



(10) 申请公布号 CN 118647657 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202380019705.5

(22) 申请日 2023.02.17

(30) 优先权数据

2022-037568 2022.03.10 JP

2022-133359 2022.08.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005870 2023.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/171330 JA 2023.09.14

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 葛西辰昌 吉田智哉

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 李洋 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08J 9/228 (2006.01)

B29C 35/04 (2006.01)

C08J 9/22 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

珠粒发泡体和发泡颗粒以及它们的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种珠粒发泡体,其特征在于,其由发泡颗粒形成,所述发泡颗粒是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的,基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,通过动态粘弹性测定得到的基材树脂组合物的损耗角正切($\tan \delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的阻燃性在厚度10mm时为V-2以上。

1. 一种珠粒发泡体,其特征在于,
该珠粒发泡体由发泡颗粒形成,所述发泡颗粒是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的,
所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,
通过动态粘弹性测定得到的所述基材树脂组合物的损耗角正切 $\tan\delta$ 峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,
依据UL标准的UL-94垂直法、即10mm垂直燃烧试验所测定的阻燃性在厚度10mm时为V-2以上。
2. 如权利要求1所述的珠粒发泡体,其中,所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 与1%尺寸变化温度 T_s 之差 $T_g - T_s$ 为 40°C 以下,该1%尺寸变化温度 T_s 是将所述珠粒发泡体加热24小时后尺寸变化率达到1%时的温度。
3. 如权利要求1或2所述的珠粒发泡体,其中,所述基材树脂组合物包含非卤素系阻燃剂。
4. 如权利要求1或2所述的珠粒发泡体,其中,所述基材树脂组合物包含分解温度为 200°C 以上的阻燃剂。
5. 如权利要求3所述的珠粒发泡体,其中,所述非卤素系阻燃剂的熔点比1%尺寸变化温度 $T_s - 50^{\circ}\text{C}$ 的温度高,该1%尺寸变化温度 T_s 是将所述珠粒发泡体加热24小时后尺寸变化率达到1%时的温度。
6. 一种发泡颗粒,其特征在于,
其是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒,
所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,
通过动态粘弹性测定得到的所述基材树脂组合物的损耗角正切 $\tan\delta$ 峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,
将所述发泡颗粒进行成型而得到的珠粒发泡体依据UL标准的UL-94垂直法、即10mm垂直燃烧试验所测定的阻燃性在所述珠粒发泡体的厚度10mm时为V-2以上。
7. 如权利要求6所述的发泡颗粒,其中,在所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热5分钟后的加热收缩率为25%以下。
8. 一种珠粒发泡体,其将权利要求6或7所述的发泡颗粒进行成型而成。
9. 权利要求6或7所述的发泡颗粒的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:
珠粒发泡工序,使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡;以及
珠粒退火工序,在所述珠粒发泡工序后,在所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 的温度以下的温度进行热处理。
10. 权利要求1或2所述的珠粒发泡体的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:
珠粒发泡体的成型工序,将使所述基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒填充到模具内,进行加热,得到珠粒发泡体;以及
发泡体退火工序,在所述成型工序后,将所得到的所述珠粒发泡体在所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 以下的温度进行加热。
11. 权利要求1或2中所述的珠粒发泡体的制造方法,其特征在于,
该制造方法包括珠粒发泡体的成型工序,将使所述基材树脂组合物发泡而成的发泡颗

粒填充到模具内,进行加热,得到珠粒发泡体,

所述成型工序中,所述加热包括:

在超过所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 的高温下进行加热,或者

在所述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 以上的温度进行超过40秒的长时间加热。

珠粒发泡体和发泡颗粒以及它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及珠粒发泡体和发泡颗粒以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 通常在汽车周边部件或电子设备周边部件(特别是发送接收电波的装置)等中,要求具有对高环境温度的耐久性和安全性,因此正在寻求耐热性高、具有阻燃性的材料。

[0003] 树脂发泡体由于其优异的轻质性、绝热性、低介电特性等原因,对于其在上述汽车周边部件、电子设备周边部件等中的广泛应用进行了研究。发泡体中,珠粒发泡体具有优异的成型性,因此其应用特别引起了人们的关注(例如专利文献1)。

[0004] 珠粒发泡体通过利用水蒸气加热而进行成型,因此为了在高温下进行加热,需要升高蒸气压。为了升高蒸气压,需要重新考虑模具、成型机的耐压设计,因此通常在比基材树脂组合物的玻璃化转变温度(Tg)稍高程度的温度下进行成型。因此若使用玻璃化转变温度高的基材树脂组合物来尝试提高耐热性和阻燃性,则为了提高成型温度需要升高蒸气压,具有成型机无法应对高的蒸气压、成型变得困难的问题。

[0005] 另外,通常已知发泡体包含树脂和空气,因此阻燃性容易劣化。为了提高阻燃性,有调整树脂的种类、添加阻燃剂等方法,但特别是在添加阻燃剂的情况下,可能由于因阻燃剂所致的增塑效果而使成型品的耐热性劣化。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2011-019057号

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 因此,本发明的目的在于提供具有阻燃性、耐热性高、成型性良好的珠粒发泡体和发泡颗粒、以及它们的制造方法。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明如以下所述。

[0013] [1]

[0014] 一种珠粒发泡体,其特征在于,

[0015] 该珠粒发泡体由发泡颗粒形成,所述发泡颗粒是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的,

[0016] 上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度Tg为120°C以上,

[0017] 通过动态粘弹性测定得到的上述基材树脂组合物的损耗角正切(tanδ)峰的低温侧半峰宽小于9°C,

[0018] 依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的阻燃性在厚度10mm时为V-2以上。

[0019] [2]

[0020] 如[1]中所述的珠粒发泡体,其中,上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 与将上述珠粒发泡体加热24小时后尺寸变化率达到1%时的温度(1%尺寸变化温度) T_s 之差 $T_g - T_s$ 为 40°C 以下。

[0021] [3]

[0022] 如[1]或[2]中所述的珠粒发泡体,其中,上述基材树脂组合物包含非卤素系阻燃剂。

[0023] [4]

[0024] 如[1]~[3]中任一项所述的珠粒发泡体,其中,上述基材树脂组合物包含分解温度为 200°C 以上的阻燃剂。

[0025] [5]

[0026] 如[3]或[4]中所述的珠粒发泡体,其中,上述非卤素系阻燃剂的熔点比 $T_s - 50^{\circ}\text{C}$ 的温度高,该 T_s 是将上述珠粒发泡体加热24小时后尺寸变化率达到1%时的温度(1%尺寸变化温度)。

[0027] [6]

[0028] 一种发泡颗粒,其特征在于,

[0029] 其是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒,

[0030] 上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,

[0031] 通过动态粘弹性测定得到的上述基材树脂组合物的损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,

[0032] 将上述发泡颗粒进行成型而得到的珠粒发泡体依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的阻燃性在上述珠粒发泡体的厚度10mm时为V-2以上。

[0033] [7]

[0034] 如[6]中所述的发泡颗粒,其中,在上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热5分钟后的加热收缩率为25%以下。

[0035] [8]

[0036] 一种珠粒发泡体,其将[6]或[7]中所述的发泡颗粒进行成型而成。

[0037] [9]

[0038] [6]或[7]中所述的发泡颗粒的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:

[0039] 珠粒发泡工序,使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡;以及

[0040] 珠粒退火工序,在上述珠粒发泡工序后,在上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g - 30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 的温度以下的温度进行热处理。

[0041] [10]

[0042] [1]~[5]中任一项所述的珠粒发泡体的制造方法,其特征在于,其包括下述工序:

[0043] 珠粒发泡体的成型工序,将使上述基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒填充到模具内,进行加热,得到珠粒发泡体;以及

[0044] 发泡体退火工序,在上述成型工序后,将所得到的上述珠粒发泡体在上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 以下的温度进行加热。

[0045] [11]

- [0046] [1] ~ [5]中任一项所述的珠粒发泡体的制造方法,其特征在于,
- [0047] 该制造方法包括珠粒发泡体的成型工序,将使上述基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒填充到模具内,进行加热,得到珠粒发泡体,
- [0048] 上述成型工序中,上述加热包括:
- [0049] 在超过上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 的高温下进行加热,或者
- [0050] 在上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 以上的温度进行超过40秒的长时间加热。
- [0051] 发明的效果
- [0052] 根据本发明,能够提供具有阻燃性、耐热性高、成型性良好的珠粒发泡体和发泡颗粒以及它们的制造方法。

附图说明

- [0053] 图1是示出对于构成实施例和比较例的珠粒发泡体的基材树脂组合物通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰的图。

具体实施方式

[0054] 以下对本发明的具体实施方式(下文中也称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施方式,可以在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0055] [珠粒发泡体]

[0056] 本实施方式的珠粒发泡体由包含非晶性树脂的基材树脂组合物形成,上述基材树脂组合物通过动态粘弹性测定得到的玻璃化转变温度为 120°C 以上,上述基材树脂组合物的损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的阻燃性在厚度10mm时为V-2以上。

[0057] 珠粒发泡体是由发泡颗粒形成的发泡体,可以通过后述的珠粒发泡法来制造。作为珠粒发泡体的优点,可以举出:成型性良好;能够通过预先成型而省略发泡体的2次加工,并且不露出切断面,能够降低粉尘等的产生;由于具有独立气泡结构,因而容易提高绝热性、机械强度;容易进行气泡径或分布的控制;等等。另一方面,珠粒发泡体通常利用水蒸气加热而进行发泡,因此与能够在高温下发泡的挤出发泡等不同,在比较接近基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 的温度下进行发泡。因此具有容易残留有残余应变、尺寸变化容易增大的性质。

[0058] 本实施方式的珠粒发泡体可以为使包含非晶性树脂作为基材树脂并任选地进一步包含阻燃剂等添加剂的基材树脂组合物发泡而成的发泡体。

[0059] [基材树脂组合物]

[0060] 构成基材树脂组合物的基材树脂包含非晶性树脂,优选非晶性树脂为主成分(将基材树脂组合物中包含的树脂成分的质量设为100质量%的情况下,其中非晶性树脂为50质量%以上)。若基材树脂包含非晶性树脂,则容易得到后述的基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 与珠粒发泡体的1%尺寸变化温度(或者也称为耐热温度) T_s 之差($T_g - T_s$)小的基材树脂组合物,具有可得到耐热性高的珠粒发泡体的倾向。

[0061] 将基材树脂组合物设为100质量%，基材树脂的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上。另外，优选为100质量%以下、更优选为98质量%以下、进一步优选为95质量%以下。

[0062] (非晶性树脂)

[0063] 作为非晶性树脂，只要是具有非晶性的树脂就没有特别限定，例如可以举出聚苯醚(PPE)树脂、聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂合金、聚苯醚树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金、聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金、聚苯醚树脂/聚丙烯树脂合金等聚苯醚(PPE)系树脂；聚苯乙烯树脂、橡胶增强聚苯乙烯树脂(高抗冲聚苯乙烯树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)等聚苯乙烯系树脂；聚碳酸酯树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂合金、聚碳酸酯树脂/聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂合金等聚碳酸酯系树脂等。

[0064] 其中，从耐热性、阻燃性的方面出发，优选为聚苯醚系树脂，更优选为聚苯醚树脂、聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂合金、聚苯醚树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金、或者聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金。

[0065] 若为非晶性树脂，则从下述观点出发，作为用于本实施方式的基材树脂组合物中的树脂是优选的：由于与结晶性树脂相比不具有熔点、粘度相对于温度的变化缓慢因而发泡性优异的观点；容易通过调整玻璃化转变温度(或者负荷变形温度、维氏软化点)来调整加工性、耐热性的观点。

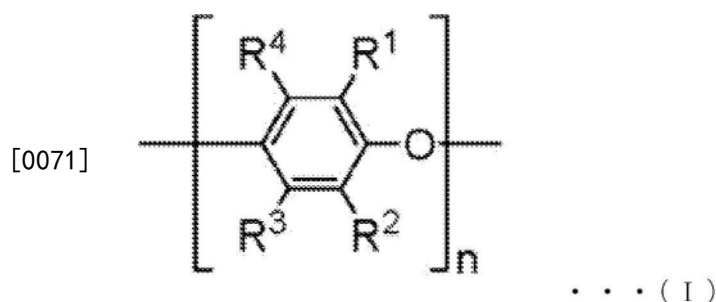
[0066] (聚苯醚系树脂)

[0067] 作为聚苯醚系树脂，例如如上所述可以举出聚苯醚树脂、聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂合金、聚苯醚树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金、或者聚苯醚树脂/聚苯乙烯树脂/高抗冲聚苯乙烯树脂合金等。

[0068] 它们可以单独使用一种、也可以组合使用两种以上。

[0069] 聚苯醚系树脂的聚苯醚树脂是指包含下述通式(I)所表示的重复单元(结构单元)的聚合物，例如可以举出由下述通式(I)所表示的重复单元构成的均聚物、包含下述通式(I)所表示的重复单元的共聚物等。

[0070] [化1]



[0072] 通式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、苯基、或者在卤原子与通式(I)中的苯环之间具有至少2个碳原子的卤代烷基或卤代烷氧基且不包含 α -叔碳原子的基团。另外，通式(I)中， n 是表示聚合度的整数。

[0073] 作为聚苯醚树脂的具体例，可以举出聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二丁

基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二月桂基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二苯基-1,4-二亚苯基)醚、聚(2,6-二甲氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲氧基-6-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-硬脂酰氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二苄基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙氧基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-氯-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二溴-1,4-亚苯基)醚等,但并不限于这些。其中特别优选通式(I)中的 R^1 和 R^2 为碳原子数1~4的烷基、 R^3 和 R^4 为氢或碳原子数1~4的烷基的物质。

[0074] 上述聚苯醚树脂没有特别限定,可以通过公知的方法制造,例如可以通过美国专利第3306874号说明书中所记载的由Hay提出的使用亚铜盐与胺的络合物作为催化剂,将例如2,6-二甲苯酚进行氧化聚合而容易地制造。此外还可以举出美国专利第3306875号说明书、美国专利第3257357号说明书、美国专利第3257358号说明书、日本特公昭52-17880号公报、日本特开昭50-51197号公报以及日本特开昭63-152628号公报等中记载的方法。

[0075] 另外,本实施方式中,作为聚苯醚系树脂,可以使用将构成聚苯醚树脂的结构单元的一部分或全部利用不饱和或饱和羧酸或其衍生物进行改性而成的改性聚苯醚树脂。

[0076] 作为上述改性聚苯醚树脂,可以举出日本特开平2-276823号公报(美国专利第5159027号说明书、美国重新公布的发明专利第35695号说明书)、日本特开昭63-108059号公报(美国专利第5214109号说明书、美国专利第5216089号说明书)、日本特开昭59-59724号公报等中记载的物质。

[0077] 改性聚苯醚树脂例如通过在自由基引发剂的存在下或不存在下在聚苯醚树脂中熔融混炼不饱和或饱和羧酸或其衍生物使之发生反应来制造。或者通过在自由基引发剂存在下或不存在下将聚苯醚树脂与不饱和或饱和羧酸或其衍生物溶解于有机溶剂中,在溶液下进行反应来制造。

[0078] 作为不饱和羧酸或其衍生物,例如可以举出马来酸、富马酸、衣康酸、卤化马来酸、顺-4-环己烯1,2-二甲酸、桥-顺-双环(2,2,1)-5-庚烯-2,3-二甲酸等或者这些二羧酸的酸酐、酯、酰胺、酰亚胺等;以及丙烯酸、甲基丙烯酸等或这些单羧酸的酯、酰胺等。

[0079] 另外,作为饱和羧酸或其衍生物,例如可以举出在制造改性聚苯醚树脂时的反应温度下其自身发生热分解而能够成为改性聚苯醚树脂的衍生物的化合物。具体地说,可以举出苹果酸、柠檬酸等。

[0080] 聚苯醚系树脂可以是上述聚苯醚树脂为100质量%的仅由聚苯醚树脂构成的树脂,也可以是上述的聚合物合金。在为聚合物合金的情况下,在聚合物合金100质量%中,聚苯醚树脂的含量优选为20~99质量%、更优选为25~95质量%、进一步优选为30~90质量%。通常,聚苯醚树脂的比例越高,则耐热性、阻燃性越优异,但需要更高的加工温度,从这方面出发,成型性趋于劣化。

[0081] 作为可在聚苯醚系树脂中使用的聚苯乙烯系树脂,可以举出苯乙烯系化合物的均聚物、2种以上的苯乙烯系化合物的共聚物、以及在由苯乙烯系化合物的聚合物构成的基体中以颗粒状分散有橡胶状聚合物而成的橡胶改性苯乙烯树脂(高抗冲聚苯乙烯树脂)等。作为构成这些聚合物的苯乙烯系化合物,例如可以举出苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、 α -甲基对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等。

[0082] 作为聚苯醚系树脂使用上述的聚合物合金的情况下,聚苯醚树脂中含有的聚苯乙烯系树脂可以为将2种以上的苯乙烯系化合物合用而得到的共聚物或高抗冲聚苯乙烯树脂,其中优选单独使用苯乙烯进行聚合而得到的聚苯乙烯树脂。聚苯醚系树脂中,可以有效地应用无规立构聚苯乙烯、间规聚苯乙烯等具有立构规整结构的聚苯乙烯树脂。

[0083] 作为聚苯醚系树脂的重均分子量(Mw),优选为20000~60000。

[0084] 需要说明的是,重均分子量(Mw)是指如下求出的重均分子量:对于树脂利用凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定,使用由针对市售的标准聚苯乙烯的测定求得的校正曲线(使用标准聚苯乙烯的峰分子量制作)而求出色谱图的峰的分子量,所得到的峰的分子量为该重均分子量。

[0085] 相对于基材树脂组合物100质量%,聚苯醚系树脂的含量优选为50~100质量%、更优选为60~99质量%、进一步优选为70~95质量%。聚苯醚系树脂的含量越高,则玻璃化转变温度越增高,具有得到耐热性和阻燃性优异的珠粒发泡体的倾向,但需要高的加工温度,从这方面出发,成型性趋于劣化。

[0086] (聚苯乙烯系树脂)

[0087] 聚苯乙烯系树脂是指苯乙烯和苯乙烯衍生物的均聚物、以苯乙烯和苯乙烯衍生物作为主成分(在聚苯乙烯系树脂中包含50质量%以上的成分)的共聚物。

[0088] 作为苯乙烯衍生物,可以举出邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、二苯基乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

[0089] 作为均聚物聚苯乙烯系树脂,例如可以举出聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚氯苯乙烯等。

[0090] 作为共聚物聚苯乙烯系树脂,可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N-烷基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-N-烷基取代苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸正烷基酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸正烷基酯共聚物、乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物等二元共聚物;ABS、丁二烯-丙烯腈- α -甲基苯共聚物等三元共聚物;苯乙烯接枝聚乙烯、苯乙烯接枝乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、(苯乙烯-丙烯酸)接枝聚乙烯、苯乙烯接枝聚酰胺等接枝共聚物;等等。

[0091] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0092] 聚苯乙烯系树脂可以通过现有公知的任何制造方法来制造。

[0093] (聚碳酸酯系树脂)

[0094] 作为聚碳酸酯系树脂,例如如上所述可以举出聚碳酸酯树脂、聚碳酸酯树脂/ABS树脂合金、聚碳酸酯树脂/聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂合金等。

[0095] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0096] 聚碳酸酯树脂可以为使用双酚A聚合而成的双酚A型聚碳酸酯、或使用其他二元酚系化合物聚合而成的高耐热性或低吸水性率的各种聚碳酸酯。

[0097] 作为上述其他二元酚系化合物,例如可以举出氢醌、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯

基)醚;2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷等卤代双酚;等等。

[0098] 另外,聚碳酸酯系树脂除了为线状聚碳酸酯以外,还可以为使3官能酚类聚合而成的支链聚碳酸酯,进而也可以为将脂肪族二羧酸、芳香族二羧酸、或者二元脂肪族或脂环族醇共聚而成的共聚聚碳酸酯。

[0099] 聚碳酸酯系树脂可以通过现有公知的任何制造方法来制造。

[0100] 本实施方式的基材树脂组合物优选含有包含具有芳香族的单体单元的树脂作为基材树脂。若含有包含具有芳香族的单体单元的树脂,则倾向于得到具有良好的阻燃性的珠粒发泡体。

[0101] 作为包含具有芳香族的单体单元的上述树脂,例如可以举出芳香族聚酰胺树脂、聚碳酸酯系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯醚系树脂、苯乙烯系树脂等。

[0102] 关于上述基材树脂中的具有芳香族的单体单元的质量比例,从由于在燃烧时基材树脂容易发生碳化因而容易抑制树脂的点燃·起焰;并且通过抑制可燃性气体的产生而容易进一步提高不可燃性的方面出发,相对于基材树脂100质量%,优选为20质量%以上、更优选为25~100质量%、进一步优选为30~100质量%、进一步更优选为50~100质量%。

[0103] 在分子结构明确的情况下,上述具有芳香族的单体单元的质量比例可以根据结构单元中包含的分子结构而计算出。即使在包含复数种树脂的情况下,也可对各树脂、添加剂进行同样的计算,根据所混合的质量比例进行平均化,由此计算出基材树脂整体中的具有芳香族的单体单元的质量比例。另外,在结构不明确的情况下,也可以使用NMR、IR等对于具有芳香族的单体单元进行推定、计算。

[0104] 另外,本实施方式的珠粒发泡体有时被用于电子设备,但例如在用于发送接收电波的装置的情况下,有时要求减小介电常数、介质损耗角正切。这种情况下,作为降低基材树脂组合物的介电常数以及介质损耗角正切的方法,可以举出选择未发泡树脂的密度低的树脂、未发泡树脂的极性低的树脂、分子链末端极性基团少的树脂等作为基材树脂。作为从这方面出发特别合适的树脂,可以举出聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂、聚酰亚胺系树脂、氟系树脂、高分子液晶树脂、聚苯硫醚系树脂等。其中,若也考虑到加工性、成本、阻燃性的方面,则优选聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂。

[0105] 另外,如下文所述,优选基材树脂组合物的吸水性低。作为降低基材树脂组合物在高温多湿环境下的吸水率的方法,可以举出降低基材树脂的极性、减少分子链末端极性基团等。作为从这方面出发合适的树脂,可以举出聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂、聚酰亚胺系树脂、氟系树脂、高分子液晶树脂、聚苯硫醚系树脂等。其中,若还考虑到加工性、成本、阻燃性的观点,则优选聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚苯醚系树脂。

[0106] (添加剂)

[0107] 作为添加剂,可以举出阻燃剂、阻燃助剂、热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、无机填充剂、抗滴落剂、紫外线吸收剂、光吸收剂、增塑剂、脱模剂、染料/颜料、橡胶成分、除上述基材树脂以外的树脂等,可以在不损害本发明的效果的范围内添加。

[0108] 作为添加剂的含量,将基材树脂设为100质量份,优选为0~40质量份、更优选为3~30质量份、进一步优选为5~20质量份。

[0109] 此处,作为阻燃剂没有特别限定,可以举出有机系阻燃剂、无机系阻燃剂。

[0110] 作为有机系阻燃剂,可以举出以溴化合物为代表的卤素系化合物、以磷系化合物、以及硅酮系化合物为代表的非卤素系化合物等。

[0111] 作为无机系阻燃剂,可以举出以氢氧化铝、氢氧化镁为代表的金属氢氧化物、以三氧化铋、五氧化铋为代表的铋系化合物等。

[0112] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0113] 上述阻燃剂中,从环境性的方面出发,优选有机系阻燃剂的非卤素系阻燃剂,更优选磷系的阻燃剂、硅酮系的阻燃剂。

[0114] 磷系的阻燃剂可以使用包括磷或磷化合物的物质。作为磷,可以举出红磷。另外,作为磷化合物,可以举出磷酸酯、在主链具有磷原子与氮原子的键合的磷腈化合物、三烷基氧化磷、三苯基氧化磷等。

[0115] 作为磷酸酯,例如可以举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三环己酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸二甲苯基苯酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二丁酯、磷酸乙基二丙酯、磷酸羟苯基二苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)等,另外还可以举出将它们利用各种取代基进行改性而成的类型的磷酸酯化合物、各种缩合型的磷酸酯化合物、具有环状结构的磷酸酯化合物。

[0116] 其中,从耐热性、阻燃性、发泡性的方面出发,优选磷腈化合物、磷酸三苯酯以及缩合型的磷酸酯化合物、具有环状结构的磷酸酯化合物。

[0117] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0118] 另外,作为硅酮系阻燃剂,可以举出(单或聚)有机硅氧烷。

[0119] 作为(单或聚)有机硅氧烷,例如可以举出二甲基硅氧烷、苯基甲基硅氧烷等单有机硅氧烷;将它们进行聚合而得到的聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷;它们的共聚物等有机聚硅氧烷等。

[0120] 在为有机聚硅氧烷的情况下,主链以及分支的侧链的键合基团为氢、烷基、苯基,优选为苯基、甲基、乙基、丙基,但并不限于此。末端键合基团可以为羟基、烷氧基、烷基、苯基。对硅酮类的形状也没有特别限制,可以利用油状、橡胶状、清漆状、粉体状、粒料状等任意形状。

[0121] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0122] 作为阻燃剂的含量,可以为添加剂的含量的范围内,将基材树脂设为100质量份,该阻燃剂的含量优选为0~40质量份、更优选为1~30质量份、进一步优选为3~25质量份。阻燃剂的含量越多,则珠粒发泡体的阻燃性越高,另一方面,对于具有使树脂增塑的效果的物质而言,具有基材树脂组合物的玻璃化转变温度降低、耐热性降低的倾向。

[0123] 在包含非晶性树脂的珠粒发泡体中,作为基材树脂组合物中包含的树脂使用聚苯醚树脂这样的缺乏流动性的树脂的情况下,通常通过使用熔点低的阻燃剂而容易提高加工性(容易在低温下进行加工),但作为珠粒发泡体的耐热温度 T_s 趋于降低。

[0124] 阻燃剂的熔点没有特别限定,优选为30°C以上、更优选为50°C以上、进一步优选为100°C以上(或者不具有熔点)。另外,阻燃剂的熔点优选比后述的珠粒发泡体的耐热温度 T_s-50 °C的温度高、更优选为 T_s-40 °C的温度以上、进一步优选为 T_s-30 °C的温度以上。若阻燃剂的熔点为上述范围,则具有能够抑制添加阻燃剂时因增塑效果所致的基材树脂组合

物的玻璃化转变温度的降低的倾向;具有减小后述的基材树脂组合物的损耗角正切 ($\tan\delta$) 峰的低温侧半峰宽的倾向;具有在提高珠粒发泡体的耐热温度的同时减小基材树脂组合物的玻璃化转变温度与珠粒发泡体的耐热温度 T_s 之差的倾向。

[0125] 阻燃剂的分解温度没有特别限定,优选为 200°C 以上、更优选为 250°C 以上、进一步优选为 280°C 以上。从提高基材树脂组合物的制造工序中的制造稳定性的方面、减小基材树脂组合物的损耗角正切 ($\tan\delta$) 峰的低温侧半峰宽的方面、提高阻燃性的方面出发,优选分解温度处于上述范围。

[0126] 需要说明的是,分解温度可以用5wt%重量减少温度来定义,例如可以通过使用差热·热重同时测定装置(TG-DTA)的重量减少的测定等来进行测定。

[0127] 另外,作为橡胶成分,例如可以举出丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯等,但并不限定于此。它们优选以颗粒状分散于由聚苯乙烯系树脂构成的连续相中。作为添加这些橡胶成分的方法,可以加入橡胶成分本身,也可以将苯乙烯系弹性体、苯乙烯-丁二烯共聚物等树脂用作橡胶成分供给源。

[0128] 在添加橡胶成分的情况下,可以使橡胶成分的含量为添加剂的含量的范围内,将基材树脂设为100质量份,优选为0.3~15质量份、更优选为0.5~8质量份、进一步优选为1~5质量份。若为0.3质量份以上,则树脂的柔软性、伸长率优异,在发泡时发泡孔膜不容易破膜,容易得到成型加工性、机械强度优异的发泡体。

[0129] 本实施方式中,为了提高发泡体的阻燃性,优选在树脂组合中添加更多的阻燃剂,但若阻燃剂的添加量增加,则会对发泡性带来不良影响。这样的情况下,为了对基材树脂组合赋予发泡性,适合使用橡胶成分。特别是在从常温缓慢地升温、在非熔融状态下使树脂发泡的珠粒发泡中,上述橡胶成分是重要的。

[0130] [基材树脂组合物的玻璃化转变温度]

[0131] 本实施方式的基材树脂组合中,玻璃化转变温度为 120°C 以上、优选为 125°C 以上、更优选为 130°C 以上。若玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,则能够得到耐热性优异的珠粒发泡体。另外,玻璃化转变温度优选为 230°C 以下、更优选为 200°C 以下、进一步优选为 180°C 以下。若玻璃化转变温度为 230°C 以下,则珠粒发泡体的发泡时的可成型温度不会过高,具有容易成型出珠粒发泡体的倾向。

[0132] 基材树脂组合物的玻璃化转变温度可以通过混合玻璃化转变温度不同的树脂而进行调整,例如若提高玻璃化转变温度高的树脂的混合比例,则基材树脂组合物的玻璃化转变温度升高。

[0133] 需要说明的是,基材树脂组合物的玻璃化转变温度是通过动态粘弹性测定而得到的损耗角正切 ($\tan\delta$) 峰的峰温度,可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0134] [基材树脂组合物的损耗角正切 ($\tan\delta$) 峰的低温侧半峰宽]

[0135] 对于珠粒发泡体的耐热性以及成型性,在通过基材树脂组合物的动态粘弹性测定而得到的损耗角正切 ($\tan\delta$) 中,例如在玻璃化转变温度 ($\tan\delta$ 的峰温度) 相同的情况下,低温侧的峰宽越窄,则所得到的珠粒发泡体开始发生尺寸变化的温度(尺寸变化起始温度)越高,因此可改善耐热性,但可成型温度也升高,因此具有成型变得困难的倾向。另一方面,低温侧的峰宽越宽,则所得到的珠粒发泡体的尺寸变化起始温度越低,因而成型变得容易,但会从更低温起开始发生尺寸变化,因此珠粒发泡体的耐热性劣化。

[0136] 本发明人着眼于上述特征,在下述的珠粒发泡体中,也通过对损耗角正切 $\tan\delta$ 峰的低温侧半峰宽进行控制而实现了在维持良好的成型性的同时改善耐热性,该珠粒发泡体中,与挤出发泡成型等其他发泡成型相比,成型温度的上升受到限制,因此难以实现因基材树脂组合物的玻璃化转变温度的上升所致的耐热性改善。

[0137] 本实施方式的基材树脂组合物中,通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C 、优选为 8°C 以下、进一步优选为 7°C 以下。若损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,则基材树脂组合物的玻璃化转变温度与后述的珠粒发泡体的耐热温度 T_s 之差减小,能够得到在维持良好的成型性的同时耐热性优异的珠粒发泡体。另外,低温侧半峰宽的下限没有特别限定,例如优选为 2°C 以上、更优选为 3°C 以上、进一步优选为 4°C 以上。若低温侧半峰宽为 2°C 以上,则可成型温度不会过高,具有形成成型性良好的珠粒发泡体的倾向。

[0138] 需要说明的是,基材树脂组合物的低温侧半峰宽可以通过后述实施例中记载的方法而求出。

[0139] [基材树脂组合物的吸水率]

[0140] 本实施方式的基材树脂组合物在高温多湿环境下的吸水率优选为 3.0% 以下、更优选为 2.2% 以下、进一步优选为 2.0% 以下。若基材树脂组合物的吸水率为 3.0% 以下,则具有能够抑制因吸湿所致的尺寸变化的倾向。

[0141] 需要说明的是,基材树脂组合物在高温多湿环境下的吸水率是在温度 60°C 、相对湿度 85% 的条件下测定的吸水率,具体地说,可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0142] [珠粒发泡体的阻燃性]

[0143] 本实施方式的珠粒发泡体中,依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的在厚度10mm时的阻燃性为V-2以上、优选为V-1以上、更优选为V-0。

[0144] 需要说明的是,珠粒发泡体的阻燃性可以通过后述实施例中记载的方法进行评价。

[0145] [珠粒发泡体的1%尺寸变化温度 T_s]

[0146] 本实施方式的珠粒发泡体在加热24小时后尺寸变化率达到1%时的温度(称为1%尺寸变化温度或耐热温度) T_s 优选为 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。若1%尺寸变化温度 T_s 为上述范围,则具有在维持良好的成型性的同时得到耐热性优异的珠粒发泡体的倾向。需要说明的是, T_s 通常比基材树脂组合物的玻璃化转变温度(T_g)低。

[0147] 另外,本实施方式的珠粒发泡体中,构成珠粒发泡体的基材树脂组合物的玻璃化转变温度(T_g)与珠粒发泡体的1%尺寸变化温度(T_s)之差(T_g-T_s)优选为 40°C 以下、更优选为 38°C 以下、进一步优选为 35°C 以下。若 T_g-T_s 为 40°C 以下,则基材树脂组合物的损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽狭窄,可成型温度与珠粒发泡体的1%尺寸变化温度(T_s)相近(尺寸变化起始温度增高),因此具有在维持成型性的同时得到耐热性高的珠粒发泡体的倾向。另外, T_g-T_s 优选为 10°C 以上、更优选为 15°C 以上、进一步优选为 20°C 以上。若 T_g-T_s 为 10°C 以上,则能够在与玻璃化转变温度(T_g)相比更低的温度下进行成型,因此具有珠粒发泡体的成型容易进行的倾向。

[0148] 作为对珠粒发泡体的 T_s 进行调整的方法,例如可以举出对基材树脂组合物的 T_g 进

行调整、消除发泡颗粒或珠粒发泡体的残余应力等。 T_s 的值可根据基材树脂组合物的 T_g 粗略地设计,但即使使用相同 T_g 的基材树脂组合物,也能够通过降低残留在发泡颗粒、珠粒发泡体中的残余应力而进一步提高 T_s 。为了降低发泡颗粒、珠粒发泡体的残余应力,需要在温度足够高的环境下放置足够的时间,例如可以举出:在使基材树脂组合物发泡时在足够高的加热温度下延长进行加热的时间(应用后述的珠粒退火工序等);在珠粒发泡体的制造中提高成型工序的加热温度或延长时间;对成型工序后的珠粒发泡体进行加热处理(应用后述的发泡体退火工序等)等。

[0149] [珠粒发泡体的制造方法]

[0150] 本实施方式的珠粒发泡体通过珠粒发泡法(模内发泡法)来制造。

[0151] 珠粒发泡法(模内发泡法)是下述方法:将使基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒填充到模具内,利用水蒸气等进行加热而使发泡颗粒膨胀,同时使发泡颗粒彼此热熔接,由此得到发泡体。

[0152] 珠粒发泡法中,制作所期望形状的模具,向其中填充发泡颗粒而进行成型,因此容易将发泡体成型为更微细的形状或复杂的形状。另外,珠粒发泡法容易提高发泡体的发泡倍率,所得到的发泡体除了绝热性以外还容易表现出柔软性。

[0153] 作为发泡剂没有特别限定,可以使用通常使用的气体。

[0154] 作为其示例,可以举出:空气、二氧化碳、氮气、氧气、氦气、氢气、氙气、氩气、氟气等无机气体;三氯氟甲烷(R11)、二氯二氟甲烷(R12)、氯二氟甲烷(R22)、四氯二氟乙烷(R112)、二氯氟乙烷(R141b)、氯二氟乙烷(R142b)、二氟乙烷(R152a)、HFC-245fa、HFC-236ea、HFC-245ca、HFC-225ca等氟烃;丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷等饱和烃;二甲醚、二乙醚、甲乙醚、异丙醚、正丁醚、二异丙醚、呋喃、糠醛、2-甲基呋喃、四氢呋喃、四氢吡喃等醚类;二甲基酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、甲基正己基酮、乙基正丙基酮、乙基正丁基酮等酮类;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇类;甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等羧酸酯类;氯代甲烷、氯代乙烷等氯化烃类;等等。

[0155] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0156] 从阻燃性的方面出发,发泡剂优选不具有可燃性和助燃性、或者可燃性和助燃性少,从气体安全性的方面出发,更优选无机气体。另外,与烃等有机气体相比,无机气体不容易溶解在树脂中,在发泡工序或成型工序后容易从树脂中排出气体,因此还具有成型后的发泡体的经时尺寸稳定性更为优异的优点。此外,在使用无机气体的情况下,也不容易引起由残留气体所致的树脂的增塑,还具有容易在更早的阶段表现出优异的耐热性而无需经历熟化等工序的优点。无机气体中,从在树脂中的溶解性、处理容易性的方面出发,优选二氧化碳。另外,烃系有机气体通常可燃性高,在残留于发泡体中的情况下,具有阻燃性劣化的倾向。

[0157] 珠粒发泡法中使用的发泡颗粒可以通过使发泡剂含有(含浸)在基材树脂组合物中使其产生发泡而得到(将本工序称为“珠粒发泡工序”)。具体地说,例如可以举出下述方法:依据日本特开平4-372630号公报的实施例1中记载的方法,将基材树脂组合物(粒料状、珠粒状等)收容在耐压容器中,将容器内的气体用干燥空气置换后,压入发泡剂(气体)使发泡剂(气体)含浸在基材树脂组合物中,之后释放压力,将基材树脂组合物粒料从压力容器

输送到发泡炉中,一边利用搅拌桨使基材树脂组合物粒料在发泡炉内旋转一边利用加压水蒸气进行加热使其发泡,由此制造发泡颗粒。

[0158] 在基材树脂组合物中含浸发泡剂(气体)时的条件没有特别限定,从更有效地进行发泡剂(气体)向基材树脂组合物中的含浸的方面出发,例如优选使含浸压力为0.3~30MPa、含浸温度为-20~100℃、含浸时间为10分钟~96小时。另外,从容易得到所期望的倍率、使外观良好的方面出发,发泡炉内的加压水蒸气的最大蒸气压优选为30~700kPa·G。

[0159] 上述发泡颗粒的制造方法中,从完成耐压容器内的卸压(含浸压力的释放)起到在发泡炉内利用加压水蒸气开始加热为止的时间优选小于600秒、更优选为300秒以内、进一步优选为120秒以内、特别优选为60秒以内。若该时间为上述范围内,则能够抑制含浸在基材树脂组合物中的气体的不均匀扩散,因此使气泡径均匀,并且能够防止气泡径的增大。

[0160] 作为使用发泡颗粒进行发泡体的成型的方法没有特别限定,例如可以举出下述方法:将发泡颗粒填充在成型用模具的成型腔内,通过加热使其产生膨胀,同时使发泡颗粒彼此热熔接,之后通过冷却使生成物固化,进行成型(也将本工序称为“成型工序”)。发泡颗粒的填充方法没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0161] 将发泡颗粒填充到成型用模具的成型腔内之前,优选利用气体对发泡颗粒进行加压处理。通过对发泡颗粒的气泡赋予一定的气体压力,构成所得到的发泡体的发泡颗粒彼此牢固地熔接,能够改善成型体的刚性和外观。作为加压处理中使用的气体没有特别限定,从处理容易性以及经济性的方面出发,优选空气和无机气体。作为加压处理的方法没有特别限定,可以举出下述方法:将发泡颗粒填充在加压容器内,之后导入加压气体,用时10分钟~96小时升压至最大压力0.1~20MPa,由此向该加压容器内供给气体;等等。

[0162] 对发泡颗粒进行成型时的加热方法可以举出使用水蒸气等热介质体的加热、利用IR加热器等加热器的加热、使用微波的加热等。在进行使用热介质体的加热时,可以为通用的热介质体,从对树脂有效地进行加热的方面出发,优选为水蒸气。

[0163] 使用水蒸气的珠粒发泡体的成型方法(蒸气发泡成型)通常可以包括下述工序:使用具有水蒸气孔的模具,被称为单面/相反面加热的将模具内·发泡颗粒间的空气置换成蒸气的工序;被称为两面加热的从模具两面导入蒸气而对发泡颗粒充分进行加热,使发泡颗粒彼此熔接的工序;为了将加热完毕的产品冷却而喷吹水的冷却工序等。特别是两面加热工序的温度往往最高,因此能够通过对面加热工序的温度、时间进行控制而控制珠粒发泡体的残余应力。

[0164] 若发泡颗粒的加热温度高,则发泡颗粒彼此容易熔接,容易降低珠粒发泡体的残余应力,因此具有改善成型性、耐热性的倾向。但是,若加热温度过高,则具有会发生珠粒发泡体的收缩、翘曲等的倾向。另外,若发泡颗粒的加热时间长,则发泡颗粒彼此容易熔接,容易降低珠粒发泡体的残余应力,因此具有改善成型性、耐热性的倾向。但是,若加热时间过长,则会发生珠粒发泡体的收缩、翘曲等,或者会使生产周期劣化、成型性劣化。

[0165] 根据上述观点,成型工序中的发泡颗粒的加热温度优选为基材树脂组合物的 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、可以为 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、可以为 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、可以为 T_g 以上、也可以大于 T_g 。另外,成型工序中的发泡颗粒的加热温度优选为基材树脂组合物的 $T_g+50^{\circ}\text{C}$ 的温度以下、可以为 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 的温度以下、也可以为 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 的温度以下。

[0166] 另外,根据上述观点,成型工序中的发泡颗粒的加热时间优选为10秒以上、可以为

20秒以上、可以为40秒以上、也可以大于40秒。另外,成型工序中的发泡颗粒的加热时间优选为180秒以下、可以为120秒以下、可以为90秒以下。

[0167] 例如,成型工序可以包括在高于 T_g 的高温下进行加热、或者在 T_g 以上的温度进行超过40秒的长时间加热的步骤。

[0168] 从提高轻质性的方面出发,珠粒发泡体的发泡倍率优选为 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、更优选为 $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。另外,从提高机械强度的方面、提高阻燃性的方面出发,珠粒发泡体的发泡倍率优选为 $50\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、更优选为 $30\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $20\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0169] [发泡体退火工序]

[0170] 通过在将珠粒发泡体成型后(成型工序后)进一步额外地追加成型后的珠粒发泡体的发泡体退火工序,能够降低珠粒发泡体的残余应力、提高上述1%尺寸变化温度 T_s 。作为发泡体退火工序,加热温度越高、并且加热时间越长,则该效果越趋于提高,但若加热温度过高或加热时间过长,则会产生较大的尺寸变化,引起尺寸精度的劣化、翘曲的产生等。因此,发泡体退火工序中的加热温度优选为基材树脂组合物的 T_g 以下、更优选为 $T_g-70^\circ\text{C}$ 的温度以上 T_g 以下、进一步优选为 $T_g-50^\circ\text{C}$ 的温度以上 $T_g-10^\circ\text{C}$ 的温度以下。另外,发泡体退火工序中的加热时间可以为1个月以内、优选为1小时以上1周以内、更优选为1小时以上3天以内。

[0171] [发泡颗粒]

[0172] 本实施方式的发泡颗粒是使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡而成的发泡颗粒,上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 为 120°C 以上,通过动态粘弹性测定得到的上述基材树脂组合物的损耗角正切($\tan\delta$)峰的低温侧半峰宽小于 9°C ,将上述发泡颗粒进行成型而得到的珠粒发泡体依据UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)所测定的阻燃性在上述珠粒发泡体的厚度10mm时为V-2以上。

[0173] 本实施方式的发泡颗粒可以使包含非晶性树脂作为基材树脂并任选地进一步包含阻燃剂等添加剂的基材树脂组合物发泡而成。作为基材树脂组合物,可以使用与上述基材树脂组合物同样的物质。

[0174] 本实施方式的发泡颗粒例如可以通过使基材树脂组合物发泡的后述的制造方法来制造。

[0175] 作为上述发泡颗粒,从长期高温处理后的尺寸稳定性优异的方面出发,将基材树脂组合物在玻璃化转变温度 $T_g+10^\circ\text{C}$ 的温度下加热5分钟后的加热收缩率优选为25%以下、更优选为20%以下、进一步优选为18%以下。

[0176] 上述加热收缩率例如可以通过后述的珠粒退火工序的条件(例如加热中使用的介质的种类、加热温度、加热时间、压力之类)等来进行调整。在发泡颗粒的制造工序中,在发泡颗粒中会产生残余应变,若该残余应变残留在将该发泡颗粒进行成型而得到的珠粒发泡体中,则即使为使用了相同的基材树脂组合物的珠粒发泡体,上述1%尺寸变化温度 T_s 也会降低,因此耐热性劣化。因此,若能够降低发泡颗粒的制造工序中的残留在发泡颗粒中的残余应力,则成型后的珠粒发泡体的耐热性趋于改善。另外,残余应力小的发泡颗粒在珠粒发泡体的成型工序中具有容易通过加热而发生膨胀的倾向,外观、成型性优异。

[0177] 上述加热收缩率具体地说可以通过后述实施例记载的方法进行测定。

[0178] [发泡颗粒的制造方法]

[0179] 本实施方式的发泡颗粒的制造方法包括使包含非晶性树脂的基材树脂组合物发泡的珠粒发泡工序。

[0180] [珠粒发泡工序]

[0181] 在珠粒发泡工序中,例如如上述的[珠粒发泡体的制造方法]中记载,可以使发泡剂含有(含浸)在基材树脂组合物中,其后通过进行加热而产生发泡,得到发泡颗粒。

[0182] 作为使基材树脂组合物中含有发泡剂的方法,可以应用通常进行的方法,例如可以举出:利用水等悬浮体系在水性介质中进行的方法(悬浮含浸);使用碳酸氢钠等热分解型发泡剂的方法(发泡剂分解法);使气体为临界压力以上的气氛,在液相状态下与基材树脂组合物接触的方法(液相含浸);使气体在低于临界压力的高压气氛下以气相状态与基材树脂组合物接触的方法(气相含浸);等等。

[0183] 其中特别优选使气体在低于临界压力的高压气氛下进行气相含浸的方法。

[0184] 与在高温条件下实施的悬浮含浸相比,气相含浸的方法中,气体在树脂中的溶解度更好,容易提高发泡剂的含量。因此,容易实现高发泡倍率,气泡尺寸也容易变得均匀。发泡剂分解法不仅可在高温条件下实施,而且所加入的热分解型发泡剂也并非全部成为气体,因此气体产生量容易相对地减少。因此,气相含浸具有更容易提高发泡剂含量的优点。另外,与液相含浸相比,气相含浸中,耐压装置、冷却装置等设备更容易小型化,容易将设备费用抑制得更低。

[0185] 气相含浸条件没有特别限定,作为气氛压力优选为0.5~6.0MPa、更优选为1.0~5.0MPa。另外,气氛温度优选为5~30℃、更优选为7~15℃。另外,含浸时间优选为0.5~48小时、更优选为1~24小时。若气氛压力、气氛温度、含浸时间为上述范围,则容易更有效地进行气体在基材树脂组合物中的溶解。特别是若气氛温度低,则含浸量增加但含浸速度变慢,若气氛温度高,则含浸量减少但含浸速度趋于加快,出于其均衡的原因,为了有效地进行气体在基材树脂组合物中的溶解,优选设定上述气氛温度。

[0186] 作为发泡剂的含浸量,相对于基材树脂组合物中包含的树脂,优选为3~13质量%、更优选为3.5~10质量%。

[0187] 若发泡剂(例如二氧化碳)的含浸量为3质量%以上,则容易实现更高的发泡倍率,并且气泡尺寸的波动减少,容易抑制发泡倍率的波动。另外,若为13质量%以下,则气泡尺寸成为适度的尺寸,容易抑制因过发泡所致的独立气泡率的降低。

[0188] 珠粒发泡工序中的基材树脂组合物的发泡方法没有特别限定,例如可以举出下述方法:由高压条件一下子开放至低压气氛下,使溶解于树脂内的发泡剂(例如气体)膨胀的方法;利用压力蒸气、热风等进行加热,使溶解于树脂内的发泡剂(例如气体)膨胀的方法;等等。其中特别优选加热发泡的方法。这是由于,与由高压条件一下子开放至低压气氛下的方法相比,容易使树脂内部的气泡尺寸变得均匀。另外,具有容易进行发泡倍率的控制、特别是低发泡倍率的控制的优点。

[0189] 此外,在由高压条件一下子开放至低压气氛下的情况下,由全部位置同时开始发泡,因此具有难以形成外皮层的缺点。另一方面,在加热发泡中,在将树脂加热至发泡起始温度为止的期间,发泡气体从基材树脂组合物的表层散逸,因此容易形成外皮层。另外,通过对加热速度、加热温度进行调整,具有能够对外皮层的厚度进行调整的优点,加热速度越

迅速、并且加热温度越高,则越具有外皮层的厚度变薄的倾向。

[0190] 在珠粒发泡工序中,加热发泡中的热源为蒸气、热风、加热器等,没有特别限制,从利用高的导热率而能够缩短发泡时间的方面出发,优选使用蒸气(优选压力蒸气)的热处理。通常在发泡后的珠粒内部产生残余应力,因此具有发泡颗粒的加热收缩率提高的倾向,通过设置后述的珠粒退火工序,能够减小残余应力。

[0191] 珠粒发泡工序中的发泡温度优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-25^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、更优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 的温度以上。另外,发泡温度优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 的温度以下、更优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 的温度以下。通过在上述发泡温度下进行发泡,基材树脂组合物更容易发泡、膨胀。

[0192] 在珠粒发泡工序中,从有效地得到目标堆积倍率 of 发泡颗粒的方面;在实施后述的珠粒退火工序时,先按照达到作为目标的发泡颗粒以上的堆积倍率的方式提高发泡倍率,之后在珠粒退火工序中容易在进行加热·收缩的同时降低发泡颗粒的残余应力的方面出发,加热温度优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ ~基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g+30^{\circ}\text{C}$,更优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ ~基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g+10^{\circ}\text{C}$,进一步优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ ~基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g+5^{\circ}\text{C}$,更进一步优选为基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ ~基材树脂组合物的玻璃化转变温度 T_g 。

[0193] 珠粒发泡工序中的发泡时间还取决于进行发泡的温度,因而没有特别限制,但是通常优选为5秒~120秒、更优选为10秒~60秒、进一步优选为15秒~45秒。

[0194] 需要说明的是,基材树脂组合物的玻璃化转变温度可以通过后述实施例中记载的方法来确定。

[0195] 使发泡颗粒发泡至所期望的发泡倍率时,可以通过一阶段发泡至所期望的发泡倍率,也可以通过二次发泡、三次发泡等多阶段使其发泡至所期望的发泡倍率。通过多阶段进行发泡的情况下,优选在各阶段后设置后述的珠粒退火工序。另外,优选在各阶段的发泡前用无机气体等对预备珠粒(是指未进行最终阶段的发泡的珠粒等)进行加压处理。

[0196] 在多阶段发泡的情况下,各阶段后的珠粒退火工序的条件可以相同、也可以不同。另外,在各阶段前所使用的气体可以是在各阶段中相同的气体、也可以是不同的气体,优选为相同的气体。

[0197] 本说明书中,珠粒发泡工序是指在基材树脂组合物的发泡开始后,堆积密度逐渐增加的工序,包括直至即将转变为堆积密度不发生变化或者逐渐减少的状态之前的期间。

[0198] 本发明中,珠粒发泡工序是指堆积倍率每1秒增加 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上的工序。

[0199] <发泡剂>

[0200] 作为上述发泡剂,可以使用通常使用的气体。

[0201] 作为其示例,可以举出:空气、二氧化碳、氮气、氧气、氨气、氢气、氩气、氦气、氖气等无机气体;三氯氟甲烷(R11)、二氯二氟甲烷(R12)、氯二氟甲烷(R22)、四氯二氟乙烷(R112)、二氯氟乙烷(R141b)、氯二氟乙烷(R142b)、二氟乙烷(R152a)、HFC-245fa、HFC-236ea、HFC-245ca、HFC-225ca等氟烃;丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷等饱和烃;二甲醚、二乙醚、甲乙醚、异丙醚、正丁醚、二异丙醚、呋喃、糠醛、2-甲基呋喃、四氢呋喃、

四氢吡喃等醚类;二甲基酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、甲基正戊基酮、甲基正己基酮、乙基正丙基酮、乙基正丁基酮等酮类;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇类;甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、甲酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等羧酸酯类;氯代甲烷、氯代乙烷等氯化烃类;等等。

[0202] 这些物质可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0203] 作为上述发泡剂,从维持成型加工性以及优异的阻燃性的方面出发,优选无机气体。另外,与烃等有机气体相比,无机气体不容易溶解在树脂中,在珠粒发泡工序或珠粒发泡体的成型工序后容易从树脂中排出气体,因此还具有成型后的发泡体的经时尺寸稳定性更为优异的优点。此外,在使用无机气体的情况下,也不容易引起由残留气体所致的树脂的增塑,还具有在成型后容易在更早的阶段表现出优异的耐热性的优点。无机气体中,从在树脂中的溶解性、处理容易性的方面出发,优选二氧化碳。

[0204] [珠粒退火工序]

[0205] 对于由上述珠粒发泡工序得到的发泡颗粒,可以进一步利用珠粒退火工序进行热处理。

[0206] 上述珠粒退火工序可以跟着珠粒发泡工序连续地设置,也可以在珠粒发泡工序后具有时间间隔。

[0207] 上述珠粒退火工序是旨在对发泡结束后的发泡颗粒进行热处理而除去发泡颗粒内部的残余应力的工序,是与进行发泡的工序不同的工序。

[0208] 上述珠粒退火工序是指从包括珠粒发泡工序和珠粒退火工序的工序中除去与珠粒发泡工序相应的部分的工序。

[0209] 上述珠粒退火工序中,作为发泡颗粒的每1秒的堆积倍率的变化率,从容易恰当地降低残余应力的方面出发,优选为 $-0.5 \sim -0.001\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选为 $-0.2 \sim -0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 、进一步优选为 $-0.08 \sim -0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0210] 作为上述热处理,例如可以举出基于蒸气(优选压力蒸气)的加热、基于热风的加热、基于加热器的加热等。其中,从导热率良好、能够用短时间退火的方面出发,优选使用蒸气进行热处理。

[0211] 上述热处理的温度为上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g - 30^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 的温度以下,从长期高温处理后的尺寸变化优异、膨胀能力更加优异的方面出发,优选为玻璃化转变温度 $T_g - 25^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 25^\circ\text{C}$ 的温度以下,更优选为玻璃化转变温度 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 的温度以下。

[0212] 上述热处理中,温度可以固定、也可以发生变化。在使温度发生变化的情况下,优选在上述范围内使温度发生变化。

[0213] 从长期高温处理后的尺寸变化优异、膨胀能力更加优异的方面出发,上述热处理的时间优选为10秒~600秒、更优选为20秒~300秒、进一步优选为30秒~120秒。

[0214] 作为上述热处理中使用的蒸气的温度,优选为上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g - 30^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 的温度以下,更优选为玻璃化转变温度 $T_g - 25^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 的温度以下,进一步优选为玻璃化转变温度 $T_g - 20^\circ\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g + 5^\circ\text{C}$ 的温度以下。

[0215] 作为上述热处理中使用的热风的温度,优选为上述基材树脂组合物的玻璃化转变温度 $T_g-30^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 的温度以下,更优选为玻璃化转变温度 $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g+20^{\circ}\text{C}$ 的温度以下,进一步优选为玻璃化转变温度 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 的温度以上、玻璃化转变温度 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 的温度以下。

[0216] 上述蒸气的温度以及热风的温度可以固定、也可以发生变化。在使温度发生变化的情况下,优选在上述范围内使温度发生变化。

[0217] 从长期高温处理后的尺寸变化优异、膨胀能力更加优异的方面出发,利用压力蒸气进行上述珠粒退火工序时的热处理的温度优选比上述珠粒发泡工序中的发泡温度低,更优选比该发泡温度低 2°C 以上,进一步优选比该发泡温度低 4°C 以上。优选利用压力蒸气进行珠粒退火工序时的热处理的温度总是保持在固定温度的方法、从低温缓慢地升温至高温的方法、或者它们的组合。特别是通过设计在珠粒退火工序的中途缓慢地升温的温度程序,能够期待缩短工序的时间,因而优选。

[0218] 若珠粒退火工序中的热处理的温度比珠粒发泡工序中的发泡温度低 20°C 以上,则退火非常需要时间,因而不优选。

[0219] 上述珠粒退火工序中的热处理的温度可以比上述珠粒发泡工序结束时的发泡温度低。另外,上述珠粒退火工序中的热处理的温度可以比上述珠粒发泡工序的最高发泡温度低。

[0220] 由珠粒发泡工序得到的发泡颗粒的堆积倍率在珠粒退火工序后可以降低。相对于珠粒退火工序前的发泡颗粒的堆积倍率 100% ,珠粒退火工序后的发泡颗粒的堆积倍率的比例优选为 $30\sim 99\%$ 、更优选为 $40\sim 95\%$ 。

[0221] 上述珠粒退火工序中,发泡颗粒的堆积倍率可以逐渐减少。珠粒退火工序可以是在工序中发泡颗粒的堆积倍率相同或降低(优选降低)的工序。

[0222] 需要说明的是,发泡颗粒的堆积密度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0223] 本实施方式的发泡颗粒的制造方法具有珠粒退火工序的情况下,经过珠粒退火工序,发泡颗粒的堆积倍率会降低。因此,考虑到珠粒退火工序中堆积倍率的降低,在珠粒发泡工序中,优选进行发泡直至达到比预定的发泡颗粒的堆积倍率更高的堆积倍率。例如可以设置事先测定在珠粒退火工序中降低的堆积倍率的比例从而确定珠粒发泡工序后的预定堆积倍率的工序。

[0224] 本实施方式的发泡颗粒的制造方法中,上述珠粒发泡工序与上述珠粒退火工序可以利用不同的设备进行,也可以在同一设备内进行。其中,从不将发泡颗粒排出到设备外而连续地进行珠粒退火从而能够简化工序、并且容易控制所得到的发泡颗粒的堆积倍率的方面出发,优选在同一设备内进行。

[0225] 需要说明的是,在进行多阶段发泡的情况下,优选全部阶段的发泡工序以及退火工序在同一设备内进行。

[0226] 通过将本实施方式的发泡颗粒进一步利用成型工序进行成型,能够得到珠粒发泡体。

[0227] 作为成型工序,可以使用与上述[珠粒发泡体的制造方法]中的成型工序相同的方法。通过上述发泡颗粒的制造方法得到的发泡颗粒可以连续地用于成型工序,也可以隔开

间隔后用于成型工序。

[0228] 实施例

[0229] 以下通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不受下述实施例的任何限定。

[0230] 以下对实施例、比较例中使用的测定・评价方法进行说明。

[0231] [发泡体的发泡倍率]

[0232] 参考各发泡体的制作方法,以30mm见方、10mm厚度为基准制作样品。测定样品的质量 $W(g)$,将样品的体积 $V(\text{cm}^3)$ 除以质量 W ,将所得到的值 V/W 作为发泡倍率(cm^3/g)。

[0233] [阻燃性]

[0234] 对于发泡体,进行依据美国UL标准的UL-94垂直法(10mm垂直燃烧试验)的试验,进行阻燃性的评价。

[0235] 以下示出测定方法的详细内容。

[0236] 参考以下记载的实施例和比较例的方法,制作5片长度125mm、宽度13mm、厚度10mm的试验片来进行使用。将试验片垂直地安装于夹头,利用10mm火焰进行2次10秒的火焰接触,根据其燃烧行为进行V-0、V-1、V-2的判定。

[0237] V-0:第1次、第2次的有焰燃烧持续时间均为10秒以内,此外第2次的有焰燃烧持续时间和无焰燃烧时间合计为30秒以内,此外5片试验片的有焰燃烧时间合计为50秒以内,不存在燃烧至固定用夹头位置的试样,未发生因燃烧落下物引起的棉花点燃。

[0238] V-1:第1次、第2次的有焰燃烧持续时间均为30秒以内,此外第2次的有焰燃烧持续时间和无焰燃烧时间合计为60秒以内,此外5片试验片的有焰燃烧时间合计为250秒以内,不存在燃烧至固定用夹头位置的试样,未发生因燃烧落下物引起的棉花点燃。

[0239] V-2:第1次、第2次的有焰燃烧持续时间均为30秒以内,此外第2次的有焰燃烧持续时间和无焰燃烧时间合计为60秒以内,此外5片试验片的有焰燃烧时间合计为250秒以内,不存在燃烧至固定用夹头位置的试样,发生因燃烧落下物引起的棉花点燃。

[0240] 需要说明的是,将均不符合上述V-0、V-1、V-2的情况记为不适合(\times)。

[0241] [基材树脂组合物的动态粘弹性测定]

[0242] 对于基材树脂组合物,使用流变仪(Anton-Paar公司制造的“Physica MCR301”)在下述条件下进行动态粘弹性测定,求出损耗角正切($\tan\delta$)的低温侧半峰宽($^{\circ}\text{C}$)。此时,将损耗角正切($\tan\delta$)的峰温度($^{\circ}\text{C}$)作为基材树脂组合物的玻璃化转变温度(T_g)。另外,关于 $\tan\delta$ 的低温侧半峰宽,将玻璃化转变中的 $\tan\delta$ 的最大值设为 $\tan\delta(\text{MAX})$ 时,计算出在比 T_g (成为 $\tan\delta(\text{MAX})$ 时的温度)低温的一侧、并且 $\tan\delta$ 的值成为 $\tan\delta(\text{MAX})$ 的一半的值的温度($T_{\text{低}1/2}$),作为($T_g - T_{\text{低}1/2}$)的值。

[0243] 测定夹具:SRF10

[0244] 测定模式:振动 ϕ 、 γ

[0245] 应变:摆角 $\gamma = 0.015\%$

[0246] 频率:1Hz

[0247] 测定温度:20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 200 $^{\circ}\text{C}$

[0248] 升温速度:2 $^{\circ}\text{C}$ /分钟

[0249] 法向力:-0.3N

[0250] 测定点:180

[0251] 时间单位:s

[0252] [1%尺寸变化温度Ts]

[0253] 参考后述的实施例以及比较例中记载的方法,制作150×150mm×厚度5mm的发泡体的试验片。将该试验片使用60°C的干燥烘箱(Satake Safe Bend Dryer N50-S5)干燥24小时,除去试验片中包含的水分。对于该试验片,参考JIS K6767中记载的高温时的尺寸稳定性试验(B法),在试验片的中央部按照“田”字的方式以50mm的间隔沿纵向和横向分别记入3条相互平行的长度100mm的直线,之后装入干燥烘箱(Satake Safe Bend Dryer N50-S5)中,在规定的温度下进行24小时的加热。对于加热试验前和加热试验后的试验片,测定所记入的纵、横分别各3条线的长度,求出其平均值,之后按照下式计算出尺寸变化率。改变加热温度实施同样的试验,将尺寸变化率超过1%时的温度作为1%尺寸变化温度Ts(°C)。

[0254] 尺寸变化率(%) = $\{(L2-L1)/L1\} \times 100$

[0255] (式中,L1表示进行加热试验前的线的尺寸[mm]的平均值,L2表示进行加热试验后的线的尺寸[mm]的平均值。)

[0256] [基材树脂组合物的吸水率]

[0257] 按照下述方法测定基材树脂组合物的吸水率。

[0258] 首先使用基材树脂组合物,通过热压制法制作厚度1.0mm×长100mm×宽100mm的片。

[0259] 接着,将上述得到的片投入到60°C的烘箱中干燥1天,测定干燥后的质量。接着,利用调整为60°C、相对湿度85%的恒温恒湿槽进行8小时吸水。吸水结束后,迅速擦去附着于周围的水滴,测定质量。通过下式计算出吸水率(质量%)。

[0260] 吸水率(质量%) = $100 \times \{\text{吸水后的质量} - \text{干燥后(吸水前)的质量}\} / \text{干燥后(吸水前)的质量}$

[0261] [发泡颗粒的加热收缩率]

[0262] 将20cm³的发泡颗粒按照不重叠的方式放入金属托盘上,投入到设定为基材树脂组合物的玻璃化转变温度Tg+10°C的温度的烘箱中,5分钟后取出。冷却至常温后,求出加热后的堆积倍率,利用下式计算出加热收缩率(%)。

[0263] $(1 - Xb/Xa) \times 100$ (%)

[0264] Xa:加热前的堆积倍率(cm³/g)

[0265] Xb:加热后的堆积倍率(cm³/g)

[0266] (实施例1)

[0267] 将90质量%的改性聚苯醚树脂(旭化成株式会社制造的“SX-101”)和10质量%的作为非卤素系阻燃剂的磷腈系阻燃剂(伏见制药所社制造的“Rabitle FP-110”(分解温度:300°C以上)利用挤出机加热熔融混炼后挤出,制作基材树脂组合物粒料。

[0268] 依据日本特开平4-372630号公报的实施例1中记载的方法,将基材树脂组合物粒料收容在耐压容器中,将容器内的气体用干燥空气置换后,注入作为发泡剂的二氧化碳(气体),在压力3.0MPa、温度10°C的条件下用3小时使二氧化碳含浸到基材树脂组合物粒料中,之后从压力容器中取出,立即移送基材树脂组合物粒料,对于基材树脂组合物粒料,一边在发泡炉内使搅拌桨以77rpm旋转,一边利用最大400kPa·G的加压水蒸气进行发泡,得到发泡颗粒。另外,在发泡后立即利用气相色谱测定发泡颗粒的烃气体的含量,但为检测限

(0.01质量%)以下。

[0269] 其后将该发泡颗粒装入容器内,导入加压空气(用4小时升压至0.4MPa,其后在0.4MPa保持16小时),由此实施加压处理。将其填充到具有水蒸气孔的模内成型模具内,利用水蒸气加热,使发泡颗粒相互膨胀·熔接后,进行冷却,从成型模具中取出,得到由发泡颗粒构成的珠粒发泡体。

[0270] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0271] (实施例2)

[0272] 使改性聚苯醚树脂SX-101的混配量为87.5质量%、使阻燃剂FP-110的混配量为12.5质量%;将由基材树脂组合物制造发泡颗粒时的加压水蒸气的压力变更为350kPa·G,除此以外与实施例1同样地得到珠粒发泡体。

[0273] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0274] (实施例3)

[0275] 使改性聚苯醚树脂SX-101的混配量为87.5质量%、使阻燃剂FP-110的混配量为12.5质量%;将由基材树脂组合物制造发泡颗粒时的加压水蒸气的压力变更为400kPa·G,除此以外与实施例1同样地得到珠粒发泡体。

[0276] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0277] (实施例4)

[0278] 使改性聚苯醚树脂SX-101的混配量为85质量%、使阻燃剂FP-110的混配量为15质量%;将由基材树脂组合物制造发泡颗粒时的加压水蒸气的压力变更为300kPa·G,除此以外与实施例1同样地得到珠粒发泡体。

[0279] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0280] (实施例5)

[0281] 使改性聚苯醚树脂SX-101的混配量为80质量%、使阻燃剂FP-110的混配量为20质量%;将由基材树脂组合物制造发泡颗粒时的加压水蒸气的压力变更为260kPa·G,除此以外与实施例1同样地得到珠粒发泡体。

[0282] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0283] (实施例6)

[0284] 在由基材树脂组合物制造发泡颗粒时变更为下述加热条件下的发泡;如下变更珠粒发泡体的成型工序,除此以外与实施例2同样地得到发泡颗粒和珠粒发泡体。

[0285] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。另外,所得到的发泡颗粒的加热收缩率为49%。

[0286] • 发泡颗粒的制造过程:

[0287] 依据日本特开平4-372630号公报的实施例1中记载的方法,将基材树脂组合物粒

料收容在耐压容器中,将容器内的气体用干燥空气置换后,注入作为发泡剂的二氧化碳(气体),在压力3.0MPa、温度10°C的条件下用3小时使二氧化碳含浸到基材树脂组合物粒料中,之后从压力容器中取出,立即移送基材树脂组合物粒料,对于基材树脂组合物粒料,一边在发泡炉内使搅拌桨以77rpm旋转一边利用下述过程进行加热,得到发泡颗粒:(1)在加热开始后0~10秒中升压至水蒸气压力315kPa·G(加热温度144.2°C);(2)在加热开始后10~20秒中升压至水蒸气压力350kPa·G(加热温度147.0°C);(3)在加热开始后20~30秒的期间保持水蒸气压力350kPa·G(加热温度147.0°C)。

[0288] • 珠粒发泡体的成型工序:

[0289] 将发泡颗粒装入容器内,导入加压空气(用4小时升压至0.4MPa,其后在0.4MPa保持16小时),由此实施加压处理。将其填充到具有水蒸气孔的模内成型模具内,通过两面加热工序在水蒸气压力500kPa·G(加热温度157.6°C)×40秒的条件下对发泡颗粒进行加热,由此使其相互膨胀·熔接,之后进行冷却,从成型模具中取出,得到由发泡颗粒构成的珠粒发泡体。

[0290] (实施例7)

[0291] 在由基材树脂组合物制造发泡颗粒时变更为下述加热条件下的发泡,除此以外与实施例6同样地得到发泡颗粒和珠粒发泡体。

[0292] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。另外,所得到的发泡颗粒的加热收缩率为24%。

[0293] 另外,所得到的珠粒发泡体中,特别是在模具的角部等在成型工序中难以被加热的部分,发泡颗粒彼此也良好地熔接,外观优异。

[0294] • 发泡颗粒的制造过程:

[0295] 依据日本特开平4-372630号公报的实施例1中记载的方法,将基材树脂组合物粒料收容在耐压容器中,将容器内的气体用干燥空气置换后,注入作为发泡剂的二氧化碳(气体),在压力3.0MPa、温度10°C的条件下用3小时使二氧化碳含浸到基材树脂组合物粒料中,之后从压力容器中取出,立即移送基材树脂组合物粒料,对于基材树脂组合物粒料,一边在发泡炉内使搅拌桨以77rpm旋转,一边利用下述过程进行加热,得到发泡颗粒:(1)在加热开始后0~10秒中升压至水蒸气压力378kPa·G(加热温度149.2°C);(2)在加热开始后10~20秒中升压至水蒸气压力420kPa·G(加热温度152.3°C);(3)在加热开始后20~30秒的期间保持水蒸气压力420kPa·G(加热温度152.3°C);(4)在加热开始后30~40秒中降压至水蒸气压力350kPa·G(加热温度147.0°C);(5)在加热开始后40~120秒的期间保持水蒸气压力350kPa·G(加热温度147.0°C)。需要说明的是,上述(4)~(5)相当于珠粒退火工序。

[0296] (实施例8)

[0297] 在得到珠粒发泡体后,追加下述的发泡体退火工序,除此以外与实施例6同样地得到珠粒发泡体。

[0298] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0299] • 发泡体退火工序:

[0300] 对于所得到的珠粒发泡体,使用干燥烘箱(SATAKE MultiMix株式会社制造的

“Safe Bend Dryer N50-S5”) 在 $125^{\circ}\text{C} \times 24$ 小时的条件下进行加热(老化)。需要说明的是, 对于加热温度, 设定为基材树脂组合物的 $T_g - 32^{\circ}\text{C}$ 。

[0301] (实施例9)

[0302] 除了如下变更珠粒发泡体的成型方法以外, 与实施例8同样地得到珠粒发泡体。

[0303] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外, 对于基材树脂组合物, 将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0304] • 珠粒发泡体的成型工序:

[0305] 将发泡颗粒装入容器内, 导入加压空气(用4小时升压至 0.4MPa , 其后在 0.4MPa 保持16小时), 由此实施加压处理。将其填充到具有水蒸气孔的模内成型模具内, 通过两面加热工序在水蒸气压 $500\text{kPa} \cdot \text{G}$ (加热温度 157.6°C) $\times 50$ 秒的条件下对发泡颗粒进行加热, 由此使其相互膨胀·熔接, 之后进行冷却, 从成型模具中取出, 得到由发泡颗粒构成的珠粒发泡体。

[0306] (实施例10)

[0307] 除了如下变更珠粒发泡体的成型方法以外, 与实施例8同样地得到珠粒发泡体。

[0308] 将各物性的测定·评价结果示于表1。另外, 对于基材树脂组合物, 将通过动态粘弹性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0309] • 珠粒发泡体的成型工序:

[0310] 将发泡颗粒装入容器内, 导入加压空气(用4小时升压至 0.4MPa , 其后在 0.4MPa 保持16小时), 由此实施加压处理。将其填充到具有水蒸气孔的模内成型模具内, 通过两面加热工序在水蒸气压 $520\text{kPa} \cdot \text{G}$ (加热温度 158.9°C) $\times 40$ 秒的条件下对发泡颗粒进行加热, 由此使其相互膨胀·熔接, 之后进行冷却, 从成型模具中取出, 得到由发泡颗粒构成的珠粒发泡体。

[0311] (比较例1)

[0312] 加入60质量%的聚苯醚系树脂(旭化成株式会社制造的“S201A”)、15质量%的作为非卤素系阻燃剂的双酚A-双(二苯基磷酸酯)(BBP)(熔点 20°C 以下)、10质量%的橡胶浓度为6质量%的耐冲击性聚苯乙烯树脂(HIPS)、以及15质量%的作为通用聚苯乙烯系树脂(PS)的GP685(PS Japan株式会社制造), 利用挤出机加热熔融混炼后挤出, 制作基材树脂组合物粒料。

[0313] 依据日本特开平4-372630号公报的实施例1中记载的方法, 将基材树脂组合物粒料收容在耐压容器中, 将容器内的气体用干燥空气置换后, 注入作为发泡剂的二氧化碳(气体), 在压力 3.0MPa 、温度 10°C 的条件下用3小时使二氧化碳含浸到基材树脂组合物粒料中, 之后从压力容器中取出, 立即移送基材树脂组合物粒料, 对于基材树脂组合物粒料, 一边在发泡炉内使搅拌桨以 77rpm 旋转, 一边利用最大 $330\text{kPa} \cdot \text{G}$ 的加压水蒸气进行发泡, 得到发泡颗粒。另外, 在发泡后立即利用气相色谱测定发泡颗粒的烃气体的含量, 但为检测限(0.01质量%)以下。

[0314] 其后将该发泡颗粒装入容器内, 导入加压空气(用4小时升压至 0.4MPa , 其后在 0.4MPa 保持16小时), 由此实施加压处理。将其填充到具有水蒸气孔的模内成型模具内, 利用水蒸气加热, 使发泡颗粒相互膨胀·熔接后, 进行冷却, 从成型模具中取出, 得到由发泡颗粒构成的发泡体。

[0315] 将各物性的测定・评价结果示于表1。另外,对于基材树脂组合物,将通过动态粘性测定得到的损耗角正切($\tan\delta$)峰示于图1。

[0316]

[表 1]

实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性	非晶性
FP-110	FP-110	FP-110	FP-110	FP-110	BBP	FP-110	FP-110	FP-110	FP-110	FP-110
7	7	12	7	7	10	7	7	7	7	7
V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
162	157	157	151	141	142	157	157	157	157	157
130	125	123	117	104	98	125	127	130	128	128
32	32	34	34	37	44	32	30	27	29	29
7	7	7	7	8	9	7	7	7	7	7
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0317] 工业实用性

[0318] 本发明的珠粒发泡体具有阻燃性、耐热性高,因此能够适宜地用于汽车周边部件、电子设备周边部件等中。

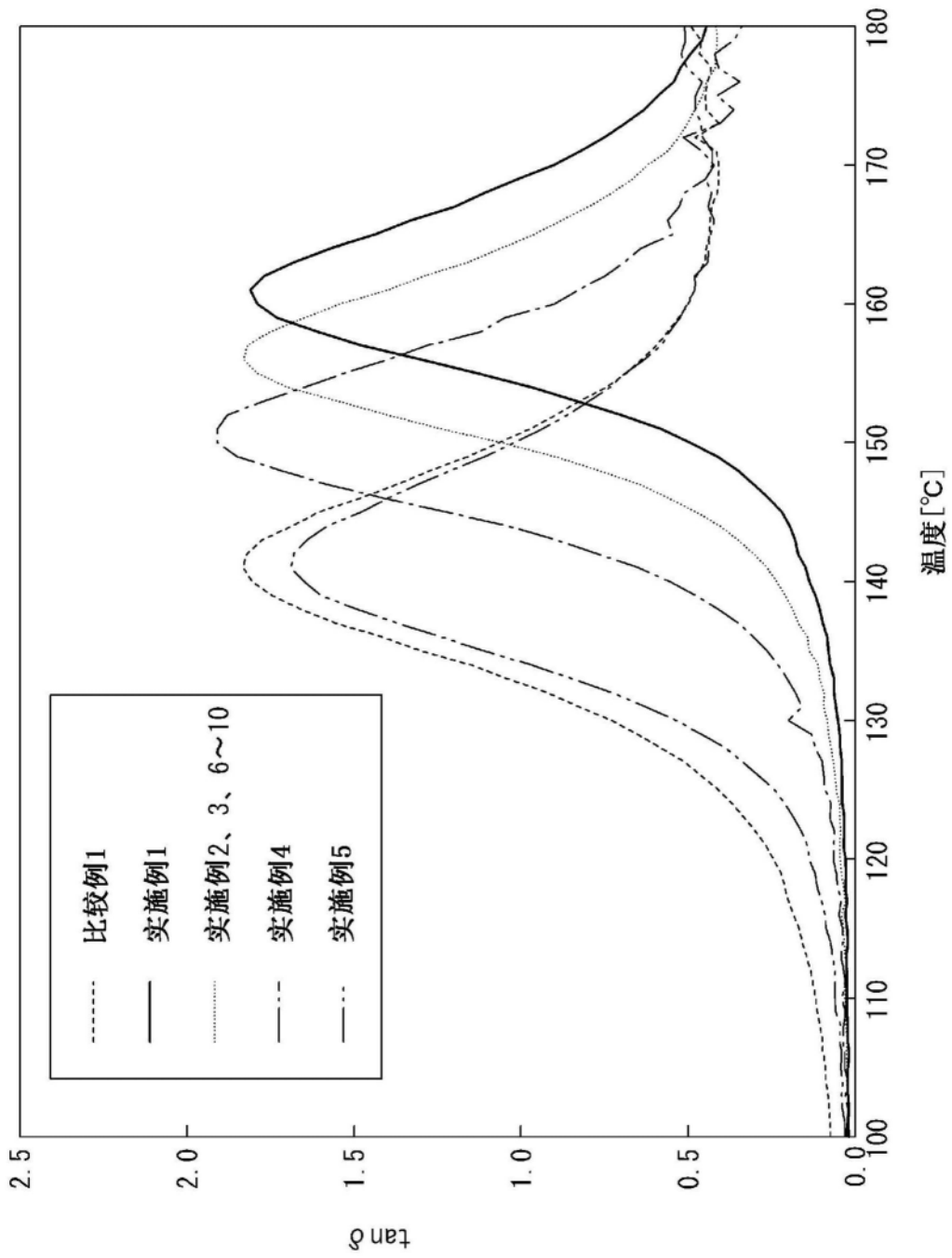


图1