



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102753609 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201180008523. 5

(22) 申请日 2011. 01. 18

(30) 优先权数据

2010-022720 2010. 02. 04 JP

2011-005366 2011. 01. 14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/050702 2011. 01. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02011/096268 JA 2011. 08. 11

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 金田充宏 山本孝幸 河野吉纪

安田广论

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08J 9/12 (2006. 01)

C08K 5/13 (2006. 01)

C08K 5/3435 (2006. 01)

C08L 101/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

热塑性树脂发泡体及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种热塑性树脂发泡体,其具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等,尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少,生产率良好。另外,提供一种热塑性树脂发泡体的制造方法,其能够以良好的生产率制造具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等,尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少的热塑性树脂发泡体。本发明的热塑性树脂发泡体的特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。另外,本发明的热塑性树脂发泡体的特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。

1. 一种热塑性树脂发泡体,其特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。

2. 一种热塑性树脂发泡体,其特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。

3. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其如下获得:使所述热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线。

4. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为二氧化碳或氮气。

5. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为超临界状态的流体。

6. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其中,所述热塑性弹性体具有反应性官能团。

7. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其中,所述热塑性树脂组合物相对于100重量份热塑性弹性体,包含0.05~10重量份自由基捕获剂。

8. 根据权利要求1或2所述的热塑性树脂发泡体,其中,所述自由基捕获剂为酚系或胺系抗氧化剂或者防老剂。

9. 一种热塑性树脂发泡体的制造方法,其特征在于,通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,使形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构。

10. 一种热塑性树脂发泡体的制造方法,其特征在于,通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,使形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,再进行加热,使形成基于热交联剂的交联结构。

11. 根据权利要求9或10所述的热塑性树脂发泡体的制造方法,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为二氧化碳或氮气。

12. 根据权利要求9或10所述的热塑性树脂发泡体的制造方法,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为超临界状态的流体。

13. 一种热塑性树脂组合物,其特征在于,其包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂,并用于形成热塑性树脂发泡体。

热塑性树脂发泡体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优异的缓冲性、应变复原性等的热塑性树脂发泡体及其制造方法。详细而言,涉及作为例如电子器件等的内部绝缘体、缓冲材料、隔音材料、绝热材料、食品包装材料、衣用材料、建筑材料非常有用的,具有缓冲性、应变复原性优异的热塑性树脂发泡体及其制造方法。

背景技术

[0002] 迄今,对于用作例如电子器件等的内部绝缘体、缓冲材料、隔音材料、绝热材料、食品包装材料、衣用材料、建筑材料的发泡体,从作为部件组装时的密封性的观点考虑,需要具有优异的柔软性、缓冲性和绝热性等,作为这样的发泡体,以聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃类等为代表的热塑性树脂发泡体是广为人知的。然而,这些发泡体具有以下缺点:强度弱,柔软性、缓冲性差,尤其高温下保持压缩时应变复原性差,以及密封性降低。作为改良这些发泡体的尝试,通过配混橡胶成分等而赋予弹性,在使原材料本身变柔软的同时,使其具有基于弹性的复原性,改良了应变复原性。然而,虽然通常在配混弹性体成分时,基于弹性的复原性得到改良,但在制作发泡体的工序中,在发泡剂引起发泡变形后,由于树脂的复原力,气泡结构收缩,最终获得的发泡体的发泡倍率变低。

[0003] 作为目前常用的获得发泡体的方法,通常有物理方法和化学方法。常用的物理方法是通过将氯氟烃类或烃类等低沸点液体(发泡剂)分散在聚合物中,然后加热使发泡剂挥发来形成气泡。另外,在化学方法中,通过由添加到聚合物基料(polymer base)中的化合物(发泡剂)的热分解产生的气体而形成泡孔,获得发泡体。基于物理方法的气泡技术存在作为发泡剂使用的物质具有有害性和破坏臭氧层等各种环境上的问题。另外,在使用化学方法时,由于发泡后在发泡体中残留的腐蚀性气体、杂质造成了污染问题,尤其在电子部件用途等中,由于对低污染性的要求高,因此是不优选的。

[0004] 此外,近年来,作为得到泡孔直径小、泡孔密度高的发泡体的方法,提出了如下的方法,即,在高压下使氮气、二氧化碳等气体溶解在聚合物中,然后释放压力,加热至聚合物的玻璃化转变温度或软化点附近,由此形成气泡。这种通过在高压下使氮气或二氧化碳等气体溶解在聚合物中之后,释放压力,根据情况加热到玻璃化转变温度来使气泡生长的方法是获得前所未有的微孔发泡体的优异方法。在该发泡中,从热力学不稳定状态形成核,通过核的膨胀生长,形成气泡,获得微孔性发泡体。此外,为了使用该发泡方法获得柔软的发泡体,提出了各种想要应用于热塑性聚氨酯等热塑性弹性体上的尝试。例如,已知通过该发泡方法,使热塑性聚氨酯树脂发泡,获得具有均匀而微细的气泡且难以变形的发泡体的方法(参照专利文献1)。

[0005] 然而,在该气泡中残留的氮气、二氧化碳等气体在压力释放至大气压之后,通过核膨胀生长,形成气泡,暂时形成高倍率的发泡体,但气泡中残留的氮气、二氧化碳等气体会慢慢地透过聚合物壁,发泡后的聚合物收缩,泡孔形状慢慢变形、或泡孔变小,具有不能获得充分的发泡倍率的问题。

[0006] 与此相对,提出了以下方案:以添加了紫外线固化树脂的热塑性树脂组合物为原料,在发泡后使该紫外线固化型树脂通过交联结构而固化(参照专利文献2)。

[0007] 现有专利文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平10-168215号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2009-13397号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,通常紫外线固化树脂的反应性高,因此有时在操作中难以控制反应。尤其是为了进行连续性的发泡而使用挤出机时,在高剪切场、高温环境中处理的条件下,有时紫外线固化型树脂发生特异性固化反应。进而,利用氮气、二氧化碳这样的非活性气体使其发泡时,基于氧的自由基聚合反应的阻碍因素消失,基于热、机械性剪切的自由基无法被捕获,因此有时会促进反应。

[0013] 因此,本发明的目的在于,提供一种热塑性树脂发泡体,其具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等,尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少,生产率良好。

[0014] 另外,本发明的另一个目的在于,提供一种热塑性树脂发泡体的制造方法,该方法能够以良好的生产率制造具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等、尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少的热塑性树脂发泡体。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现:在由包含热塑性弹性体和活性能量射线固化型化合物的热塑性树脂组合物得到的热塑性树脂发泡体中,通过在作为原料的热塑性树脂组合物中含有自由基捕获剂,可以改善热塑性树脂发泡体的制造工序中的成型时的加工稳定性,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供一种热塑性树脂发泡体,其特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。

[0018] 此外,本发明提供一种热塑性树脂发泡体,其特征在于,其由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。

[0019] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其如下获得:使前述热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线。

[0020] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为二氧化碳或氮气。

[0021] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为超临界状态的流体。

[0022] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其中,前述热塑性弹性体具有反应性官能团。

[0023] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其中,前述热塑性树脂组合物相对于100重量份热塑性弹性体,包含0.05~10重量份自由基捕获剂。

[0024] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体,其中,前述自由基捕获剂为酚系或胺系抗氧化剂或者防老剂。

[0025] 另外,本发明提供一种热塑性树脂发泡体的制造方法,其特征在于,通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,使形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构。

[0026] 另外,本发明提供一种热塑性树脂发泡体的制造方法,其特征在于,通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,再进行加热,形成基于热交联剂的交联结构。

[0027] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体的制造方法,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为二氧化碳或氮气。

[0028] 此外,本发明提供一种前述的热塑性树脂发泡体的制造方法,其中,使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂为超临界状态的流体。

[0029] 另外,本发明提供一种热塑性树脂组合物,其特征在于,其包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂,并用于形成热塑性树脂发泡体。

[0030] 发明的效果

[0031] 本发明的热塑性树脂发泡体由于向作为原料的热塑性树脂组合物中配混了自由基捕获剂,因此在制造工序中的成型时的加工稳定性良好,且具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等,尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少,进而生产率优异。

[0032] 另外,根据本发明的热塑性树脂发泡体的制造方法,由于向作为原料的热塑性树脂组合物中配混了自由基捕获剂,因此可改善在制造工序中的成型时的加工稳定性,并且具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等、尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少的热塑性树脂发泡体的生产率优异。

具体实施方式

[0033] 在本发明中,热塑性树脂发泡体由包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到。换言之,热塑性树脂发泡体通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型而得到。

[0034] 尤其是,本发明中,从得到具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等、尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少的热塑性树脂发泡体的观点出发,热塑性树脂发泡体优选使作为原料的热塑性树脂组合物发泡成型,进而照射活性能量射线而得到。这是因为,至少进行活性能量射线照射,使发泡体中形成交联结构的话,可以提高发泡体的压缩应变复原性。

[0035] 因此,在本发明中,优选通过例如以下工序获得热塑性树脂发泡体:使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,形成基于活性能量射线固化型化

合物的交联结构。

[0036] 需要说明的是，“发泡结构体”在本发明的热塑性树脂发泡体为具有交联结构的热塑性树脂发泡体时是指通过使热塑性树脂组合物发泡成型而得到的发泡体，且为交联结构形成前的发泡体。

[0037] （热塑性树脂组合物）

[0038] 在本发明中，热塑性树脂组合物是作为热塑性树脂发泡体的原料的组合物，并至少含有作为主要成分的热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂。

[0039] 作为前述热塑性树脂组合物，具体而言，可列举出至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的组合物，至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的组合物等。

[0040] 作为在这种热塑性树脂组合物中作为主要成分含有的热塑性弹性体（热塑性树脂），只要是常温下具有橡胶弹性的热塑性弹性体则无特别限定，例如可列举出丙烯酸系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、苯乙烯系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、聚烯烃系热塑性弹性体等。其中，优选丙烯酸系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体。需要说明的是，在热塑性树脂组合物中，可以仅包含 1 种热塑性弹性体，也可以包含两种以上。

[0041] 丙烯酸系热塑性弹性体是使用 1 种或 2 种以上丙烯酸系单体作为单体成分的丙烯酸系聚合物（均聚物或共聚物），优选玻璃化转变温度低的弹性体（例如，玻璃化转变温度为 0℃ 以下的弹性体）。

[0042] 作为丙烯酸系单体，优选具有直链状、支链状或者环状的烷基的丙烯酸烷基酯。作为这种丙烯酸烷基酯，例如可列举出丙烯酸乙酯（EA）、丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸 2-乙基己酯（2-EHA）、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸异冰片酯（IBXA）等。

[0043] 这种丙烯酸系单体（尤其是前述丙烯酸烷基酯）由于用作丙烯酸系热塑性弹性体的主要单体成分，因此重要的是，在形成丙烯酸系热塑性弹性体的全部单体成分中，其比例例如为 50 重量 % 以上（优选为 70 重量 % 以上）。

[0044] 丙烯酸系热塑性弹性体为共聚物时，根据需要，还可使用能够与前述丙烯酸烷基酯共聚的单体成分作为单体成分。需要说明的是，本申请中，有时将“能够与丙烯酸烷基酯共聚的单体成分”称为“其它单体成分”。另外，其它单体成分可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0045] 作为这种其它单体成分，优选使用能够与作为主要成分的前述丙烯酸系单体共聚的含官能团单体。

[0046] 此处，含官能团单体是指形成热塑性弹性体的单体成分，是在通过与主要单体成分共聚而得到的热塑性弹性体中提供能够与后述的热交联剂中的官能团反应的官能团的单体。需要说明的是，本申请中，有时将“热塑性弹性体具有的官能团、并可与后述热交联剂中的官能团反应的官能团”称为“反应性官能团”。

[0047] 换言之，本发明中，通过热交联剂在发泡体中形成交联结构的情况下，作为原料热塑性树脂组合物中包含的热塑性弹性体，优选为具有反应性官能团的热塑性弹性体。

[0048] 作为是形成丙烯酸系热塑性弹性体的单体成分、并可与前述丙烯酸系单体共聚的

含官能团单体,例如可列举出甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、衣康酸(IA)等含羧基单体;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸4-羟丁酯(4HBA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)等含羟基单体;甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DM)等含氨基单体;丙烯酰胺(AM)、羟甲基丙烯酰胺(N-MAN)等含酰胺基单体;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等含环氧基单体;马来酸酐等含酸酐基单体;丙烯腈(AN)等含氰基单体等。其中,从容易交联的方面考虑,优选甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)等含羧基单体,丙烯酸4-羟丁酯(4HBA)等含羟基单体以及丙烯腈(AN)等含氰基单体,特别优选丙烯酸(AA)、丙烯酸4-羟丁酯(4HBA)、丙烯腈(AN)等。

[0049] 相对于形成丙烯酸系热塑性弹性体的全部单体成分,该含官能团单体的用量例如为0.5~25.0重量%(优选为1.0~20.0重量%)。超过25.0重量%时,有时存在反应过度进行而凝胶化的危险性,另一方面,低于0.5重量%时,有时交联密度过低而使发泡体的特性变差。

[0050] 另外,作为是形成丙烯酸系热塑性弹性体的单体成分且不是前述含官能团单体的其它单体成分(共聚单体),例如可列举出醋酸乙烯酯(VAc)、苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸甲氧基乙酯(MEA)等。其中,从耐寒性的观点考虑,优选丙烯酸甲氧基乙酯(MEA)。

[0051] 相对于形成丙烯酸系热塑性弹性体的全部单体成分,这种共聚单体的用量例如为0~50重量%(优选为0~30重量%)。超过50重量%时,存在经时特性降低的倾向,因此不优选。

[0052] 另外,作为在热塑性树脂组合物中以主要成分的形式包含的优选的热塑性弹性体即聚氨酯系热塑性弹性体,可以使用任意的通过异氰酸酯化合物与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应而得到的树脂,对其没有特别限定。此外,还可以使用具有反应性官能团的聚氨酯系热塑性弹性体。

[0053] 作为异氰酸酯化合物,例如可列举出甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物。其中,优选二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等。需要说明的是,异氰酸酯化合物可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0054] 作为多元醇化合物,例如可以列举出通过乙二醇、丙二醇、丁二醇、丁烯二醇、己二醇、戊二醇、新戊二醇、戊二醇等多元醇与己二酸、癸二酸、壬二酸、马来酸等脂肪族二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等芳族二羧酸的缩合反应而得到的聚酯系多元醇化合物;聚亚乙基醚二醇、聚亚丙基醚二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇等聚醚系多元醇化合物;聚己内酯二醇、聚丙内酯二醇、聚戊内酯二醇等内酯系多元醇化合物;通过乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、辛二醇、壬二醇等多元醇与碳酸二亚乙酯、碳酸二亚丙酯等的脱醇反应而得到的聚碳酸酯系多元醇化合物。另外,还可以使用聚乙二醇等低分子量二醇。其中,优选聚酯系多元醇化合物、聚醚系多元醇化合物等。另外,多元醇化合物可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0055] 另外,具有反应性官能团的聚氨酯系热塑性弹性体例如可以通过使用以下方法等而得到:在聚合时以比多元醇化合物的等摩尔量还多的量配混异氰酸酯化合物,从而使得聚合物中残留异氰酸酯基。

[0056] 在本发明中,作为原料热塑性树脂组合物含有的活性能量射线固化型化合物,只

要是通过照射活性能量射线进行固化的化合物则无特别限定,优选通过照射紫外线进行固化的紫外线固化型化合物。需要说明的是,活性能量射线固化型化合物可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0057] 作为活性能量射线固化型化合物(尤其是紫外线固化型化合物),优选不挥发性且为重均分子量 10000 以下的低分子量体的不饱和化合物。需要说明的是,本申请中,有时将“不挥发性且为重均分子量 10000 以下的低分子量体的不饱和化合物”称为“聚合性不饱和化合物”。

[0058] 在本发明中,热塑性树脂组合物含有活性能量射线固化型化合物时,通过对使热塑性树脂组合物发泡成型而得到的发泡结构体照射活性能量射线,可以使活性能量射线固化型化合物反应(固化)而形成交联结构。由此,可进一步提高热塑性树脂发泡体的形状固定性,并防止热塑性树脂发泡体中的气泡结构的经时变形、收缩。另外,具有这种交联结构的热塑性树脂发泡体在压缩时的应变复原性也优异,可维持发泡时的高发泡倍率。此外,在高温下压缩时的应变复原性也优异。

[0059] 作为前述聚合性不饱和化合物的具体例子,例如可列举出苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸与多元醇的酯化物,多官能聚酯丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、多官能聚氨酯丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、低聚酯(甲基)丙烯酸酯等。需要说明的是,前述聚合性不饱和化合物可以是单体也可以是低聚物。需要说明的是,本发明中的“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸和/或甲基丙烯酸”,其他也是同样的。

[0060] 对于热塑性树脂组合物中的活性能量射线固化型化合物的配混量,只要能够通过对发泡结构体照射活性能量射线而形成交联结构,则无特别限定,例如将前述聚合性不饱和化合物用作活性能量射线固化型化合物时,相对于 100 重量份热塑性弹性体为 3~200 重量份(优选为 5~150 重量份)。活性能量射线固化型化合物的配混量过多时(例如前述聚合性不饱和化合物的配混量相对于 100 重量份热塑性弹性体超过 200 重量份时),有时热塑性树脂发泡体的硬度变高、缓冲性降低。另一方面,活性能量射线固化型化合物的配混量少时(例如前述聚合性不饱和化合物的配混量相对于 100 重量份热塑性弹性体低于 3 重量份时),有时热塑性树脂发泡体不能维持高发泡倍率。

[0061] 此外,在本发明中,作为热塑性树脂发泡体的原料的热塑性树脂组合物含有自由基捕获剂。自由基捕获剂是指能够捕获使自由基聚合反应发生的自由基的化合物,或者包含该化合物的混合物,例如可以使用抗氧化剂、防老剂等。需要说明的是,自由基捕获剂可以单独使用,也可以组合使用。

[0062] 在本发明中,通过使用自由基捕获剂,可以提高成型时的加工稳定性。其理由尚未明确,推测为下述的理由。对于热塑性树脂组合物,根据成型的条件,有时会促进热塑性树脂组合物中的活性能量射线固化型化合物的反应。推测这是由于,因机械或热的作用,热塑性弹性体的分子链被切断时,所切断的树脂的自由基会促进活性能量射线固化型化合物的固化;但通过配混自由基捕获剂可以抑制这种分子链的切断。

[0063] 尤其,在作为在使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂使用后述的氮气、二氧化碳那样的非活性气体时,自由基聚合反应的阻碍因素消失,自由基难以失活。从该方面考虑,使用自由基捕获剂也是重要的。

[0064] 另外,在本发明中,自由基捕获剂通过在热塑性树脂组合物中捕获自由基,也作为耐热稳定剂起作用。

[0065] 作为用作自由基捕获剂的抗氧化剂、防老剂,例如可列举出下述物质。

[0066] 作为抗氧化剂,例如可列举出受阻酚系抗氧化剂等酚系抗氧化剂,受阻胺系抗氧化剂等胺系抗氧化剂等。

[0067] 作为受阻酚系抗氧化剂,例如,可列举出季戊四醇·四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名“Irganox 1010”,Ciba Japan K.K制造)、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(商品名“Irganox 1076”,Ciba Japan K.K制造)、4,6-双(十二烷基硫代甲基)邻甲酚(商品名“Irganox 1726”,Ciba Japan K.K制造)、三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名“Irganox 245”,Ciba Japan K.K制造)、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名“TINUVIN770”,Ciba Japan K.K制造)、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的缩聚物(琥珀酸二甲酯-1-(2-羟乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物)(商品名“TINUVIN622”,Ciba Japan K.K制造)等。其中,从成型时的加工稳定性以及照射活性能量射线时的固化性的观点考虑,优选三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名“Irganox 245”,Ciba Japan K.K制造)、季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](商品名“Irganox1010”,Ciba Japan K.K制造)等。

[0068] 对受阻胺系抗氧化剂没有特别限定,优选(甲基)双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(商品名“TINUVIN765”,Ciba Japan K.K制造)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯(商品名“TINUVIN765”,Ciba Japan K.K制造)等。

[0069] 作为防老剂,例如可列举出酚系防老剂、胺系防老剂等。

[0070] 作为酚系防老剂,例如可列举出商品名“Sumilizer GM”(住友化学株式会社制造)、商品名“Sumilizer GS”(住友化学株式会社制造)等市售品。

[0071] 作为胺系防老剂,例如可列举出4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺(商品名“NocRac CD”,大内新兴化学工业株式会社制造;商品名“Naugard 445”,Crompton Corporation制造)、N,N'-二苯基-对苯二胺(商品名“NocRac DP”,大内新兴化学工业株式会社制造)、对(对甲苯磺酰胺)二苯胺(商品名“NocRac TD”,大内新兴化学工业株式会社制造)等。其中,从成型时的加工稳定性以及照射活性能量射线时的固化性的观点考虑,优选4,4'-双(α , α -二甲基苄基)二苯胺(商品名“Naugard 445”,Crompton Corporation制造)等。

[0072] 在本发明中,对热塑性树脂组合物中的自由基捕获剂的含量没有特别限定,相对于100重量份热塑性弹性体,优选为0.05~10重量份,更优选为0.1~10重量份左右。低于0.05重量份时,由于添加量少,因此有时无法充分地捕获在制造中产生的自由基。另外,超过10重量份时,有时会出现以下问题:由热塑性树脂组合物制造树脂发泡体时产生发泡不良的问题、所添加的自由基捕获剂在所得到的发泡体的表面渗出等问题。

[0073] 此外,本发明中,热塑性树脂组合物中还可以包含光聚合引发剂。若包含光聚合引发剂,则使活性能量射线固化型化合物反应而形成交联结构时,容易形成交联结构。需要说明的是,光聚合引发剂可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0074] 作为光聚合引发剂,没有特别限定,可以使用各种光聚合引发剂。例如可列举出苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、茴香醚甲醚等苯偶姻醚系光聚合引发剂;2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮等苯乙酮系光聚合引发剂;2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-[4-(2-羟乙基)-苯基]-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮等 α -酮醇(ketol)系光聚合引发剂;2-萘磺酰氯等芳族磺酰氯系光聚合引发剂;1-苯基-1,1-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)-脞等光活性脞系光聚合引发剂;苯偶姻等苯偶姻系光聚合引发剂;苯偶酰等苯偶酰系光聚合引发剂;二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、聚乙烯基二苯甲酮、 α -羟基环己基苯基酮等二苯甲酮系光聚合引发剂;苄基二甲基缩酮等缩酮系光聚合引发剂;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、十二烷基噻吨酮等噻吨酮系光聚合引发剂;2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等 α -氨基酮系光聚合引发剂;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦系光聚合引发剂等。

[0075] 对光聚合引发剂的用量没有特别限定,例如,相对于热塑性树脂组合物中的热塑性弹性体100重量份,其用量可以在0.01~5重量份(优选为0.2~4重量份)的范围内选择。

[0076] 另外,在本发明中,热塑性树脂组合物还可以包含热交联剂。在热塑性树脂组合物中的热塑性弹性体具有反应性官能团时,热交联剂可与该反应性官能团反应而形成交联结构。这种交联结构的形成从提高热塑性树脂发泡体的形状固定性、防止气泡结构的经时变形或收缩、应变复原性的方面考虑是有利的。需要说明的是,热交联剂可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0077] 作为这种热交联剂,例如,可列举出二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等多异氰酸酯;六亚甲基二胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、六亚甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-双肉桂叉基-1,6-己二胺(N,N'-Dicinnylidene-1,6-hexanediamine)、4,4'-亚甲基双(环己基胺)氨基甲酸酯、4,4'-(2-氯苯胺)等多胺等。

[0078] 这种热交联剂可以适宜地调节并使用。对热交联剂的用量没有特别限定,通常,相对于热塑性树脂组合物中的热塑性弹性体100重量份为0.01~10重量份(优选为0.05~5重量份)左右。

[0079] 另外,热交联剂可以配混在具有反应性官能团的热塑性弹性体(热塑性树脂)中,此外,还可以与具有反应性官能团的热塑性弹性体、不具有反应性官能团的热塑性树脂和具有反应性官能团的交联剂同时使用。

[0080] 在本发明中,形成热塑性树脂发泡体的热塑性树脂组合物中还可以包含粉末颗粒。粉末颗粒可以发挥作为发泡成型时的发泡成核剂的功能。因此,通过配混粉末颗粒,可以获得发泡状态良好的热塑性树脂发泡体。作为粉末颗粒,例如,可以使用粉末状的滑石、硅石、氧化铝、沸石、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、氧化锌、氧化钛、氢氧化铝、氢氧化镁、云母、蒙

脱石等粘土,碳颗粒、玻璃纤维、碳管等。需要说明的是,粉末颗粒可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0081] 需要说明的是,本发明中,作为粉末颗粒,可以适宜地使用平均粒径(粒径)为大约 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 的粉末状的颗粒。在粉末颗粒的平均粒径低于 $0.1\mu\text{m}$ 时,有可能无法充分发挥作为成核剂的作用,而在粒径超过 $20\mu\text{m}$ 时,有可能成为发泡成型时气体放出的原因,因此不优选。

[0082] 对粉末颗粒的配混量没有特定限制,例如,可以在相对于100重量份热塑性弹性体为 $5\sim 150$ 重量份(优选 $10\sim 120$ 重量份)的范围内适当选择。相对于100重量份热塑性弹性体,粉末颗粒的配混量低于5重量份时,难以获得均匀的发泡体;另一方面,在超过150重量份时,热塑性树脂组合物的粘度显著升高,同时,发泡成型时发生气体放出,有可能损害发泡特性。

[0083] 另外,热塑性树脂发泡体由热塑性弹性体构成,因此,具有易燃的特性(当然也是缺点)。因此,尤其,将热塑性树脂发泡体用于电气·电子器件用途等必须赋予阻燃性的用途时,作为粉末颗粒,可以配混具有阻燃性的粉末颗粒(例如粉末状的各种阻燃剂等)。需要说明的是,阻燃剂可以与除阻燃剂以外的粉末颗粒一起使用。

[0084] 在粉末状的阻燃剂中,阻燃剂优选为无机阻燃剂。作为无机阻燃剂,例如可以是溴系阻燃剂、氯系阻燃剂、磷系阻燃剂、铈系阻燃剂等,但氯系阻燃剂、溴系阻燃剂在燃烧时产生对人体有害且对仪器类具有腐蚀性的气体成分,另外,磷系阻燃剂、铈系阻燃剂具有有害性、爆炸性等问题,因此,可优选使用非卤素-非铈系无机阻燃剂。作为非卤素-非铈系无机阻燃剂,例如可以列举出氢氧化铝、氢氧化镁、氧化镁·氧化镍的水合物、氧化镁·氧化锌的水合物等水合金属化合物等。需要说明的是,水合金属氧化物可以进行表面处理。另外,阻燃剂可以单独使用或组合两种以上使用。

[0085] 在使用阻燃剂时,对阻燃剂的用量没有特别限定,例如可以在相对于热塑性树脂组合物总量为 $5\sim 150$ 重量%(优选 $10\sim 120$ 重量%)的范围内选择。阻燃剂的用量过少时,阻燃效果变小;相反地,用量过多时,难以获得高发泡的发泡体。

[0086] 进而,在本发明中,还可以根据需要在热塑性树脂组合物中配混各种添加剂。对添加剂的种类没有特别限定,可以使用通常用于发泡成型的各种添加剂。作为具体的添加剂,例如可列举出气泡成核剂、结晶成核剂、增塑剂、润滑剂、着色剂(颜料、染料等)、紫外线吸收剂、填充剂、补强剂、抗静电剂、表面活性剂、张力改性剂、防收缩剂、流动性改性剂、粘土、硫化剂、表面处理剂、粉末状以外的各种形态的阻燃剂等。对这些添加剂的配混量没有特别限定,可以使用通常用于制造热塑性树脂发泡体的配混量。可以在不妨碍热塑性树脂发泡体的强度、柔软性、应变复原性等所期望的良好特性的表现的范围内适宜调节并使用。

[0087] 在本发明中,对热塑性树脂组合物没有特别限定,例如,可以根据需要通过将热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、自由基捕获剂、热交联剂、光聚合引发剂、粉末颗粒、其它添加剂等混合、混炼、熔融混合等来获得。

[0088] (热塑性树脂发泡体的制造方法)

[0089] 在本发明中,热塑性树脂发泡体由前述热塑性树脂组合物(例如,至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物;至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组

合物等)获得。

[0090] 更适合的是,在本发明中,热塑性树脂发泡体通过使前述热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线来获得。其中,优选的是,使热塑性树脂组合物经过含浸发泡剂之后减压的工序进行发泡成型,由此获得发泡结构体。

[0091] 更详细而言,在本发明中,热塑性树脂发泡体优选通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构来获得。另外,热塑性树脂发泡体优选通过使包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的热塑性树脂组合物发泡成型,形成发泡结构体,然后,对该发泡结构体照射活性能量射线,形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,再进行加热,形成基于热交联剂的交联结构来获得。

[0092] 在本发明中,作为使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂,只要在常温常压下为气体,并相对于热塑性弹性体(热塑性树脂)为非活性且可含浸的发泡剂,则无特别限定。需要说明的是,本申请中,有时将“相对于热塑性弹性体为非活性且可含浸的气体”称为“非活性气体”。

[0093] 作为前述非活性气体,例如,可列举出稀有气体(例如氦气、氩气等)、二氧化碳、氮气、空气等。这些气体也可以混合使用。在这些当中,从在作为发泡体原材料使用的热塑性弹性体中的含浸量多且含浸速度快的观点考虑,可优选使用二氧化碳或氮气。

[0094] 尤其,在本发明中,作为使热塑性树脂组合物发泡成型时使用的发泡剂,在使用上述氮气、二氧化碳那样的非活性气体时,需要含有自由基捕获剂作为热塑性树脂组合物的必需成分。这是因为,使用氮气、二氧化碳那样的非活性气体时,显然不会产生基于氧的自由基聚合反应的阻碍,因此即使产生自由基也不易失活。而且,所产生的自由基存在引起活性能量射线固化型化合物的特异性固化反应的风险。通常,活性能量射线固化型化合物富含反应性,并且,使热塑性树脂组合物发泡成型时,有时由于热、机械性剪切而生成自由基。

[0095] 进而,从加快向热塑性弹性体中的含浸速度这一观点考虑,发泡剂优选为高压的气体(尤其是高压的二氧化碳气体或高压的氮气),更优选为超临界状态的流体(尤其是超临界状态的二氧化碳气体或超临界状态的氮气)。在超临界状态下,气体在热塑性弹性体中的溶解度增大,可以高浓度混入。另外,在含浸后压力急剧下降时,如上所述,由于可以高浓度含浸,因此,气泡核的产生增多,即使气孔率相同,该气泡核生长而产生的气泡的密度也会增大,因此能够获得微细的气泡。需要说明的是,二氧化碳的临界温度为 31℃,临界压力为 7.4MPa。

[0096] 在将热塑性树脂组合物发泡成型而形成发泡结构体时,可以按照间歇方式进行,即,预先将热塑性树脂组合物成型为例如薄片状等适宜的形状,形成未发泡树脂成型体(未发泡成型物),然后,向该未发泡树脂成型体中含浸发泡剂(尤其是高压的气体、超临界状态的流体),通过释放压力使之发泡;也可以按照连续方式进行,即,在加压下将热塑性树脂组合物与发泡剂(尤其是高压的气体、超临界状态的流体)一起混炼,成型,同时释放压力,同时进行成型和发泡。

[0097] 可以这样使热塑性树脂组合物成型而制成未发泡树脂成型体后,经过向该未发泡

树脂成型体中含浸发泡剂、然后减压的工序发泡成型,由此得到发泡结构体。另外,也可以使熔融的热塑性树脂组合物在加压状态下含浸发泡剂,然后,在减压时进行成型,由此得到发泡结构体。

[0098] 具体而言,在以间歇方式制造发泡结构体时,作为制造未发泡树脂成型体的方法,例如,可以列举出使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等挤出机将热塑性树脂组合物(发泡结构体状组合物)成型的方法,使用设有辊、凸轮(cam)、捏合机(kneader)、班伯里(Banbury)型等叶片的混炼机将热塑性树脂组合物均匀混炼、使用热板压机等压制成型为规定厚度的方法,使用注射成型机成型的方法等。也可以通过能获得所期望形状、厚度的成型体的适宜方法成型。经过如下工序使未发泡树脂成型体中形成气泡:将这样获得的未发泡树脂成型体(基于热塑性树脂组合物的成型体)放入到耐压容器(高压容器)中,注入(引入)作为发泡剂的气体(例如二氧化碳、氮气等),在高压下使未发泡树脂成型体中含浸气体的气体含浸工序;在充分地含浸气体的时间点释放压力(通常至大气压),使热塑性弹性体中产生气泡核的减压工序;根据场合(根据需要)通过加热使气泡核生长的加热工序。需要说明的是,也可以不设置加热工序,在室温下使气泡核生长。这样使气泡生长之后,根据需要,用冷水等急剧冷却,将形状固定,由此可以获得发泡结构体。需要说明的是,对未发泡树脂成型体的形状没有特别限定,可以是辊状、薄片状、板状等的任何一种。另外,作为发泡剂的气体的引入可以连续地进行,也可以不连续地进行。此外,作为使气泡核生长时的加热方法,可以使用水浴、油浴、热辊、热风烘箱、远红外线、近红外线、微波等公知或惯用的方法。另外,供给于发泡的未发泡树脂成型体也可以通过挤出成型、压制成型、注射成型及其它成型方法来制备。

[0099] 另一方面,在以连续方式制造发泡结构体时,可以通过以下工序来制造:使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等挤出机,一边将热塑性树脂组合物(发泡结构体用组合物)混炼,一边注入(引入)作为发泡剂的气体(例如二氧化碳、氮气等),在高压下充分地含浸气体的混炼含浸工序;通过设置于挤出机前端的模具等挤出热塑性树脂组合物,从而释放压力(通常至大气压),同时进行成型和发泡的成型减压工序。另外,根据场合(根据需要),还可以设置通过加热使气泡生长的加热工序。这样使气泡生长之后,根据需要,通过冷水等急剧冷却,使形状固定,由此可以获得发泡结构体。需要说明的是,在上述混炼含浸工序和成型减压工序中,除挤出机以外,还可以使用注射成型机等进行。另外,可以适宜选择能够获得薄片状、棱柱状、其它任意形状的发泡结构体的方法。

[0100] 对发泡剂(作为发泡剂的气体)的混合量没有特别限定,可以适宜地进行调节和混合,以获得所期望的密度、发泡倍率。

[0101] 在间歇方式的气体含浸工序或连续方式的混炼含浸工序中,可以考虑作为发泡剂的气体的种类、操作性等适宜选择在未发泡树脂成型体、热塑性树脂组合物中含浸发泡剂时的压力,例如,在使用二氧化碳作为发泡剂时,该压力可以为6MPa以上(例如6~100MPa左右),优选为8MPa以上(例如8~100MPa左右)。在压力低于6MPa时,发泡时的气泡生长显著,气泡直径变得过大,例如,容易产生防尘效果降低等不利情况,因此不优选。这是因为,压力低时,二氧化碳气体的含浸量与高压时相比相对较少,气泡核形成速度降低,所形成的气泡核数减少,因此每一个气泡的气体量反而增加,气泡直径变得非常大。另外,在低于6MPa的压力范围中,小幅改变含浸压力即可大幅改变气泡直径、气泡密度,因此,气泡直

径和气泡密度的控制容易变难。

[0102] 另外,在间歇方式的气体含浸工序、连续方式的混炼含浸工序中,在未发泡树脂成型体、热塑性树脂组合物中含浸发泡剂时的温度根据所使用的作为发泡剂的气体、热塑性弹性体的种类等而异,可以在宽范围内选择,但在考虑到操作性等的情况下,例如是 $10\sim 350^{\circ}\text{C}$ 左右。例如,在间歇方式中,在薄片状的未发泡树脂成型体中含浸作为发泡体的气体时的含浸温度是 $10\sim 200^{\circ}\text{C}$ (优选 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$)左右。另外,在连续方式中,将作为发泡剂的气体注入到热塑性树脂组合物(热塑性树脂发泡体用组合物)并混炼时的温度通常是 $60\sim 350^{\circ}\text{C}$ (优选 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$)左右。需要说明的是,在使用二氧化碳作为发泡剂时,为了保持超临界状态,含浸时的温度(含浸温度)优选为 32°C 以上(特别优选为 40°C 以上)。

[0103] 此外,在间歇方式的气体含浸工序、连续方式的混炼含浸工序中,对在未发泡树脂成型体、热塑性树脂组合物中含浸发泡剂时的气体没有特别限定,优选的是,相对于未发泡树脂成型体总量(100重量%)、热塑性树脂组合物总量(100重量%),该气体量为 $2\sim 6$ 重量%。

[0104] 此外,在前述减压工序中,对减压速度没有特别限定,但为了获得均匀的微细气泡,优选为 $5\sim 300\text{MPa/秒}$ 左右。另外,前述加热工序中的加热温度例如为 $40\sim 250^{\circ}\text{C}$ (优选为 $60\sim 250^{\circ}\text{C}$)左右。

[0105] 另外,由于根据这样的制造方法,可以制造高发泡倍率的发泡结构体,因此具有可以制造厚的发泡结构体的优点。这在本发明中,对想要获得厚树脂发泡体的情况是有利的。例如,在以连续方式制造发泡结构体时,在混炼含浸工序中,为了保持挤出机内部的压力,需要尽可能减小安装在挤出机前端的模具的间隙(通常 $0.1\sim 1.0\text{mm}$)。因此,为了获得厚的发泡结构体,必须使通过狭窄间隙挤出的热塑性树脂发泡体组合物以高倍率进行发泡,而以往无法获得高发泡倍率,因此发泡结构体的厚度被限制在很薄的厚度(例如 $0.5\sim 2.0\text{mm}$ 左右)。与此相对,使用作为发泡剂的气体制成的前述的制造方法可以连续地获得最终厚度为 $0.50\sim 5.00\text{mm}$ 的发泡结构体。需要说明的是,为了获得这种厚的发泡结构体,发泡结构体的相对密度(发泡后的密度/未发泡状态的密度)理想的是 $0.02\sim 0.3$ (优选 $0.05\sim 0.25$)。前述相对密度超过 0.3 时,发泡不充分,另外,低于 0.02 时,强度有可能显著降低,因此不优选。

[0106] 此外,对发泡结构体的形状、厚度等没有特别限定,可以按照热塑性树脂发泡体的用途进行适宜选择。需要说明的是,发泡结构体也可在利用前述制造方法制造之后,在以形成交联结构为目的的照射活性能量射线或加热之前,加工成各种形状、厚度。另外,发泡结构体优选具有与后述的树脂发泡体的密度相同的密度。

[0107] 发泡结构体的厚度、密度、相对密度等可以根据所使用的发泡剂、热塑性弹性体(热塑性树脂)的成分,适当选择并设定例如发泡结构体制造时的气体含浸工序或混炼含浸工序中的温度、压力、时间等操作条件,减压工序或成型减压工序中的减压速度、温度、压力等操作条件,减压后或成型减压后的加热工序中的加热温度等来调整。

[0108] 在本发明中,由上述那样的方法得到的发泡结构体的交联结构的形成是通过对该发泡结构体至少进行活性能量射线照射而进行的。即,本发明的热塑性树脂发泡体也可以如下获得:通过使至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物以及自由基捕获剂的树脂组合物发泡成型而得到发泡结构体,然后,对该发泡结构体至少进行活性能量射线

照射,形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,由此得到。

[0109] 另外,关于发泡结构体的交联结构的形成,在作为原料的热塑性树脂组合物中包含热交联剂的情况下,通过加热发泡结构体也会产生。即,本发明的热塑性树脂发泡体还可以如下获得:通过使至少包含热塑性弹性体、活性能量射线固化型化合物、热交联剂以及自由基捕获剂的树脂组合物发泡成型而得到发泡结构体,然后,对该发泡结构体进行活性能量射线照射,形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,再进行加热,形成基于热交联剂的交联结构,由此得到。

[0110] 作为形成交联结构时使用的活性能量射线,例如可列举出 α 射线、 β 射线、 γ 射线、中子射线、电子束等电离性辐射线、紫外线等,从作业性的观点考虑,紫外线、电子束是特别优选的。另外,对活性能量射线的照射能量、照射时间、照射方法等,只要能够形成基于活性能量射线固化型化合物的交联结构,则无特别限定。作为这种活性能量射线的照射,例如,在发泡结构体为薄片形状且使用紫外线作为活性能量射线的情况下,可列举出对薄片状的发泡结构体的一个面照射紫外线(照射能量:750mJ/cm²),然后,再对另一个面照射紫外线(照射能量:750mJ/cm²)。另外,在发泡结构体为薄片形状且使用电子束作为活性能量射线的情况下,可列举出从一个面对薄片状的发泡结构体照射照射剂量为50~300kGy的电子束。

[0111] 从获得更致密的基于活性能量射线固化型化合物的交联结构的观点考虑,上述活性能量射线特别优选为电子束。

[0112] 另外,作为在发泡结构体中形成交联结构时进行加热的方法,只要能形成基于热交联剂的交联结构,则无特别限定,例如可列举出在100~230℃(优选为100~200℃,更优选为110~180℃,进一步优选为120℃~170℃)的温度气氛下放置1分钟~10小时(优选为10分钟~10小时,更优选为30分钟~8小时,进一步优选为1小时~5小时)。需要说明的是,这种温度气氛例如可以通过公知的加热方法(例如使用电热加热器的加热方法、使用红外线等电磁波的加热方法、使用水浴的加热方法等)来获得。

[0113] 在本发明中,由包含自由基捕获剂的热塑性树脂组合物得到了热塑性树脂发泡体,因此推测:在制造工序中,即使由于例如机械或热的作用等而产生自由基,自由基捕获剂也会捕获自由基。推测其与制造工序中的成型时的特异性活性能量射线固化型化合物的固化反应的抑制有关。

[0114] 因此,在本发明中,能够以良好的生产率获得制造工序中的成型时的加工稳定性良好、且具有优异强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等的热塑性树脂发泡体。

[0115] (热塑性树脂发泡体)

[0116] 在本发明中,热塑性树脂发泡体可以通过前述热塑性树脂发泡体的制造方法由前述热塑性树脂组合物获得。这种热塑性树脂发泡体由包含自由基捕获剂的热塑性树脂组合物形成,因此制造工序中的成型时的加工稳定性良好,且具有优异的强度、柔软性、缓冲性、应变复原性等,生产率也良好。此外,具有良好的形状固定性,并且不会出现经时发生的发泡体内的气泡结构的变形、收缩。尤其是由于树脂的复原力导致的气泡结构的收缩少,能够维持发泡时的高发泡倍率。另外,在高温下压缩保持后的应变复原性也优异。

[0117] 对热塑性树脂发泡体的密度没有特别限定,优选为0.01~0.8g/cm³,更优选为0.02~0.2g/cm³。密度落入该范围内时,热塑性树脂发泡体可以获得适度的强度和柔软性,

进而易于表现出良好的缓冲性、良好的应变复原性。

[0118] 热塑性树脂发泡体的密度可以如下获得：用 40mm×40mm 的冲切刀具冲切热塑性树脂发泡体，测定冲切得到的试样的尺寸。另外，用测定端子直径(Φ)为 20mm 的 1/100 直读式厚度计(dial gauge)测定厚度。由这些值算出冲切试样的体积。接着，用最小刻度 0.01g 以上的上皿天平测定冲切的试样的重量。由这些值可以算出密度(g/cm³)

[0119] 热塑性树脂发泡体的厚度、密度、相对密度等可以根据所使用的发泡剂、热塑性弹性体(热塑性树脂)的成分，适当选择并设定例如发泡结构体制造时的气体含浸工序或混炼含浸工序中的温度、压力、时间等操作条件，减压工序或成型减压工序中的减压速度、温度、压力等操作条件，减压后或成型减压后的加热工序中的加热温度等来调整。另外，也可以通过控制热塑性树脂发泡体中的交联结构的程度来调整。

[0120] 作为热塑性树脂发泡体的气泡结构，优选为独立气泡结构、半连续半独立气泡结构(独立气泡结构和连续气泡结构混杂的气泡结构，对其比例没有特别限定)，热塑性树脂发泡体中独立气泡结构部达到 80% 以上(其中优选 90% 以上)的气泡结构是特别优选的。

[0121] 对热塑性树脂发泡体的形状、厚度等没有特别限定，可以根据用途等适宜选择。例如，厚度可以在 0.1~20mm(优选为 0.2~15mm)左右的范围内选择。另外，形状例如是薄片状、带状、薄膜状等。

[0122] 需要说明的是，本发明的热塑性树脂发泡体的应变复原性优异，应变复原率(50% 压缩永久变形)可以通过以下说明的方法来求出。从热塑性树脂发泡体中选取试验片，正确测定其厚度。将此时的试验片的厚度设为 a。使用具有试验片的一半厚度的厚度 b 的间隔物，压缩试验片以使试验片达到 50% 的厚度(厚度 b)，在该状态下保持 24 小时。24 小时后，释放压缩状态。在释放 30 分钟后准确测定试验片的厚度。将此时的试验片的厚度设为 c。然后，求出所复原的距离相对于所压缩的距离的比率作为应变复原率(50% 压缩永久变形)。

[0123] 应变复原率(50% 压缩永久变形)[%] = (c-b)/(a-b) × 100

[0124] 需要说明的是，有时将该应变复原率称为“释放 30 分钟后的应变复原率(80℃, 50% 压缩永久变形)”。

[0125] 另外，除了上述“释放 30 分钟后的应变复原率(80℃, 50% 压缩永久变形)”之外，还可以求出“释放 24 小时后的应变复原率(80℃, 50% 压缩永久变形)”。对于求出“释放 24 小时后的应变复原率(80℃, 50% 压缩永久变形)”的方法，除了准确测定从压缩状态释放 24 小时后的试验片的厚度以外，与上述“释放 30 分钟后的应变复原率(80℃, 50% 压缩永久变形)的求法”相同。

[0126] 本发明的热塑性树脂发泡体例如作为电子器件等的内部绝缘体、缓冲材料、隔音材料、绝热材料、食品包装材料、衣用材料或建筑材料是非常有用的。

[0127] 实施例

[0128] 以下根据实施例来更详细地说明本发明，然而，本发明决不限于这些实施例。

[0129] (试验评价 1)

[0130] 为了确认自由基捕获剂的效果，进行了利用间歇式混合装置的固化性评价试验以及基于连续挤出机的固化性评价试验。前述评价试验评价为良好时，可评价为自由基捕获剂发挥效果、成型时的加工稳定性良好。另一方面，前述评价试验评价为不良时，可评价为

自由基捕获剂未发挥效果、成型时的加工稳定性不良。

[0131] [利用间歇式混合装置的固化性评价试验(间歇评价)]

[0132] 将预先预混炼而得到的热塑性树脂组合物投入到设有辊型叶片的混炼机(装置名称“labo plastomill”,株式会社东洋精机制造所制造,混合容量:60ml),在混炼机中设置氮气置换用的盖子,以10rpm的速度混合2分钟。然后,将转速(旋转速度)变更为40rpm,以5L/min的流量流通氮气(使氮气以5L/min的流量流入混炼机内),将空气置换成氮气。使氮气流通8分钟后,将转速变更为70rpm,得到评价用的树脂组合物。需要说明的是,容器内的氧气浓度可以用氧气监测器进行确认,其在使氮气流通5分钟后为0.2%以下。

[0133] 该评价用的树脂组合物的外观、扭矩的上升度以及该评价用的树脂组合物的凝胶含量用下述评价基准进行评价。需要说明的是,根据需要进行评价用的树脂组合物的凝胶含量评价,另外,凝胶含量的测定通过后述方法进行。

[0134] (评价基准)

[0135] 外观:通过目视无法观察到固化物时记为良好,通过目视观察到固化物时记为不良。

[0136] 扭矩的上升度:未观察到经时性的扭矩上升时可判断为未产生固化物,记为良好。另一方面,观察到经时性的扭矩上升时可判断为产生了固化物,记为不良。

[0137] 凝胶含量:基于下述测定方法的凝胶含量为50重量%以下时,可判断为未产生固化物,记为良好。另一方面,基于下述测定方法的凝胶含量超过50重量%时,可判断产生了固化物,记为不良。

[0138] (综合评价)

[0139] 通过综合性判断外观、扭矩的上升度以及根据需要的凝胶含量,进行最终的评价。

[0140] 全部为良好时,综合评价记为良好。另一方面,至少一个为不良时,综合评价记为不良。

[0141] [基于连续挤出机的固化性评价试验(连续机评价)]

[0142] 将预先预混炼而得到的热塑性树脂组合物投入到挤出机(装置名称“TP型单螺杆挤出机TP-25”,TPIC Co.,Ltd.制造,螺杆直径: ϕ 20mm,L/D:30,螺杆:根径锥形的锥型全程螺杆(a root-diameter conical taper-type full flighted screw)),以转速50rpm、供给量(挤出量)1kg/hr进行供给(实施挤出)。需要说明的是,二氧化碳以0.2kg/hr的量进行供给。另外,在未设置模具的情况下实施挤出。

[0143] 挤出物的外观、扭矩的上升度以及挤出物的凝胶含量用下述评价基准进行评价。需要说明的是,根据需要进行挤出物的凝胶含量的评价,另外,凝胶含量测定通过后述方法进行。

[0144] (评价基准)

[0145] 外观:通过目视无法观察到固化物时记为良好,通过目视观察到固化物时记为不良。

[0146] 扭矩的上升度:未观察到经时性的扭矩上升时可判断为未产生固化物,记为良好。另一方面,观察到经时性的扭矩上升时可判断为产生了固化物,记为不良。

[0147] 凝胶含量:基于下述测定方法的凝胶含量为50重量%以下时,可判断为未产生固化物,记为良好。另一方面,基于下述测定方法的凝胶含量超过50重量%时,可判断产生了

固化物,记为不良。

[0148] (综合评价)

[0149] 通过综合性判断外观、扭矩的上升度以及根据需要的凝胶含量,进行最终的评价。

[0150] 全部可判断为良好时,综合评价记为良好。另一方面,至少一个可判断为不良时,综合评价记为不良。

[0151] (凝胶含量测定)

[0152] 采取 0.1g(初始重量)试样,用聚四氟乙烯(PTFE)的多孔质膜包裹之后,将该包裹于室温下在 50ml 乙酸乙酯中放置一星期。放置后,取出包裹,在 130℃下干燥 1 小时,称量试样。将此时试样的重量记为“一星期后的重量”。然后,根据下述公式算出凝胶率。

[0153] 凝胶率(重量%) = (一星期后的重量)/(初始重量) × 100

[0154] (实施例 1)

[0155] 连续评价

[0156] 利用加压式捏合机(装置名称“TD 3-10M”,Toshin Co.,Ltd. 制造,混合容量:3L)在 80℃的温度下以 30rpm 的速度将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份混炼约 2 分钟后,投入 100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯)、50 重量份氢氧化镁(商品名称“MGZ-1”,Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)以及 8 重量份酚系防老剂(商品名称“Sumilizer GM”,住友化学株式会社制造),进而,在 80℃下以 30rpm 的速度混炼约 30 分钟,得到热塑性树脂组合物。

[0157] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述基于连续挤出机的固化性评价试验。挤出物的外观良好,另外,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0158] (实施例 2)

[0159] 连续评价

[0160] 向双螺杆挤出机(装置名称“2D30W2”,株式会社东洋精机制造所制造,螺杆直径 ϕ :25mm, L/D:30,组合使用全程螺杆和混合型螺杆)中投入由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份,100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯),3 重量份作为光聚合引发剂的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(商品名称“Irgacure819”,Ciba Japan K.K 制造),1 重量份作为交联剂的六亚甲基二胺(商品名称“diak No.1”,Du Pont K.K. 制造),50 重量份氢氧化镁(商品名称“MGZ-1”,Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制造)以及 8 重量份胺系防老剂(商品名称“Naugard445”,Crompton Corporation 制造),在处理温度 80℃下以转速 200rpm 进行混合。从而得到热塑性树脂组合物。

[0161] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述基于连续挤出机的固化性评价试验。挤出物的外观良好,另外,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0162] (实施例 3)

[0163] 间歇评价

[0164] 利用加压式捏合机(装置名称“TD 3-10M”,Toshin Co.,Ltd. 制造,混合容量:3L)在 80℃的温度下以 40rpm 的速度将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙

烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份混炼约 2 分钟后,投入 100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯)以及 50 重量份氢氧化镁(商品名称“MGZ-1”,Sakai Chemical Industry Co.,Ltd. 制造),进而,在 80℃ 下,以 40rpm 的速度混炼约 20 分钟,得到预成型物。

[0165] 向设有辊型叶片的混炼机(装置名称“Labo Plastomill”,株式会社东洋精机制作所制造,混合容量:60ml)中投入 50g 前述预成型物,进而,以相对于 100 重量份前述热塑性丙烯酸系弹性体达到 8 重量份的量添加酚系抗氧化剂(受阻酚系抗氧化剂)(商品名称“Irganox 245”,Ciba Japan K.K 制造)。然后,在 80℃ 下以 40rpm 的速度混合 5 分钟以使酚系防老剂在预成型物中均匀混合,得到热塑性树脂组合物。

[0166] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物的外观良好,另外,混合开始后,直到 1800 秒为止也未发生扭矩上升,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0167] (实施例 4)

[0168] 连续评价

[0169] 向双螺杆挤出机(装置名称“2D30W2”,株式会社东洋精机制作所制造,螺杆直径 ϕ :25mm,L/D:30,组合使用全程螺杆和混合型螺杆)投入由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份,100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯),4 重量份交联剂(商品名称“CORONATE HX”,日本聚氨酯工业株式会社制造)以及 4 重量份酚系抗氧化剂(受阻酚系抗氧化剂,商品名称“Irganox 245”,Ciba Japan K.K 制造),在处理温度 80℃ 下以转速 200rpm 进行混合。从而得到热塑性树脂组合物。

[0170] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述基于连续挤出机的固化性评价试验。挤出物的外观良好,另外,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0171] (实施例 5)

[0172] 间歇评价

[0173] 向设有辊型叶片的混炼机(装置名称“Labo Plastomill”,株式会社东洋精机制作所制造,混合容量:60ml)中投入实施例 3 中得到的预成型物 50g,进而,以相对于 100 重量份前述热塑性丙烯酸系弹性体达到 8 重量份的量添加胺系防老剂(商品名称“Naugard445”,Crompton Corporation 制造)。然后,在 80℃ 下以 40rpm 的速度混合 5 分钟以使胺系防老剂在预成型物中均匀混合,得到热塑性树脂组合物。

[0174] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物的外观良好,另外,混合开始后,直到 1800 秒为止也未发生扭矩上升,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0175] (实施例 6)

[0176] 连续评价

[0177] 利用加压式捏合机(Toshin Co.,Ltd. 制造,混合容量:3L)在 80℃ 的温度下以 30rpm 的速度将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份混炼约 2 分钟后,投入 100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯),50 重量份氢氧化镁(商品名称

“MGZ-1”, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 制造) 以及 8 重量份胺系防老剂 (商品名称“Naugard445”, Crompton Corporation 制造), 进而, 在 80°C 下以 30rpm 的速度混炼约 40 分钟, 得到热塑性树脂组合物。

[0178] 使用该热塑性树脂组合物, 进行前述基于连续挤出机的固化性评价试验。挤出物的外观良好, 另外, 扭矩的上升度可评价为良好。因此, 综合评价记为良好。

[0179] (实施例 7)

[0180] 间歇评价

[0181] 向设有辊型叶片的混炼机 (装置名称“Labo Plastomill”, 株式会社东洋精机制作所制造, 混合容量: 60ml) 中投入由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份, 100 重量份多官能丙烯酸酯 (商品名称“Aronix M8530”, 东亚合成株式会社制造, 聚酯丙烯酸酯) 以及 8 重量份胺系防老剂 (商品名称“Sumilizer GM”, 住友化学株式会社制造), 在 80°C 下以 40rpm 的速度混炼约 40 分钟, 得到热塑性树脂组合物。

[0182] 使用该热塑性树脂组合物, 进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物的外观良好, 另外, 混合开始后, 直到 1800 秒为止也未发生扭矩上升, 扭矩的上升度可评价为良好。因此, 综合评价记为良好。

[0183] (实施例 8)

[0184] 间歇评价

[0185] 利用加压式捏合机 (Toshin Co., Ltd. 制造, 混合容量: 3L) 在 80°C 的温度下以 30rpm 的速度将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份混炼约 4 分钟后, 投入 100 重量份多官能丙烯酸酯 (商品名称“Aronix M8530”, 东亚合成株式会社制造, 聚酯丙烯酸酯)、50 重量份氢氧化镁 (商品名称“MGZ-1”, Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 制造) 以及 8 重量份胺系防老剂 (商品名称“Naugard445”, Crompton Corporation 制造), 进而, 在 80°C 下以 30rpm 的速度混炼约 40 分钟, 得到混炼物。

[0186] 接着, 向设有辊型叶片的混炼机 (装置名称“Labo Plastomill”, 株式会社东洋精机制作所制造, 混合容量: 60ml) 中投入上述混炼物、相对于上述混炼物的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份为 3 重量份的作为光聚合引发剂的双 (2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦 (商品名称“Irgacure 819”, Ciba Japan K.K 制造) 以及相对于上述混炼物的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份为 1 重量份的作为交联剂的六亚甲基二胺 (商品名称“diak No. 1”, Du Pont K.K. 制造), 在 80°C 下以 40rpm 的速度混合 5 分钟以使光聚合引发剂和交联剂均匀混合, 得到热塑性树脂组合物。

[0187] 使用该热塑性树脂组合物, 进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物的外观良好, 另外, 混合开始后, 直到 1100 秒为止也未发生扭矩上升, 扭矩的上升度可评价为良好。因此, 综合评价记为良好。

[0188] (实施例 9)

[0189] 间歇评价

[0190] 使用 10L 加压捏合机 (装置名称“TD10-20MDX”, Toshin Co., Ltd. 制造) 在 60°C 下将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹

性体 100 重量份,50 重量份氢氧化镁(神岛化学工业社制造),30 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“MK ESTER A-BPE30”,新中村化学工业株式会社制造),45 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“NK ESTER TMPT”,新中村化学工业株式会社制造),2 重量份作为交联剂的六亚甲基二胺(商品名称“diak No.1”,Du Pont K.K. 制造),2 重量份交联助剂(商品名称“NOCCELER DT”,大内新兴化学工业株式会社),8 重量份胺系防老剂(商品名称“Sumilizer GM”,住友化学社制造),10 重量份作为着色剂的炭黑(商品名称“#35”,ASAHI CARBON CO.,LTD. 制造)混合约 20 分钟,得到热塑性树脂组合物。

[0191] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物的外观良好,另外,混合开始后,直到 1800 秒为止也未发生扭矩上升,扭矩的上升度可评价为良好。因此,综合评价记为良好。

[0192] (比较例 1)

[0193] 间歇评价

[0194] 对实施例 3 中制备的预成型物进行前述利用间歇式混合装置的固化性评价试验。评价用的树脂组合物确认有固化,外观可评价为不良,另外,混合开始后,210 秒时扭矩上升至最大,装置停止,因此扭矩的上升度可评价为不良。此外,测定了凝胶含量(凝胶率),其超过 50 重量%,评价用的树脂组合物的凝胶含量可评价为不良。因此,综合评价记为不良。

[0195] (比较例 2)

[0196] 连续评价

[0197] 利用加压式捏合机(Toshin Co.,Ltd. 制造,混合容量:3L)在 80℃ 的温度下以 30rpm 的速度将由 85 重量份丙烯酸丁酯、15 重量份丙烯腈、6 重量份丙烯酸形成的热塑性丙烯酸系弹性体 100 重量份混炼约 2 分钟后,投入 100 重量份多官能丙烯酸酯(商品名称“Aronix M8530”,东亚合成株式会社制造,聚酯丙烯酸酯),进而,在 80℃ 下混炼约 30 分钟,得到热塑性树脂组合物。

[0198] 使用该热塑性树脂组合物,进行前述基于连续挤出机的固化性评价试验。挤出物固化,外观可评价为不良,另外,在供给二氧化碳数分钟后挤出时的扭矩急剧上升,装置由于扭矩超限而停止,因此扭矩的上升度可评价为不良。此外,测定了凝胶含量(凝胶率),其超过 50 重量%,挤出物的凝胶含量可评价为不良。因此,综合评价记为不良。

[0199] (试验评价 2)

[0200] 使用热塑性树脂组合物制备发泡体,对密度、应变复原性进行了测定。

[0201] (实施例 1)

[0202] 发泡性评价

[0203] 向单螺杆挤出机(装置名称“TP 型单螺杆挤出机 TP-25”,TPIC Co.,Ltd. 制造,螺杆直径:φ 20mm, L/D:30,螺杆:根径锥形的锥型全程螺杆)中投入在前述的实施例 1 的连续评价中得到的热塑性树脂组合物,以转速 50rpm、供给量(挤出量)1kg/hr 进行供给(挤出)。需要说明的是,二氧化碳以 0.2kg/hr 的量进行供给。另外,作为模具,设置间隙厚度 0.5mm 的环形模具。

[0204] 介由模具从挤出机向大气中挤出,由此使其发泡,得到热塑性树脂发泡体。

[0205] (实施例 2)

[0206] 发泡性评价

[0207] 向单螺杆挤出机（装置名称“TP 型单螺杆挤出机 TP-25”，TPIC Co., Ltd. 制造，螺杆直径： ϕ 20mm，L/D：30，螺杆：根径锥形的锥型全程螺杆）中投入在前述的实施例 2 的连续评价中得到的热塑性树脂组合物，以转速 50rpm、供给量（挤出量）1kg/hr 进行供给（挤出）。需要说明的是，二氧化碳以 0.2kg/hr 的量进行供给。另外，作为模具，设置间隙厚度 0.5mm 的环形模具。

[0208] 介由模具从挤出机向大气中挤出，由此使其发泡，得到发泡结构体。

[0209] 分别对所得发泡结构体的各面照射紫外线（每个单面的平均照射能量： $750\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上），形成交联结构，进而通过在 170°C 的气氛下放置 3 小时来进行加热处理，形成交联结构，得到发泡体（厚度：2.0mm 左右）。

[0210] （实施例 9）

[0211] 发泡性评价

[0212] 向大型单螺杆挤出机（螺杆：全程螺杆）中投入在前述的实施例 9 的间歇评价中得到的树脂组合物，以转速 30rpm 进行供给（挤出）。需要说明的是，二氧化碳以相对于树脂组合物总量（100 重量%）达到 3~4 重量% 的方式进行供给。介由模具（环形模具）从挤出机向大气中挤出，由此使其发泡，得到发泡结构体。

[0213] 对所得发泡结构体的单面照射电子束（照射剂量：200kGy），进而在 210°C 的氛围下放置 5 分钟来进行加热处理，形成交联结构，得到发泡体（厚度：5.0mm 左右）。

[0214] 上述的实施例 1、实施例 2 以及实施例 9 的发泡性评价中，所注入的二氧化碳是利用超临界 CO_2 制造泵升至 25MPa 后，将气体注入压力减压至 10MPa 左右而成的二氧化碳。另外，注入时的二氧化碳气体的温度设定为 25°C ，单螺杆挤出机的气体注入部的温度设定为 80°C ，因此所注入的二氧化碳立刻变为超临界状态。

[0215] [密度（表观密度）的测定方法]

[0216] 通过使用电子比重计（商品名称“MD-200S”，Alfa Mirage Co., Ltd. 制造）进行比重测定来求出密度。需要说明的是，密度的测定是在发泡体制造后在室温下保存 24 小时之后进行的。

[0217] [应变复原率（ 80°C ，50% 压缩永久变形）的测定方法]

[0218] 将发泡体切断成边长为 25mm 的正方形，作为试验片，准确测定其厚度。将此时的试验片的厚度设为 a。使用具有试验片的一半厚度的厚度 b 的间隔物，压缩试验片以使试验片达到 50% 的厚度（厚度 b），在该状态下在 80°C 下保存 24 小时。24 小时后，在维持压缩状态的情况下恢复至常温，释放压缩状态。在释放 30 分钟后准确测定试验片的厚度。将此时的试验片的厚度设为 c。将所复原的距离相对于所压缩的距离的比率作为应变复原率（ 80°C ，50% 压缩永久变形）。

[0219] 应变复原率（ 80°C ，50% 压缩永久变形）[%] = $(c-b)/(a-b) \times 100$

[0220] 需要说明的是，该应变复原率为“释放 30 分钟后的应变复原率（ 80°C ，50% 压缩永久变形）”。

[0221] 此外，关于实施例 2 和 9，除了准确测量上述释放压缩状态 30 分钟后的试验片的厚度之外，还对释放压缩状态 24 小时后的试验片的厚度进行准确测量。将此时的试验片的厚度设为 d。而且，还根据下述公式求出了释放 24 小时后的应变复原率（ 80°C ，50% 压缩永久变形）。

[0222] 应变复原率 (80°C, 50% 压缩永久变形) [%] = $(d-b)/(a-b) \times 100$

[0223] 需要说明的是, 该应变复原率为“释放 24 小时后的应变复原率 (80°C, 50% 压缩永久变形)”。

[0224] [表 1]

[0225]

	密度 [g/cm ³]	应变复原率 (80°C, 50%压缩永久变形) [%]
实施例 1	0.1	-
实施例 2	0.035	58

[0226] 需要说明的是, 表 1 中, “-”表示未进行测定。

[0227] 实施例 9 的密度为 0.084g/cm³。另外, 释放 30 分钟后的应变复原率 (80°C, 50% 压缩永久变形) 为 85%, 释放 24 小时后的应变复原率 (80°C, 50% 压缩永久变形) 为 94%。

[0228] 另外, 实施例 2 的释放 24 小时后的应变复原率 (80°C, 50% 压缩永久变形) 为 77%。