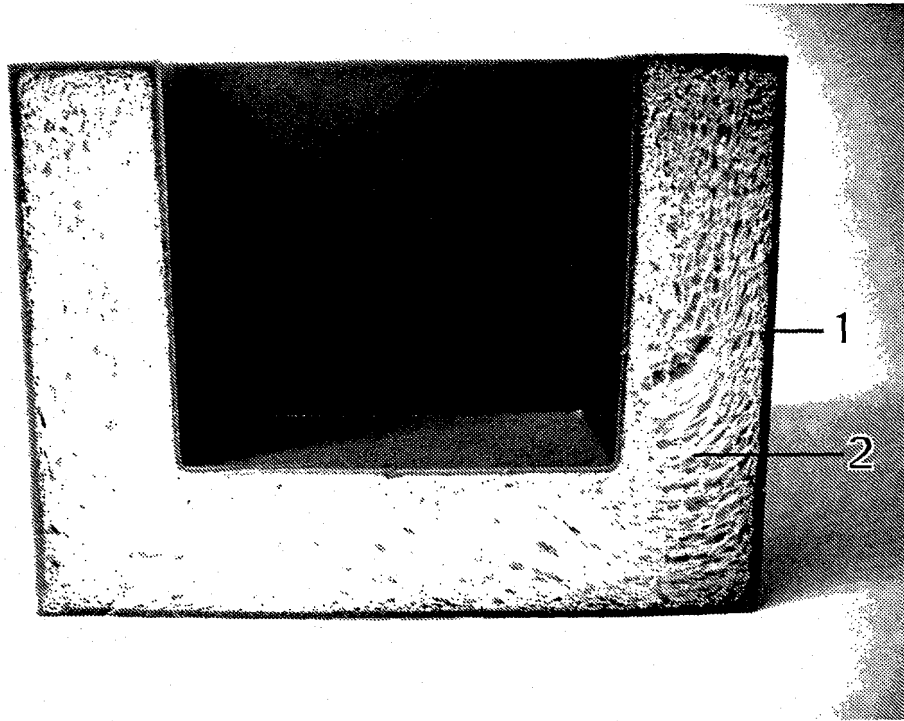


图10

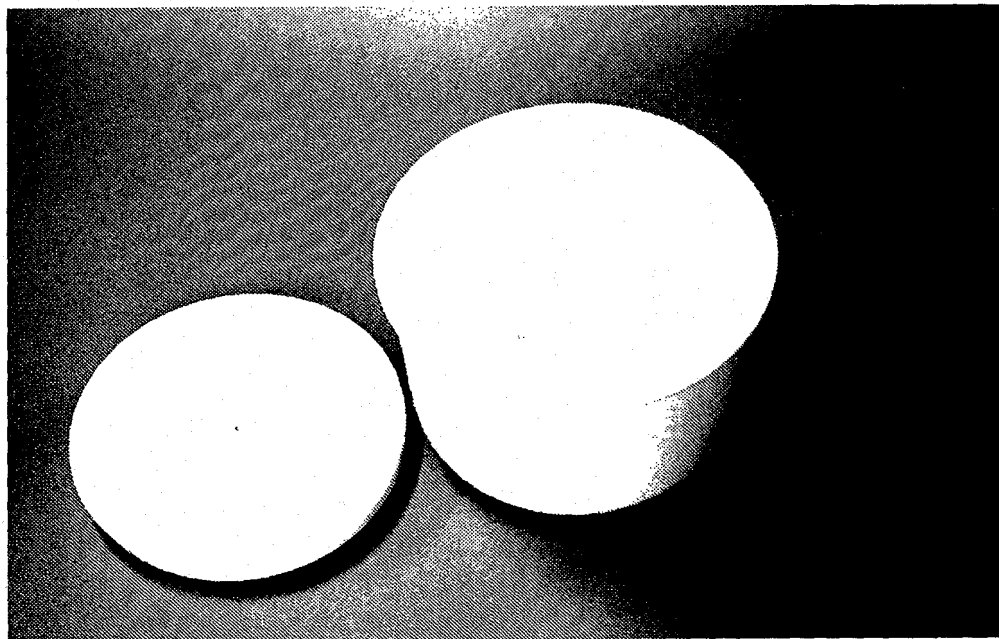


图11

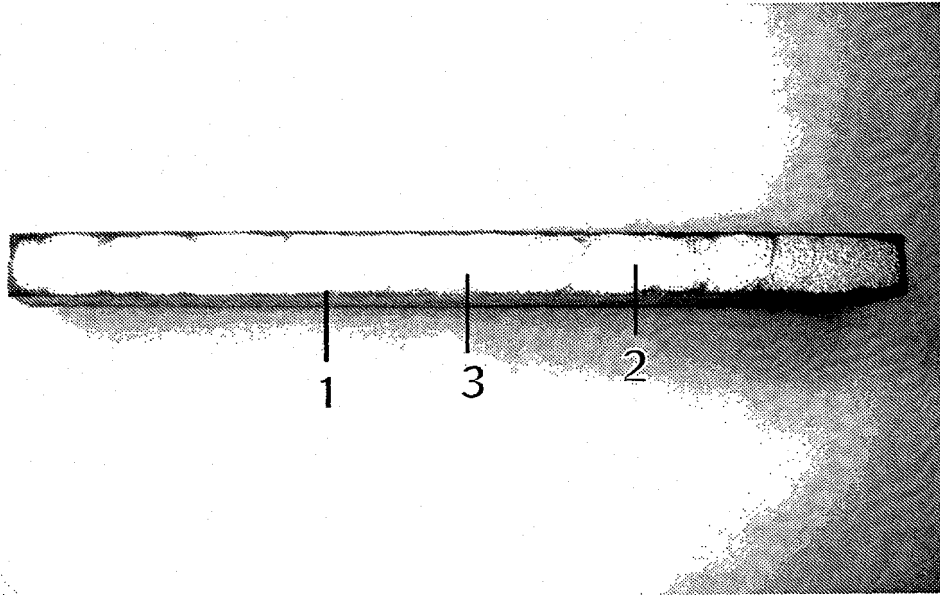


图12

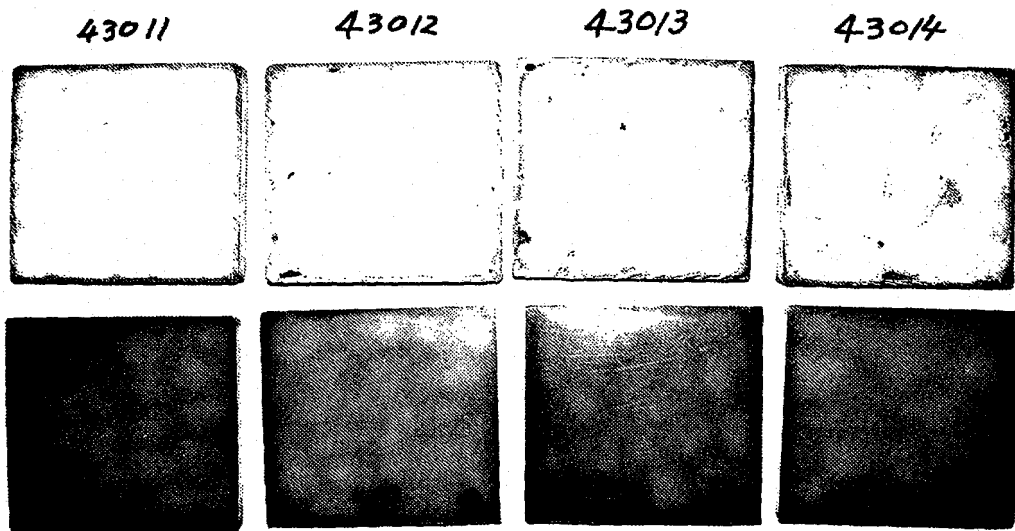


图13

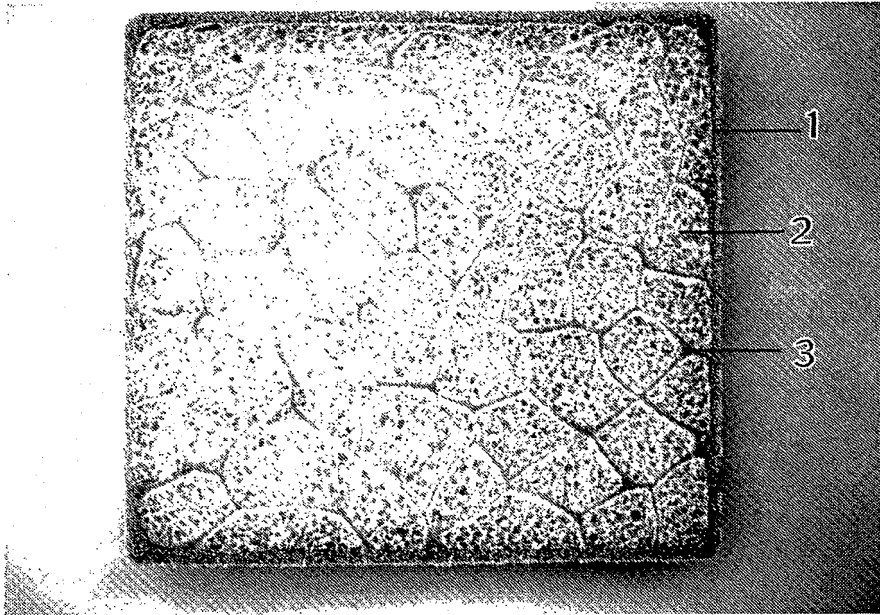
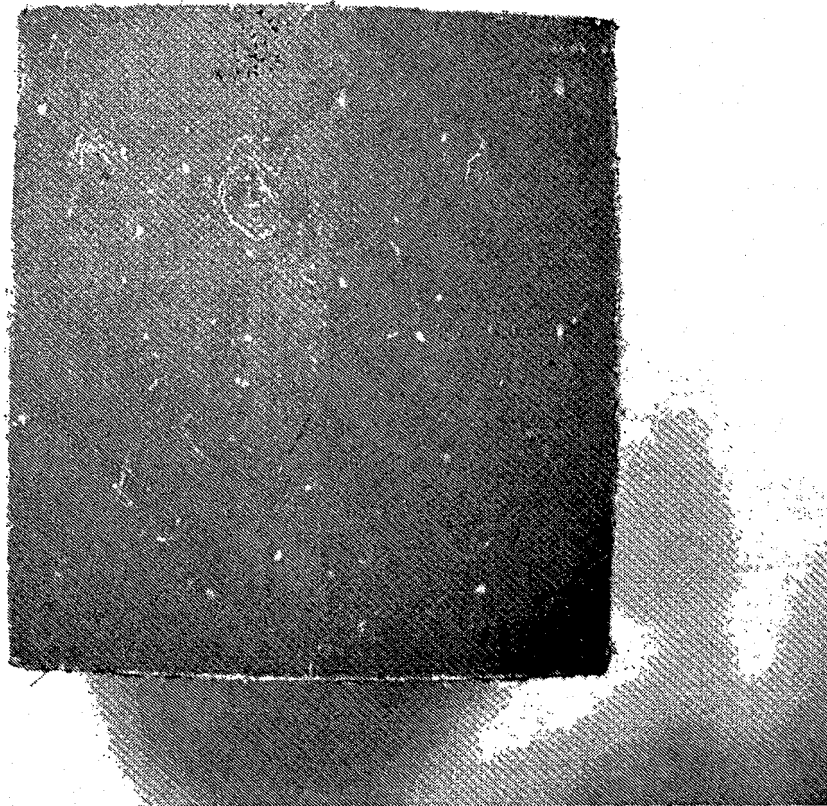


图14



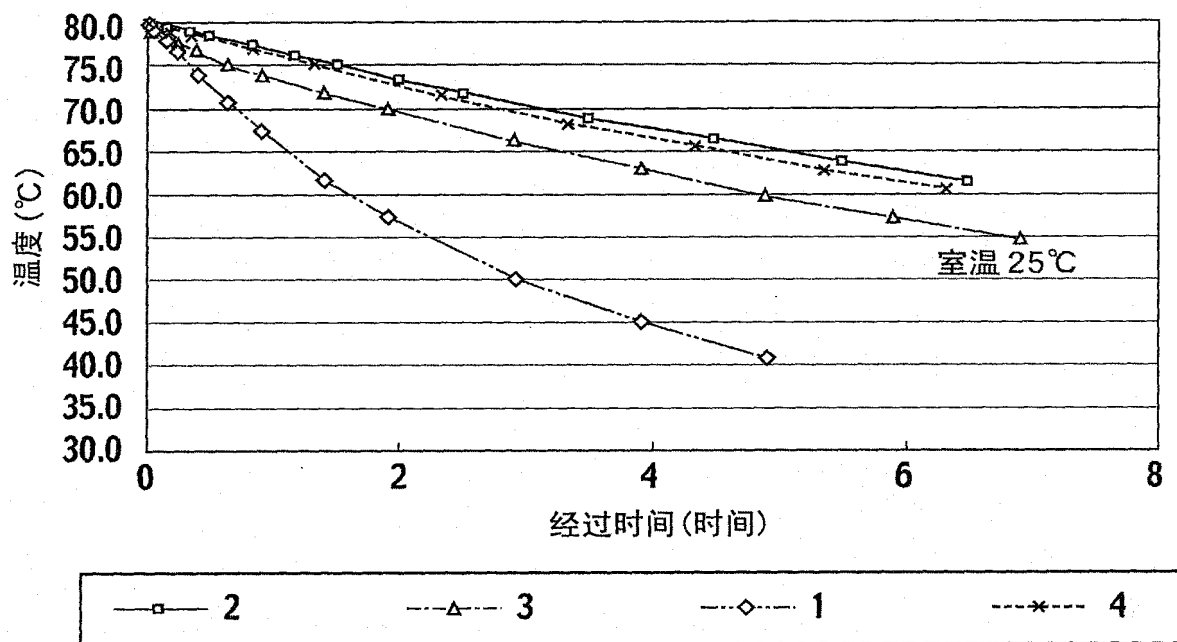


图15