



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103483616 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201310435498. X

(22) 申请日 2008. 12. 29

(30) 优先权数据

2007-336856 2007. 12. 27 JP

(62) 分案原申请数据

200810189527. 8 2008. 12. 29

(71) 申请人 株式会社 JSP

地址 日本东京都

(72) 发明人 野原德修 筱原充 及川政春

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 熊玉兰 孟慧岚

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006. 01)

C08L 23/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

聚烯烃系树脂发泡粒子

(57) 摘要

本发明涉及使包括芯层和被覆层的复合树脂粒子发泡得到的发泡粒子,其中所述芯层包含聚烯烃系树脂,所述被覆层包含聚烯烃系树脂,并且所述被覆层的聚烯烃系树脂是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的熔点(B)且该熔点(B)与熔点(A)的温度差超过0°C且为80°C以下的结晶性聚烯烃系树脂,或具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的软化点(C)且该软化点(C)与的熔点(A)的温度差超过0°C且为100°C以下的非结晶性聚烯烃系树脂,在上述被覆层中配合高分子型抗静电剂10重量%以上而小于50重量%。

1. 制备具有抗静电性的聚烯烃系树脂发泡粒子的方法,该方法包括:
在高压釜将聚烯烃系树脂粒子分散在水性介质中,
压入发泡剂,对高压釜进行加压,用发泡剂浸渗所述聚烯烃树脂粒子,
在加热下搅拌,以及
将水性介质和高压釜中的内容物一起通过足以使聚烯烃系树脂粒子发泡和膨胀的容器内压力释放到低压区域,

其中,所述聚烯烃系树脂粒子是复合树脂粒子,其包含聚烯烃系树脂芯层和聚烯烃系树脂被覆层,是通过将包含所述芯层和在该芯层的表面通过共挤出用于形成芯层的聚烯烃树脂和用于形成被覆层的聚烯烃树脂而层压的被覆层的线材切断而得到的,

(a) 所述芯层的聚烯烃系树脂为具有熔点 (A) 的结晶性聚烯烃系树脂,

(b) 所述被覆层的聚烯烃系树脂是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的熔点 (B)、并且该熔点 (B) 与熔点 (A) 的温度差 $[(A)-(B)]$ 超过 0°C 且为 80°C 以下的结晶性聚烯烃系树脂,或者是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的软化点 (C)、并且该熔点 (A) 与软化点 (C) 的温度差 $[(A)-(C)]$ 超过 0°C 且为 100°C 以下的非结晶性聚烯烃系树脂,

(c) 基于所述被覆层的总重量,该被覆层中含有 10 重量%以上~小于 50 重量%的高分子型抗静电剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述被覆层的聚烯烃系树脂是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的熔点 (B) 的结晶性聚烯烃系树脂、且该熔点 (A) 与熔点 (B) 的差 $[(A)-(B)]$ 为 $1 \sim 80^{\circ}\text{C}$,或者是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的软化点 (C) 的非结晶性聚烯烃系树脂、且该熔点 (A) 与软化点 (C) 的差 $[(A)-(C)]$ 为 $1 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,被覆层的聚烯烃系树脂是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的熔点 (B) 的结晶性聚烯烃系树脂、且该熔点 (A) 与熔点 (B) 的差 $[(A)-(B)]$ 为 $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$,或者是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 低的软化点 (C) 的非结晶性聚烯烃系树脂、且该熔点 (A) 与软化点 (C) 的差 $[(A)-(C)]$ 为 $5 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述高分子型抗静电剂是聚烯烃-聚醚氧化物嵌段共聚物型或聚醚酯酰胺型。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在所述芯层中基于该芯层的总重量含有高分子型抗静电剂 $0 \sim 3$ 重量%。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在所述芯层中基于该芯层的总重量含有高分子型抗静电剂 $5 \sim 15$ 重量%。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述芯层的结晶性聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述被覆层的非结晶性聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述芯层与被覆层的重量比率为 $99.5 : 0.5 \sim 80 : 20$ 。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述芯层与被覆层的重量比率为 $98 : 2 \sim 80 : 20$ 。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述芯层与被覆层的重量比率为 $96 : 4 \sim 90 : 10$ 。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述被覆层的聚烯烃系树脂是通过茂金属类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其中,通过压缩空气在 30℃、0.2MPa(G) 的条件下加压 24 小时、然后在 23℃的常压下放置 24 小时后的发泡粒子的表观密度 X 与加压前的发泡粒子的表观密度 Y 的比值 X/Y 为 0.8 ~ 1.0。

聚烯烃系树脂发泡粒子

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 12 月 29 日、申请号为 200810189527.8、发明名称为“聚烯烃系树脂发泡粒子”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及提供抗静电性能优异并且无抗静电性能的经时变化,无湿度依赖性、对被包装物无污染性且热成型时粒子相互的熔合性优异、成型体表面良好、机械物性优异的发泡成型体的聚烯烃系树脂发泡粒子,提供可以用作电子产业领域或汽车产业领域中的缓冲材料、绝热材料或包装材料,或可以用于搬运箱等领域的用途中的聚烯烃系树脂发泡粒子和使用该发泡粒子得到的模具内成型体(型内成型体)。

背景技术

[0003] 将聚烯烃系树脂发泡粒子和该发泡粒子模具内成型得到的发泡成型体,被广泛用作 OA 仪器等电子仪器或元件,精密仪器或部件等的捆包或缓冲包装材料。聚烯烃系树脂由于易带电、易导致尘埃的附着或仪器部件的损伤,使用由赋予了抗静电性能的聚烯烃系树脂发泡粒子构成的成型体。

[0004] 作为对聚烯烃系树脂发泡粒子赋予抗静电性能的方法,有在成型体表面上涂布表面活性剂的方法,使混有表面活性剂的聚烯烃系树脂发泡得到发泡粒子、并将该发泡粒子成型的方法等。使在聚烯烃系树脂中混合表面活性剂得到聚烯烃系树脂粒子发泡而成的发泡粒子构成的模具内成型体一直用作具有抗静电性能的合适的材料。但是通过表面活性剂来发挥抗静电性能是基于成型体表面上存在的表面活性剂吸附空气中的水分,在低湿度环境下、特别是冬季有可能难以发挥抗静电效果。此外,还存在由于表面活性剂附着在被包装物上而导致污染的问题、产生性能经时降低等问题。

[0005] 此外,在成型体表面上涂布表面活性剂的方法中,存在表面活性剂易从成型体表面剥落,剥落后得不到抗静电效果的问题。

[0006] 作为解决上述使用表面活性剂时表面活性剂附着在被包装物上以及被包装物的污染问题、剥落问题的方法,例如,日本特开 2000-290421 号公报中公开了含有亲水性聚合物和表面活性剂的聚烯烃系树脂发泡粒子以及将该粒子模具内成型得到的发泡粒子成型体。日本特开 2000-290421 号公报中记载的发明是通过将表面活性剂捕捉到亲水性聚合物的分子之间,从而防止表面活性剂转移到被包装物中的发明。

[0007] 此外已知通过使配合了含有亲水性聚合物的高分子型抗静电剂作为抗静电剂的树脂粒子发泡形成发泡粒子,从而防止向被包装物转移以及抗静电性能的经时降低。

[0008] 此外,日本特开 2002-3634 号公报中说明了通过在聚烯烃系树脂发泡粒子的表面上被覆含有高分子型抗静电剂的粘接性树脂来赋予抗静电性能的技术。

[0009] 此外,日本特公昭 62-34336 号公报或日本特开平 10-77359 号公报中公开了以改善聚烯烃系树脂发泡粒子之间的热熔合性为目的的发泡树脂粒子,该粒子具有由聚烯烃系树脂构成的芯层、和由熔点比芯层的聚烯烃系树脂的熔点低的聚烯烃系树脂构成的被覆

层。

[0010] 日本特开 2000-290421 号公报记载的方法中,虽然防止了表面活性剂向被包装物的转移(转印),但是若在发泡粒子中添加亲水性聚合物,则发泡粒子的热熔合性降低。进一步地,由于亲水性聚合物具有吸水性,在水性介质中在加热、加压下进行发泡剂的浸渗时,树脂粒子吸水,发泡倍率高时,得到的发泡粒子由于粒子内部的水的凝结,粒子内形成减压状态,产生粒子自身收缩的现象。

[0011] 为了通过高分子型抗静电剂发挥高的抗静电性能,有必要在发泡粒子中含有大量的抗静电剂。但是,为了将含有亲水性聚合物的高分子型抗静电剂(“以下有时简称为“高分子型抗静电剂”或“抗静电剂”。)添加到发泡粒子中,从而得到所需的高的抗静电性能而增大该高分子型抗静电剂的添加量时,不仅阻碍发泡粒子的发泡性,而且随着抗静电剂添加量的增加、发泡粒子之间的热熔合性降低。若为了使发泡粒子的热熔合性优异而提高成型时的加热温度,则发泡粒子不耐加热温度而收缩或熔融至发泡粒子内部,对得到的成型体的胞孔结构有大的损害,另一方面,若降低加热温度,则不仅发泡粒子的热熔合性降低,而且成型体的表面状态显著变差,不能得到良好的成型体。特别是在高发泡倍率发泡粒子中,该现象显著。

[0012] 日本特开 2002-3634 号公报中记载的方法是将高分子型抗静电剂混炼在粘接性树脂中,用含有高分子抗静电剂的粘接性树脂被覆发泡粒子表面的方法,生产步骤烦杂。此外,由于使用粘接性树脂,也存在被覆步骤中发泡粒子之间易附着的问题。此外,该发泡粒子在成型机中的填充性有可能不稳定。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供在聚烯烃系树脂发泡粒子中配合高分子型抗静电剂时发现的发泡粒子的收缩得到抑制,发泡粒子之间的熔合性优异且模具内成型性优异的聚烯烃系树脂发泡粒子。

[0014] 进一步地,本发明的目的在于,提供使用上述聚烯烃系树脂发泡粒子进行模具内成型得到的具有抗静电性能、表面状态良好且机械强度优异的聚烯烃系树脂发泡粒子模具内成型体。

[0015] 本发明发现,作为发泡粒子,在下述复合树脂粒子的所述被覆层中,配合高分子型抗静电剂并进行发泡得到的聚烯烃系树脂发泡粒子可以达成上述目的。所述复合树脂粒子包括含有结晶性聚烯烃系树脂的芯层、含有熔点比所述芯层的树脂的熔点低的结晶性聚烯烃系树脂的被覆层、或含有软化点比芯层的树脂的熔点低的非结晶性聚烯烃系树脂的被覆层。

[0016] 即,本发明涉及:

[0017] [1] 聚烯烃系树脂发泡粒子,该聚烯烃系树脂发泡粒子是使复合树脂粒子发泡而成的发泡粒子,所述复合树脂粒子包括含有聚烯烃系树脂的芯层、和含有聚烯烃系树脂的被覆该芯层的被覆层,其中,

[0018] (a) 上述芯层的聚烯烃系树脂为结晶性聚烯烃系树脂,

[0019] (b) 上述被覆层的聚烯烃系树脂为:具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的熔点(B)、并且该熔点(B)与芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)的温度差[(A)-(B)]超过 0°C

且为 80℃以下的结晶性聚烯烃系树脂,或具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的软化点(C)、并且该软化点(C)与芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)的温度差[(A)-(C)]超过 0℃且为 100℃以下的非结晶性聚烯烃系树脂,

[0020] (c) 在上述被覆层中配合 10 重量%以上且小于 50 重量%的高分子型抗静电剂。

[0021] [2] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,是上述芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)与被覆层的聚烯烃系树脂的熔点(B)的温度差[(A)-(B)]为 1~80℃的结晶性聚烯烃系树脂,或芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)与被覆层的聚烯烃系树脂的软化点(C)的温度差[(A)-(C)]为 1~100℃的非结晶性聚烯烃系树脂。

[0022] [3] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,是上述芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)与被覆层的聚烯烃系树脂的熔点(B)的温度差[(A)-(B)]为 5~60℃的结晶性聚烯烃系树脂,或芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)与被覆层的聚烯烃系树脂的软化点(C)的温度差[(A)-(C)]为 5~60℃的非结晶性聚烯烃系树脂。

[0023] [4] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述芯层实质上不含高分子抗静电剂。

[0024] [5] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,在上述芯层中配合 5~15 重量%以下的高分子型抗静电剂。

[0025] [6] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述芯层的结晶性聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。

[0026] [7] 上述 [6] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述被覆层的聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。

[0027] [8] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述芯层与被覆层的重量比率为 99.5 : 0.5 ~ 80 : 20。

[0028] [9] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述芯层与被覆层的重量比率为 98 : 2 ~ 80 : 20。

[0029] [10] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述芯层与被覆层的重量比率为 96 : 4 ~ 90 : 10。

[0030] [11] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,上述被覆层的聚烯烃系树脂是通过茂金属类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂。

[0031] [12] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,发泡粒子的被覆层实质上为实心(ソリッド)树脂层。

[0032] [13] 上述 [1] 中记载的聚烯烃系树脂发泡粒子,其中,用压缩空气在 30℃、0.2MPa(G)的条件下加压 24 小时,然后在 23℃的常压下放置 24 小时后的发泡粒子的表观密度(X)与加压前的发泡粒子的表观密度(Y)的比值(X/Y)为 0.8~1.0。

[0033] 此外,本发明涉及聚烯烃系树脂发泡粒子成型体,该聚烯烃系树脂发泡粒子成型体是将上述 [1]~[13] 中所述的聚烯烃系树脂发泡粒子模具内成型(型内成形)得到的聚烯烃系树脂发泡成型体,其特征在于,表面电阻率小于 $1 \times 10^{14} \Omega$ 。

[0034] 本发明的聚烯烃系树脂发泡粒子由于是使含有芯层和被覆层的复合树脂粒子发泡得到的发泡粒子,构成该芯层的树脂为结晶性聚烯烃系树脂,该被覆层含有熔点比芯层的结晶性聚烯烃系树脂的熔点低的结晶性聚烯烃系树脂或软化点比芯层的结晶性聚烯烃

系树脂的熔点低的非结晶性聚烯烃系树脂,在该被覆层中配合有特定量的高分子型抗静电剂,所以不会出现由于抗静电剂的吸水导致的发泡粒子的收缩或收缩小。进一步地,本发明的聚烯烃系树脂发泡粒子是加热至发泡粒子可以熔合的温度时,可以不损害发泡粒子的芯层的泡孔结构而进行加热成型的热熔合性优异的发泡粒子。

[0035] 本发明的聚烯烃系树脂发泡粒子可以得到抗静电性能优异并且防止或降低抗静电剂向被包装物转移(转印),几乎没有抗静电性能的经时变化和湿度依赖性,加热成型后的成型体的收缩得到充分抑制,表面状态良好,机械强度优异的发泡成型体。

[0036] 本发明的发泡粒子由于为上述多层结构的发泡粒子,若在被覆层中配合规定量的抗静电剂则得到所需的抗静电效果,因此没有必要必须在芯层中配合抗静电剂。高分子型抗静电剂为了得到抗静电效果,通常有必要为比较多的量,但是本发明中,由于通过具有上述结构,即使不在芯层中配合高分子型抗静电剂或配合少量的高分子型抗静电剂,也可以发挥所需的抗静电性能,所以不阻碍发泡粒子的发泡性,没有大幅收缩,可以得到具有所需机械强度的成型体。此外,相对于全部发泡粒子只要配合少量的抗静电剂即可发挥充分的抗静电性能,此外,在制备发泡粒子后,不需要用含有抗静电剂的树脂来被覆该发泡粒子的后续步骤,所以可以以低成本制备具有抗静电性的发泡粒子。

附图说明

[0037] 图1表示发泡粒子在热流束示差扫描量热测定中第1次测定的DSC曲线的一例。

[0038] 图2表示发泡粒子在热流束示差扫描量热测定中第2次测定的DSC曲线的一例。

[0039] 附图中,a表示固有峰(固有ピーク),b表示高温峰, α 表示相当于DSC曲线上的80°C的点, β 表示相当于熔融结束温度的点, γ 表示相当于a和b的谷部的点, σ 表示与线段($\alpha-\beta$)相交的点,T表示熔融结束温度。

具体实施方式

[0040] 本发明的发泡粒子是使复合树脂粒子发泡得到的发泡粒子,其中所述复合树脂粒子包括含有聚烯烃系树脂的芯层、含有与芯层的聚烯烃系树脂不同的其它聚烯烃系树脂的被覆该芯层的被覆层,其中,上述复合树脂粒子的芯层的聚烯烃系树脂为结晶性聚烯烃系树脂,被覆层的聚烯烃系树脂是具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的熔点(B)且该熔点(B)与芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)的温度差 $[(A)-(B)]$ 超过0°C且为80°C以下的结晶性聚烯烃系树脂、或具有比芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)低的软化点(C)且该软化点(C)与芯层的聚烯烃系树脂的熔点(A)的温度差 $[(A)-(C)]$ 超过0°C且为100°C以下的非结晶性聚烯烃系树脂,在被覆层中配合有10重量%以上且小于50重量%的高分子型抗静电剂。

[0041] 本发明的发泡粒子是使含有芯层和被覆层的复合树脂粒子发泡而成的发泡粒子,具有由发泡状态的芯层和实质上非发泡的被覆层构成的复合结构。以下将复合树脂粒子的芯层和被覆层分别称为“芯层(R)”和“被覆层(R)”,将使该复合树脂粒子发泡而成的发泡粒子的芯层和被覆层分别称为“芯层(E)”和“被覆层(E)”。

[0042] 本发明的发泡粒子由于是使由芯层(R)和被覆层(R)构成的复合树脂粒子发泡而成的,发泡粒子中,芯层(R)形成芯层(E),被覆层(R)形成被覆层(E)。因此,构成发泡粒

子的被覆层 (E) 的聚烯烃系树脂与构成上述被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂相同, 构成发泡粒子的芯层 (E) 的聚烯烃系树脂与构成上述芯层 (R) 的聚烯烃系树脂相同。

[0043] 本发明的发泡粒子的被覆层 (E) 优选实质上由实心树脂层构成。若发泡粒子的被覆层 (E) 是实心的, 则可以以高水平维持将该发泡粒子模具内成型得到的发泡成型体的机械强度。这里, “实心的” 不仅包括完全不存在气泡的状态 (也包括制备发泡粒子时暂时形成的气泡被熔融破坏从而使气泡消失的状态), 还包括稍微存在极其微小的气泡的状态。

[0044] 通常, 由于随着树脂中的高分子型抗静电剂的添加量增大热熔合性降低, 因此为了使发泡粒子之间充分熔合, 有必要在更高的温度下加热。本发明的发泡粒子中由于被覆层 (E) 的树脂由熔点或软化点比芯层 (E) 的树脂低的树脂构成, 即使将大量高分子型抗静电剂添加到被覆层 (E) 中, 与不具有被覆层 (E) 的发泡粒子或即使具有被覆层 (E) 实质上芯层 (E) 与被覆层 (E) 之间也无熔点差的发泡粒子相比, 可以在低的温度下使发泡粒子之间熔合, 所以可以使发泡树脂粒子之间熔合, 而对芯层 (E) 的泡孔结构无影响, 并且可以表现出高的抗静电性能。进一步地, 本发明的发泡粒子由于是使被覆层 (R) 中含有抗静电剂的上述复合树脂粒子发泡而成的, 发泡时被覆层被拉伸, 抗静电剂在树脂中适当定向构筑抗静电剂的网络状结构, 与用含有抗静电剂的树脂在后续步骤中简单地被覆发泡粒子表面得到的发泡粒子相比, 抗静电效果高。

[0045] 本发明中, 聚烯烃系树脂指的是符合下述 (a) ~ (e) 中的任意一种的树脂。可以举出,

[0046] (a) 乙烯、丙烯、1-丁烯等 α 烯烃 (以下简称将它们统称为烯烃) 的均聚物。

[0047] (b) 选自 2 种以上烯烃的共聚物

[0048] (c) 由上述 (a) 烯烃成分和苯乙烯等其它单体成分构成、并且其中烯烃成分单元为 30 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 70 重量%以上、进一步优选为 80 重量%以上、最优选为 90 重量%以上的共聚物。

[0049] (d) 选自上述 (a)、(b) 和 (c) 中的 2 种以上的混合物。

[0050] (e) 选自上述 (a)、(b)、(c) 和 (d) 中的 1 种或 2 种以上和与上述 (a)、(b)、(c) 和 (d) 不同的其它热塑性树脂或 / 和其它弹性体的混合树脂组合物, 该组合物中的烯烃系树脂成分为 30 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 70 重量%以上、进一步优选为 80 重量%以上、最优选为 90 重量%以上。

[0051] 本发明中, 聚烯烃系树脂优选为符合下述 (f) ~ (i) 中的任意一种的树脂。

[0052] (f) 丙烯均聚物。

[0053] (g) 由丙烯与其它单体构成、并且丙烯成分为 30 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 70 重量%以上、进一步优选为 80 重量%以上、特别优选为 90 重量%以上的共聚物。

[0054] (h) 选自上述 (f) 和 (g) 中的 2 种以上的混合物。

[0055] (i) 由选自上述 (f)、(g) 和 (h) 中的 1 种或 2 种以上和与上述 (f)、(g) 或 (h) 不同的其它热塑性树脂和 / 或弹性体的混合物构成的树脂组合物, 该混合树脂组合物中的聚丙烯系树脂成分为 30 重量%以上、优选为 50 重量%以上、更优选为 70 重量%以上、进一步优选为 80 重量%以上、特别优选为 90 重量%以上。

[0056] 上述 (a) 具体地说, 例如为聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚丁烯树脂等, (b) 具体地说

例如为乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-1-丁烯共聚物,这些共聚物可以为嵌段共聚物、无规共聚物中的任意一种。

[0057] 上述(e)或(i)中的其它热塑性合成树脂、弹性体,可以举出例如,乙酸乙烯酯树脂、热塑性聚酯树脂、丙烯酸酯树脂、甲基丙烯酸酯树脂、苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-丙烯酸橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶等。

[0058] 构成本发明的芯层(R)的聚烯烃系树脂为结晶性的聚烯烃系树脂。本发明中,结晶性的聚烯烃系树脂指的是,采用JIS K7121(1987)中记载的“进行一定的热处理后,测定熔融温度的情况”(调节试验片的状态时的加热速度和冷却速度都为10℃/分钟。),使用热流束示差扫描量热测定装置(以下称为DSC装置。),在加热速度10℃/分钟下得到DSC曲线,显示DSC曲线中随着聚丙烯系树脂的熔融而产生的吸热峰的温度为聚烯烃系树脂。而且,明确的吸热峰热量的下限为2J/g。另一方面,不出现明确的吸热峰即吸热峰热量小于2J/g的聚烯烃系树脂为非结晶性聚烯烃系树脂。

[0059] 作为构成本发明的芯层(R)的结晶性聚烯烃系树脂,可以举出例如,聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、聚丁烯系树脂等,但是从耐热性和机械物性的平衡优异方面考虑,优选为丙烯均聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-1-丁烯共聚物,这些共聚物可以为嵌段共聚物、无规共聚物中的任意一种。

[0060] 对将本发明中使用的聚丙烯系树脂聚合时使用的聚合催化剂不特别限定,可以使用具有聚合催化剂的性能的有机金属络合物。通常可以使用被称为齐格勒-纳塔类催化剂的以钛、铝、镁等为核元素,一部分或全部用烷基修饰的有机金属络合物,以及被称为茂金属类催化剂或均相催化剂的以锆、钛、钽、钨、钼、铁等过渡金属或硼为核元素,用环戊烷环等修饰的有机金属络合物,或上述有机金属络合物与甲基铝氧烷(メチルアルモキサン)的并用体系等。

[0061] 聚丙烯系树脂中,优选为通过茂金属类聚合催化剂聚合的聚丙烯系树脂(以下称为mPP。)。mPP与通常通过齐格勒-纳塔类催化剂聚合的聚丙烯系树脂(以下称为zPP)相比,比较表现出相同熔点的聚丙烯系树脂之间时,机械强度高,得到的发泡粒子的机械强度优异。从上述方面考虑,茂金属类催化剂中,特别优选为由具有亚甲硅基交联型的莪型(アズレニル型)配体的络合物构成的茂金属类催化剂。

[0062] 作为构成上述芯层(R)的结晶性聚烯烃系树脂,从兼具模具内成型的热加工性和耐热性方面考虑,优选熔点(Tm)为100℃~250℃的结晶性聚烯烃系树脂,更优选熔点为110℃~170℃的结晶性聚烯烃系树脂,特别优选熔点为120℃~160℃的结晶性聚烯烃系树脂。

[0063] 上述熔点(Tm)是采用JIS K7121(1987)中记载的“进行一定的热处理后,测定熔融温度的情况”(调节试验片的状态时的加热速度和冷却速度都为10℃/分钟。),通过DSC装置以10℃/分钟加热速度升温绘制DSC曲线时,作为该DSC曲线上的随着树脂的熔融产生的吸热峰的顶点温度求得。而且,DSC曲线上存在多个吸热峰时,以高温侧的基线为基准,将吸热峰的顶点高度最高的吸热峰的顶点作为熔点。作为测定装置,可以使用テイ・エイ・インストルメント社生产的DSCQ1000等。

[0064] 本发明中,在上述芯层(R)中可以含有催化中和剂、润滑剂、晶核试剂等添加剂。

但是,在不阻碍本发明目的的范围,优选尽可能少量。上述添加剂的添加量虽然根据添加物的种类或使用目的不同而不同,但是相对于上述结晶性树脂 100 重量份,优选为 15 重量份以下,更优选为 10 重量份以下,进一步优选为 5 重量份以下,特别优选为 1 重量份以下。

[0065] 构成本发明的被覆层 (R) 的聚烯烃树脂,使用熔点比构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点低的结晶性聚烯烃系树脂,或实质上显示熔点、具有比构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点低的软化点的非结晶性聚烯烃系树脂。该构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂可以使用与构成芯层 (R) 的树脂同种类的树脂。

[0066] 在构成被覆层 (R) 的聚烯烃树脂中,显示熔点的结晶性聚烯烃树脂可以举出例如,上述聚丙烯系树脂,低压法高密度聚乙烯,高压法低密度聚乙烯树脂,直链状低密度聚乙烯树脂,超低密度聚乙烯树脂,以及由乙酸乙烯酯、不饱和羧酸酯、不饱和羧酸、乙烯基醇等单体与乙烯得到的聚乙烯共聚物等。此外,非结晶性聚烯烃树脂可以举出例如,乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、乙烯-丙烯酸橡胶、氯化聚乙烯橡胶、氯代磺化聚乙烯橡胶等聚乙烯类橡胶,聚烯烃弹性体,非结晶性聚丙烯树脂等。

[0067] 构成被覆层 (R) 的聚烯烃树脂,在上述聚烯烃树脂中优选是结晶性聚烯烃系树脂的聚丙烯系树脂、高压法低密度聚乙烯树脂、直链状低密度聚乙烯树脂。这些树脂中,更优选为使用茂金属类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂。使用茂金属类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂由于与使用齐格勒-纳塔类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂相比,低分子量成分的含量少或与其它聚烯烃系树脂的熔合性更优异,因此将使用茂金属类聚合催化剂聚合的聚烯烃系树脂用于构成被覆层 (R) 的树脂中时,发泡粒子之间的熔合性更优异,此外,芯层 (R) 与被覆层 (R) 的粘接性也更优异,所以由该发泡粒子得到的成型体的机械物性也更优异。

[0068] 构成芯层 (R) 的树脂为聚丙烯系树脂时,若构成被覆层 (R) 的树脂为聚丙烯系树脂,则芯层 (R) 与被覆层 (R) 的粘接性优异,生产性优异,并且将发泡粒子模具内成型得到的发泡粒子成型体的强度优异,所以优选,若为 mPP 则上述作用效果提高,同时发泡粒子之间的热熔合性更优异,所以更优选。

[0069] 构成本发明的被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点,在通过与上述芯层 (R) 同样的熔点测定法显示明确的吸热峰的结晶性树脂的情况下,必须比构成上述芯层 (R) 的结晶性热塑性树脂的熔点低,在上述熔点测定方法中不显示明确的吸热峰(熔点)的非结晶性树脂的情况下,其软化点必须比构成上述芯层 (R) 的树脂的熔点低。

[0070] 但是,若构成被覆层 (R) 的树脂的熔点或软化点比构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点低太多,则导致在发泡时发泡粒子之间熔合,有可能产生发泡粒子的粘连。此外,将发泡粒子热成型得到的成型体的耐热性有可能变差。此外,虽然构成被覆层 (R) 的树脂的熔点或软化点低,但在构成芯层 (R) 的树脂与构成被覆层 (R) 的树脂的熔点之间无差别时,不能达到本发明的目的,即不损害发泡粒子的泡孔结构而改善熔合性。

[0071] 从该上述观点考虑,在构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂为结晶性聚烯烃系树脂时,使用构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 与构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点 (B) 的温度差 $[A-(B)]$ 超过 0°C 且为 80°C 以下的结晶性聚烯烃系树脂,优选上述差为 $1\sim 80^{\circ}\text{C}$,更优选为 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $15\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

[0072] 另一方面,在构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂为非结晶性聚烯烃系树脂时,使用

构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点 (A) 与构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂的软化点 (C) 的温度差 [(A)-(C)] 超过 0℃ 且为 100℃ 以下的非结晶性聚烯烃系树脂, 优选上述差为 1 ~ 100℃, 更优选为 5 ~ 60℃, 进一步优选为 10 ~ 50℃, 特别优选为 15 ~ 45℃。而且, 构成被覆层 (R) 的结晶性聚烯烃系树脂的熔点和非结晶性聚烯烃系树脂的软化点, 从操作性和得到的发泡成型体的耐热性方面考虑, 优选与构成芯层 (R) 的结晶性聚烯烃系树脂的熔点的关系满足上述范围的同时, 为 40℃ 以上, 更优选为 60℃ 以上, 进一步优选为 80℃ 以上, 特别优选为 90℃ 以上。

[0073] 本发明中, 软化点指的是基于 JIS K7206(1999 年) 用 A50 法测定的维卡软化温度。作为测定试验片, 通过对非晶性聚烯烃系树脂在 230℃ 下加压至 5MPa, 不混入气泡来制造长 20mm× 宽 20mm× 厚 3mm 的试验片, 该试验片不经退火处理而用于测定中。作为测定装置, 可以使用株式会社上岛制作所制“HDT/VSPT 试验装置 MODEL TM-4123”等。

[0074] 在被覆层 (R) 中, 根据需要, 可以在不阻碍本发明目的的范围内添加催化中和剂、抗氧化剂等添加剂。上述添加剂虽然依赖于其种类, 但是相对于聚烯烃树脂 100 重量份, 优选为 15 重量份以下, 更优选为 10 重量份以下, 进一步优选为 5 重量份以下, 特别优选为 1 重量份以下。

[0075] 本发明中, 高分子型抗静电剂配合在被覆层 (R) 中, 其配合量相对于被覆层 (R) 的总重量为 10 重量% 以上且小于 50 重量%。高分子型抗静电剂的配合量小于 10 重量% 时, 得不到所需的抗静电功能, 另一方面若配合量为 50 重量% 以上则发泡粒子的熔合性降低或发泡成型体的表面状态变差等, 得不到良好的发泡成型体。此外, 即使配合量为 50 重量% 以上抗静电性能也几乎不变化, 得不到与配合量相匹配的效果, 性价比变差。从上述方面考虑, 被覆层 (R) 中的抗静电剂的配合量的下限优选为 12 重量%, 更优选为 15 重量%。另一方面, 上限优选为 40 重量%, 更优选为 30 重量%。

[0076] 本发明中, 高分子型抗静电剂如上所述配合在被覆层 (R) 中, 但从重视抗静电性方面考虑, 在不阻碍发泡的范围内且在发泡粒子不产生大幅收缩的范围内, 通过在芯层 (R) 中配合高分子型抗静电剂, 得到的发泡成型体可以表现出更优异的抗静电性能。此外, 即使发泡粒子中有粒子截面上不存在被覆层的一部分时、或具有切断成型体的切断表面时, 由于芯层 (E) 中存在抗静电剂, 成型体表面整个形成含有抗静电剂的相, 得到优异的抗静电效果。

[0077] 此外, 若在芯层 (R) 中配合少量的抗静电剂, 则由于可以减少配合在被覆层 (R) 中的抗静电剂的配合量而不会使抗静电性能降低, 发泡粒子之间的热熔合性更优异。此时, 芯层 (R) 中的抗静电剂的配合量必须在不阻碍发泡的范围内。芯层 (R) 中的抗静电剂的配合量的上限, 相对于芯层 (R) 的总重量, 为 15 重量% 以下, 优选为 12 重量% 以下, 更优选为 8 重量% 以下。

[0078] 另一方面, 从得到高的抗静电性能方面考虑, 抗静电剂的配合量的下限优选为 5 重量% 以上, 更优选为 7 重量% 以上。此外, 在芯层 (R) 中配合抗静电剂时, 从抗静电性能性价比方面考虑, 优选使芯层 (R) 中的抗静电剂的配合量比被覆层 (R) 的抗静电剂的配合量少来调整抗静电性能。

[0079] 在芯层 (R) 中配合抗静电剂时, 由于发泡粒子的机械强度容易降低, 作为构成芯层 (R) 的聚烯烃系树脂, 优选使用 mPP, 特别优选为使用茂金属类催化剂中的由具有亚甲硅

基交联型的堇型配体的络合物构成的茂金属类催化剂聚合的 mPP。

[0080] 另一方面,从成型体的机械强度方面考虑,优选芯层 (R) 实质上不含有抗静电剂。通常由于将抗静电剂配合在发泡粒子中,抗静电剂本身的机械强度低,或由于不同原料的混合易导致基材本身的机械强度降低,此外易产生发泡性的降低,所以发泡粒子的机械强度降低,但是若芯层 (R) 中不含有抗静电剂,则形成发泡粒子时,形成具有与不含有抗静电剂的常规发泡粒子同等的机械性物性的发泡粒子。芯层 (R) 中不含有抗静电剂时,为了得到所需的抗静电性能,被覆层 (R) 中的抗静电剂的配合量的下限优选为 20 重量%,更优选为 25 重量%,进一步优选为 28 重量%。

[0081] 另外,“实质上不含有”指的是抗静电剂的配合量是得到具有与不含有抗静电剂的发泡粒子同等的发泡性、机械性物性的发泡粒子,不表现出抗静电性能的配合量,通常为 3 重量%以下(包括 0)。

[0082] 本发明中使用的高分子型抗静电剂,是表面电阻率小于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 的树脂。具体地说,优选为含有选自钾、铷、铯中的碱金属作为金属离子的离聚物树脂,或以聚醚酯酰胺或聚醚等亲水性树脂为主要成分的树脂。此外,为了得到提高与构成发泡粒子的聚烯烃系树脂的相容性,赋予优异的抗静电效果,并且抑制由于添加抗静电剂所导致的物性降低的效果,高分子型抗静电剂进一步优选使用将聚烯烃系树脂嵌段共聚得到的树脂。

[0083] 作为特别优选的高分子型抗静电剂,可以举出日本特开平 3-103466 号公报、日本特开 2001-278985 号公报中记载的组合物。

[0084] 日本特开平 3-103466 号公报记载的组合物含有:(I) 热塑性树脂、(II) 聚环氧乙烷或含有 50 重量%以上的聚环氧乙烷嵌段成分的嵌段共聚物以及 (III) 与上述 (II) 中的聚环氧乙烷成分固溶的金属盐。此外,日本特开 2001-278985 号公报记载的组合物是具有聚烯烃 (a) 的嵌段和体积电阻率为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的亲水性树脂 (b) 的嵌段反复交替键合而成的结构的数均分子量 (M_n) 为 2000 ~ 60000 的嵌段共聚物,具有上述 (a) 嵌段和 (b) 嵌段通过选自酯键、酰胺键、醚键、尿烷键、酰亚胺键中的至少 1 种键反复交替键合而成的结构。

[0085] 本发明中使用的高分子型抗静电剂的数均分子量,优选为 2000 以上,更优选为 2000 ~ 100000,进一步优选为 5000 ~ 60000,特别优选为 8000 ~ 40000。而且,该高分子型抗静电剂的数均分子量的上限约为 500000。通过使高分子型抗静电剂的数均分子量在上述范围内,抗静电性能不被湿度等环境所左右而稳定地表现出来,并且未发现抗静电剂向被包装物转移。

[0086] 上述数均分子量使用高温凝胶渗透色谱来求得。例如,高分子型抗静电剂以聚醚酯酰胺或聚醚为主要成分时,数均分子量是以邻二氯苯为溶剂,样品浓度为 3mg/ml,以聚苯乙烯为基准物质,在柱温 135℃的条件下测定的值。而且,上述溶剂的种类、柱温根据高分子型抗静电剂的种类适当改变。

[0087] 从抗静电性能的表现性方面考虑优选高分子型抗静电剂的熔点优选为 70 ~ 270℃、更优选为 80 ~ 230℃、进一步优选为 80 ~ 200℃、特别优选为 90 ~ 180℃。此外,从混炼时在聚烯烃系树脂中的分散性或成型时的熔合性方面考虑,优选构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂的熔点与高分子型抗静电剂的熔点的差、或构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂不具有熔点时构成被覆层 (R) 的聚烯烃系树脂的软化点与高分子型抗静电剂的熔点的差优

选为 150℃ 以下,特别优选为 100℃ 以下。

[0088] 高分子型抗静电剂的熔点可以根据 JIS K7121(1987) 记载的方法测定。即,按照 JIS K7121(1987) 中的试验片的状态调节 (2) 的条件 (但是冷却速度为 10℃ / 分钟) 进行前处理,以 10℃ / 分钟升温,由此得到 DSC 曲线。以如此得到的 DSC 曲线的熔融峰顶点的温度为熔点。另外,出现 2 个以上熔融峰时,取主熔融峰 (面积最大的峰) 的顶点的温度。而且,另外存在峰面积为最大面积峰的峰面积的 80% 以上的峰时,取该峰的顶点温度与面积最大的峰的顶点温度的算术平均值作为熔点。

[0089] 上述高分子抗静电剂可以分别单独使用,也可以组合使用。而且,上述高分子型抗静电剂例如以三井・デュポンポリケミカル株式会社制“SD100”,三洋化成工业株式会社制“ペレスタット 300”、“ペレスタット 230”、“ペレスタット 3170”等商品名市售,因此可以容易地获得。

[0090] 本发明中的包括芯层 (R) 和被覆层 (R) 的复合树脂粒子,例如可以使用日本特公昭 41-16125 号公报、日本特公昭 43-23858 号公报、日本特公昭 44-29522 号公报、日本特开昭 60-185816 号公报等中记载的共挤出模头来制造。通常将芯层用挤出机和被覆层用挤出机 2 台挤出机与共挤出模头连接,用芯层用挤出机将所需的树脂成分和根据需要使用的高分子型抗静电剂、添加剂熔融混炼,用另外的被覆层用挤出机将所需的树脂和高分子型抗静电剂、根据需要使用的添加剂熔融混炼,将各熔融混炼物在上述模具内合流,形成由圆柱状的非发泡状态的芯层 (R) 和被覆该芯层 (R) 的侧表面的非发泡状态的被覆层 (R) 构成的鞘芯型复合体,从附设在挤出机顶端的喷头的小孔将该复合体以线状挤出,用切粒机切断使粒子的重量达到规定重量,由此得到复合树脂粒子。以下有时将该复合结构称为“鞘芯”结构。

[0091] 复合树脂粒子的芯层 (R) 和被覆层 (R) 的重量比 (重量%) 优选为 99.5 : 0.5 ~ 98 : 20,更优选为 98 : 2 ~ 80 : 20,进一步优选为 96 : 4 ~ 90 : 10。

[0092] 若被覆层 (R) 的重量比率过小,则被覆层 (E) 的厚度过薄,因此得不到熔合性改善效果,从而导致发泡粒子之间的熔合容易不充分,此外,抗静电效果有可能不充分。另一方面,被覆层 (R) 的重量比率过大时,由于被覆层 (R) 使用熔点或软化点比芯层的熔点低的树脂,因此发泡粒子的被覆层 (E) 本身的机械性物性易降低,进一步地,由于被覆层 (R) 易发泡,若增大被覆层 (R) 相对于发泡粒子整体的比率,则成型体的机械性物性易降低。即,发泡粒子的芯层 (R) 和被覆层 (R) 的重量比在上述范围内时,抗静电性优异,同时熔合性也优异,并且将发泡粒子模具内成型得到的成型体在发泡粒子的熔合界面附近不存在气泡,发泡粒子之间的熔合强度特别强,得到机械强度优异的成型体。

[0093] 上述复合树脂粒子的被覆层 (R),从在使复合树脂粒子发泡时被覆层 (E) 不易产生气泡方面考虑优选其厚度薄,但是若太薄则不仅发泡粒子之间的熔合性改善效果减小,而且本身难以进行芯层 (R) 的被覆。此外,若被覆层 (R) 的厚度过厚,则使复合树脂粒子发泡时,被覆层 (E) 易产生气泡,发泡成型体的机械强度有可能降低。因此,发泡粒子的被覆层 (E) 的厚度优选为 0.1 ~ 200 μm,进一步优选为 0.5 ~ 50 μm。有必要调整复合树脂粒子阶段的被覆层 (R) 的厚度以使发泡粒子的被覆层 (E) 的厚度在上述范围内。虽然复合树脂粒子阶段的被覆层 (R) 的厚度根据复合树脂粒子的尺寸、发泡倍率等不同而不同,但是优选为 5 ~ 500 μm,进一步优选为 10 ~ 100 μm。

[0094] 本发明的发泡粒子可以如下得到：将上述由芯层(R)和被覆层(R)构成的复合树脂粒子分散在可以加压的密闭容器(例如高压釜)中的水性介质(通常为水)中,添加分散剂,压入所需量的发泡剂进行加压,在加热下搅拌所需时间,使发泡剂浸渗到复合树脂粒子中后,将内容物与水性介质一起通过容器内压力释放到低压区域,使其发泡,由此得到本发明的发泡粒子。该释放时优选对容器内施加背压力来释放。

[0095] 此外,特别是要得到高发泡倍率的气泡粒子时,将通过上述方法得到的发泡粒子经过通常进行的大气压下的固化步骤(養生工程),填充到可以加压的密闭容器中,利用空气等加压气体进行加压处理提高发泡粒子内的压力,进行上述操作后,将该发泡粒子从容器内取出,使用蒸气或热风等加热介质进行加热,由此可以得到高发泡倍率的粒子(以下将该步骤称为二阶段发泡。)

[0096] 本发明中,对发泡剂不特别限定,例如可以单独或混合2种以上使用丁烷、戊烷、己烷等烃类,三氯氟甲烷、二氯氟甲烷、四氯二氟乙烷、二氯甲烷等卤代烃,二氧化碳、氮气、空气等无机气体,水。这些发泡剂中,优选使用以二氧化碳、氮气、空气等无机物理发泡剂为主要成分的物理发泡剂,更优选使用二氧化碳。而且,本发明中,以无机物理发泡剂为主要成分指的是在全部物理发泡剂100摩尔%中,无机物理发泡剂的含量为50摩尔%以上,优选为70摩尔%以上,更优选为90摩尔%以上。使用有机物理发泡剂时,从与聚烯烃系树脂的相容性、发泡性方面考虑,有机物理发泡剂优选为正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷。

[0097] 上述物理发泡剂的添加量根据发泡剂的种类、抗静电剂的配合量、目的发泡粒子的表观密度等适当调整,不一概限定,例如使用二氧化碳作为物理发泡剂时,相对于聚烯烃系树脂100重量份,为0.1~30重量份,优选为0.5~15重量份,更优选为1~10重量份。

[0098] 作为上述分散剂,可以举出氧化铝、磷酸钙、焦磷酸镁、氧化锌、高岭土、云母等难溶于水的无机物质,聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、甲基纤维素等水溶性高分子类保护胶体剂。此外,可以使用十二烷基苯磺酸钠、烷磺酸钠等阴离子表面活性剂等。

[0099] 通过上述得到的发泡粒子,具有发泡状态的芯层(E)和在其表面上形成被覆层(E)的复合结构,其中所述发泡状态的芯层(E)具有微细的气泡直径。该发泡粒子优选表观密度为 $10 \sim 180 \text{kg/m}^3$ 且平均气泡直径为 $50 \sim 900 \mu\text{m}$,进一步优选平均气泡直径为 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 。该发泡粒子在一定条件下(压缩空气中,容器内压力为 0.2MPa (G) 、 30°C 下加压24小时)加压,在 23°C 的常压下放置24小时后的发泡粒子的表观密度与加压前的发泡粒子的表观密度的比率(加压后的表观密度/加压前的表观密度)为 $0.8 \sim 1.0$,发泡之后立即产生的收缩小,容易进行发泡粒子的密度管理,搬运时产生架拱(ブリッジ)的可能性小。该发泡粒子在二阶段发泡步骤或加压成型中必需的内压赋予步骤所需要的时间缩短。此外具有随着收缩历程导致的机械性物性降低少等特性。

[0100] 上述发泡粒子的表观密度如下测定。在加入有水的量筒内,使用金属丝网等将重量 $W(\text{g})$ 的发泡粒子群沉淀,由水位的上升量求得发泡粒子组的体积 $V(\text{L})$,将通过用发泡粒子群的重量除以发泡粒子群的体积(W/V)求得的值单位换算为 $[\text{kg/m}^3]$ 来求得。

[0101] 本发明的发泡粒子优选在通过热流束示差扫描量热测定(以下也称为“DSC测定”)得到的DSC曲线中,在构成芯层(R)的结晶性聚烯烃系树脂固有的吸热曲线峰(固有峰)的顶点的更高温侧,存在1个以上吸热曲线峰(高温峰)的顶点。上述发泡粒子的独立气泡率高,适于加热成型。

[0102] 必需的高温峰热量由于根据构成发泡粒子的树脂的种类不同而大不相同,即使改变芯层(R)与被覆层(R)的比率或添加剂的量也不同,因此不能一概而定,但是优选为50J/g以下。

[0103] 发泡粒子的高温峰热量,是在将发泡粒子1~3mg通过DSC装置从室温(10~40℃)以10℃/分钟升温至220℃时得到的图1所示的第1次DSC曲线中,在所看到的比出现构成发泡粒子的树脂的固有吸热曲线峰(固有峰)a的温度更高温一侧出现的吸热曲线峰(高温峰)b的热量,相当于该高温峰b的面积,具体地说,可以如下求得。而且,图1是以聚丙烯系树脂为基材树脂时的发泡粒子的一例。

[0104] 首先,绘制连接DSC曲线上的相当于80℃的点 α 和相当于发泡粒子的熔融结束温度T的DSC曲线上的点 β 的直线($\alpha-\beta$)。接着由相当于上述固有峰a和高温峰b之间的谷部的DSC曲线上的点 γ 绘制与图的纵轴平行的直线,使该直线与上述直线($\alpha-\beta$)相交的点为 σ 。高温峰b的面积为DSC曲线的高温峰b部分的曲线、线段($\sigma-\beta$)、线段($\gamma-\sigma$)所围成的部分(图1中,画斜线的部分)的面积,这相当于高温峰的热量。而且,上述熔融结束温度T指的是高温峰b的高温侧中的DSC曲线与高温侧基线的交点。

[0105] 此外,高温峰的热量与固有峰的热量的总和(全部发泡粒子的熔化热)相当于由上述直线($\alpha-\beta$)与DSC曲线所围成的部分的面积。

[0106] 而且,该高温峰b在如上所测定的第1次DSC曲线中可以看到,但是在得到第1次DSC曲线后,从220℃以10℃/分钟暂时降温至40℃附近(40~50℃),再次以10℃/分钟升温至220℃时得到的第2次DSC曲线中看不到,仅看到图2所示的构成发泡粒子的树脂的固有峰a。

[0107] 第1次DSC曲线中出现3个以上吸热峰时,可以举出例如,发泡粒子的基材树脂为2种以上的聚烯烃系树脂的混合物,作为具体的例子,使被覆层为聚乙烯系树脂、芯层为聚丙烯系树脂的复合结构的树脂粒子发泡而成的发泡粒子的情况。即使在这样的情况下,在第2次DSC曲线中也未发现高温峰。利用此点将第1次DSC曲线与第2次DSC曲线进行对比,可以识别高温峰为哪个峰。

[0108] 作为测定装置,可以使用テイー・エイ・インストルメント社制DSCQ1000等。

[0109] 使用本发明的发泡粒子制造发泡成型体的方法,可以通过本身公知的模具内成型方法来制造。

[0110] 例如,基于下述加压成型法的方法(例如日本特公昭46-38359号公报)。该加压成型法中,使用将现有的发泡粒子模具内成型的一对成型模具,在大气压下或减压下将发泡粒子填充到成型模具模腔内,合模进行压缩使得成型模具模腔体积减少5~70%,接着向模具内供给蒸气等热介质进行加热,使发泡粒子加热熔合。此外,通过下述加压成型法(例如日本特公昭51-22951号公报)等进行成型。该加压成型法中,对发泡粒子通过加压气体预先进行加压处理,提高发泡粒子内的压力,提高发泡粒子的二次发泡性,维持二次发泡性的同时在大气压下或减压下将发泡粒子填充到成型模具模腔内,合模然后向模具内供给蒸气等热介质进行加热,使发泡粒子加热熔合。

[0111] 此外,也可以通过在利用压缩气体加压至大气压以上的模腔内填充加压至该压力以上的发泡粒子,然后向模腔内供给蒸气等热介质并进行加热,使发泡粒子加热熔合的压缩填充成型法(日本特公平4-46217号公报)来进行成型。此外还可以通过将特殊条件

下得到的二次发泡力高的发泡粒子填充到大气压下或减压下的一对成型模具的模腔内，然后供给蒸气等热介质进行加热，使发泡粒子加热熔合的常压填充成型法（日本特公平 6-49795 号公报）或上述方法组合而成的方法（日本特公平 6-22919 号公报）等来进行成型。

[0112] 将本发明的发泡粒子模具内成型得到的发泡成型体的熔合率（融着率），优选为 75% 以上，更优选为 80% 以上，进一步优选为 85% 以上，特别优选为 90% 以上。熔合率高的发泡成型体的机械强度、特别是弯曲强度优异。

[0113] 另外，本发明中，熔合率指的是基于发泡成型体断裂时的断裂面发泡粒子的个数的材料破坏率，未熔合的部分中材料未破坏而在发泡粒子的界面上剥离。

[0114] 通过本发明的发泡粒子模具内成型方法得到的发泡成型体为熔合性优异，并且机械物性、特别是压缩强度优异的发泡成型体，表现出发泡成型体的表面电阻率小于 $1 \times 10^{14} \Omega$ 的优异抗静电性。

[0115] 本发明的发泡成型体的表观密度优选为 $10 \sim 180 \text{kg/m}^3$ 。若表观密度在上述范围内则形成轻量性和机械物性的平衡优异的发泡成型体。上述表观密度通过将发泡粒子成型体的重量除以由发泡粒子成型体的外形尺寸求得的体积得到的值单位换算为 $[\text{kg/m}^3]$ 来求得。

[0116] 本发明中的表面电阻率为根据 JIS K 6271 (2001 年) 测定的值。具体地说，准备由发泡成型体的中央部切出的试验片（长 100mm × 宽 100mm × 厚度：成型体的厚度）3 片，将该试验片在 23℃、湿度 50% 的氛围气下放置 24 小时后，在 23℃、湿度 50% 的氛围气下对各试验片施加电压 500V 并测定 30 秒后的电流值，算出表面电阻率。将对于各试验片得到的表面电阻率算术平均，由此求得表面电阻率。测定装置可以使用三菱化学社制“ハイレスク MCP-HT450”等。

[0117] 实施例

[0118] 下述表 1 中示出实施例、比较例中使用的结晶性聚烯烃。

[0119]

表 1

简称	催化剂种类	基材树脂的种类	共聚单体种类	共聚单体重量%	MFR* g/10 分钟	熔点 (°C)
树脂 1	茂金属类	丙烯-乙烯无规共聚物	乙烯	0.5	9.0	142
树脂 2	齐格勒-纳塔类	丙烯-乙烯无规共聚物	乙烯	2.7	7.0	142
树脂 3	齐格勒-纳塔类	丙烯-乙烯无规共聚物	乙烯	1.0	8.0	155
树脂 4	齐格勒-纳塔类	丙烯均聚物	-	-	5.0	162
树脂 A	茂金属类	丙烯-乙烯无规共聚物	乙烯	2.8	7.0	125
树脂 B	齐格勒-纳塔类	丙烯-乙烯无规共聚物	乙烯	1.6	7.0	135
树脂 C	茂金属类	直链状低密度聚乙烯	-	-	2.0	100

*MFR 指的是通过 JIS K 7210(1999)的试验方法 A 法测定的熔体质量流速。

树脂 1~3、树脂 A 和树脂 B 的 MFR 是在试验温度 230°C、负荷 2.16kg 的条件下测定的值。

树脂 C 的 MFR 是在试验温度 190°C、负荷 2.16kg 的条件下测定的值。

[0120] 本实施例中使用的用于形成被覆层的聚丙烯树脂“非晶 PP、软化点 64°C”为 Dow Plastics 公司生产的非结晶性聚丙烯系树脂、等级名称(グレード名)“VERSIFY 3200”。

[0121] 本实施例中使用的高分子型抗静电剂“PEO”表示三洋化成株式会社制、商品名“ペレスタット 230”(聚烯烃-聚环氧乙烷嵌段共聚物型)、“PEEA”表示三洋化成株式会社制、商品名“ペレスタット 3170”(聚醚酯酰胺型)。

[0122] [包括芯层和被覆层的复合树脂粒子的制备例]

[0123] 使用在内径为 50mm 的芯层用挤出机和内径为 30mm 的被覆层用挤出机的出口侧附设有多个线材形成用模具的挤出机。分别以表 2 ~ 4 所示的比率将表 2 ~ 4 所示的构成芯层的聚烯烃系树脂和构成被覆层的聚烯烃系树脂分别供给到芯层用挤出机和被覆层用挤出机中,进行熔融混炼,将熔融混炼物导入到上述多个线材形成用模具中,在模具内合流并从安装在挤出机顶端的喷嘴的小孔,以形成 2 层(鞘芯结构)的线材形式挤出,将挤出的线材用水冷却,用切粒机切断以使重量为大致 1mg,进行干燥得到复合树脂粒子。而且,通过母炼胶向芯层的聚烯烃系树脂中供给作为气泡调整剂的硼酸锌使其含量达到 500 重量 ppm。将以表 2 ~ 4 所示的种类的抗静电剂定量配合在被覆层的聚烯烃系树脂中使其达到表 2 ~ 4 所示的量,此外在芯层中添加抗静电剂时将表 2 ~ 4 所示的种类、量的抗静电剂配合在芯层的聚烯烃系树脂中,分别供给到挤出机中。

[0124] [复合发泡粒子的制备例]

[0125] 将上述得到的复合树脂粒子 1kg 与分散介质水 3L 一起加入到 5L 的密闭容器中,在分散介质中,相对于复合树脂粒子 100 重量份,分别添加作为分散剂的高岭土 0.3 重量份、表面活性剂(烷基苯磺酸钠)0.004 重量份、和硫酸铝 0.01 重量份,往密闭容器内压入作为发泡剂的表 2 所示的发泡剂以达到表 2 ~ 4 所示的容器内压力,在搅拌下加热升温至发泡温度并在该温度下保持 15 分钟,调整高温峰热量后,将容器内容物在大气压下与水一起释放得到发泡粒子。

[0126] 另外,实施例 18 的高发泡倍率(低密度发泡粒子)的发泡粒子采用二阶段发泡法制备。即,首先得到表观密度为 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 的发泡粒子后,经过通常进行的大气压下的固化步骤,将该发泡粒子填充到另外的密闭容器中,加压步骤后用蒸气加热,制备表观密度为 $18\text{kg}/\text{m}^3$ 的复合发泡粒子。

[0127] [发泡成型体的制造例]

[0128] 将上述得到的复合发泡粒子填充到长 250mm × 宽 200mm × 厚 50mm 的平板成型模具中,通过蒸气加热进行模具内成型,得到板状发泡成型体。加热方法为:在两面的模具的排泄阀开放的状态下供给蒸气 5 秒进行预加热(排气步骤)后,在比该加热压力低 0.04MPa(G) 的压力下对一方进行加热,进一步在比该加热压力低 0.02MPa(G) 的压力下从反方向对另一方进行加热,然后在表 2 ~ 表 4 所示的成型加热蒸气压力(成型压力)下进行加热。而且,成型压力为成型体不大幅收缩而表现出最大熔合率的压力。若使压力比该成型压力高,则由于成型体大幅收缩或熔合率降低,得不到优异的成型体。加热结束后,释放压力,用水冷却至通过成型体的发泡力形成的表面压力为 0.04MPa(G) 后,开放模具将成型体从模具取出。将得到的成型体在 80℃ 的烘箱中固化 12 小时,得到聚丙烯系树脂发泡成型体。得到的成型体的物性如表 2 ~ 4 所示。

[0129] 发泡粒子和发泡成型体的物性评价方法如下进行。

[0130] [抗静电性]

[0131] 成型体的抗静电性通过测定表面电阻率来评价。表面电阻率通过根据 JIS K

6271(2001年)的上述方法,将成型体在23℃、50%RH条件下固化1天后测定。表中的“表皮面(スキン面)”的表面电阻率是从发泡成型体的中央部附近切出长100mm×宽100mm×厚度的长方体状制造测定试验片,使用该测定用试验片测定表皮面得到的值,其中所述厚度直接是成型体的厚度。此外,“切面(カット面)”的表面电阻率是首先切出长100mm×宽100mm×厚度的长方体状的试验片,从一个表皮面在厚度方向上除去10mm表皮面制造测定试验片,对该测定试验片中除去表皮面得到的面进行测定得到的值,其中所述厚度直接是成型体的厚度。测定装置使用三菱化学社制“ハイレスタ MCP-HT450”。

[0132] [熔合性]

[0133] 熔合率按照下述方法进行测定和评价。

[0134] 使发泡成型体折断破裂,求得断裂面上存在的发泡树脂粒子的数量C1和破坏的发泡树脂粒子的数量C2,算出破坏的树脂粒子相对于上述发泡树脂粒子的比率($C2/C1 \times 100$)作为材料破坏率。使用不同的试验片进行上述测定5次,分别求得材料破坏率,以它们的算术平均值为熔合率。

[0135] [发泡粒子成型体的机械强度]

[0136] 测定发泡成型体的50%压缩应力,评价成型体的机械强度。从成型体的中央部切出长100mm×宽100mm×厚度25mm的除去了成型时的皮肤层的长方体状试验片。接着对于该试验片,以10mm/分钟的压缩速度,根据JIS K 6767(1999年)求得50%变形时的负荷,用其除以试验片的受压面积算出,由此求得50%压缩应力[kPa]。

[0137] [发泡粒子的收缩性]

[0138] 在容纳有发泡粒子的压力容器内压入压缩空气使容器内压力按照表压为0.2MPa,在30℃下保持24小时后,释放压力,将发泡粒子从容器内取出。将取出的发泡粒子在23℃、相对湿度50%的常压下的恒温恒湿槽内放置24小时后,求得加压后的发泡粒子的表观密度与加压前的发泡粒子的表观密度之比(加压后表观密度/加压前表观密度)作为收缩率。

[0139] [发泡粒子的表观密度]

[0140] 在加入有水的量筒内,使用金属丝网将重量W(g)的发泡粒子群沉淀,由水位上升的刻度求得发泡粒子群的体积V(L),将发泡粒子群的重量W除以体积V得到的值单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0141] [发泡粒子成型体的表观密度]

[0142] 将发泡粒子成型体的重量除以由发泡粒子成型体的外形尺寸求得的体积得到的值单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0143] [发泡粒子的平均气泡直径]

[0144] 对将发泡粒子分为大致2等份的切断面的气泡半面用显微镜拍摄得到放大照片,基于该照片如下求得。

[0145] 从气泡粒子的切断面放大照片的发泡粒子的一个表面到另一表面,绘制通过气泡切断面的中心的直线4根,并从中心在切断粒子表面的8个方向上等间隔地绘制该直线。求得与上述4根直线相交的气泡数的总数N(个)。求得4根各直线的长度的总和L(μm),将上述直线的总和L除以气泡个数的总和N得到的值(L/N)作为发泡粒子的平均气泡直径。

[0146] [高温峰热量]

[0147] 通过上述方法进行发泡粒子的 DSC 测定,求得高温峰热量、全部发泡粒子的熔化热。测定装置使用 ティー・エイ・インスツルメント 社制 DSCQ1000。

[0148] (1) 比较例 1 中,发泡粒子为常规的单层结构,是使用树脂 2(熔点为 142°C 的 zPP) 作为构成发泡粒子(相当于鞘芯结构的芯层)的聚烯烃系树脂,配合 PEEA 10 重量%作为抗静电剂的表观密度为 60kg/cm³ 的发泡粒子。由该发泡粒子制造的发泡成型体,熔合性差且得不到所需的抗静电性。

[0149] (2) 比较例 2 中,是将比较例 1 中的抗静电剂配合量增大至 15 重量%得到的发泡粒子。该发泡粒子在发泡之后立即显著收缩。将该发泡粒子在成型压力 0.34MPa 下模具内成型得到的发泡成型体中,得到所需的抗静电性能,但是熔合性显著降低。进一步地,为了提高熔合性而使成型压力为 0.36MPa,但是由于过度加热,成型体显著收缩,得不到优异的成型体。

[0150] (3) 比较例 3 中,是将比较例 1 的发泡粒子中的聚烯烃系树脂改变为树脂 1(熔点为 142°C 的 mPP),将抗静电剂的种类由 PEEA 改变为 PEO 得到的发泡粒子。由该发泡粒子得到的发泡成型体中,得到所需的抗静电性能,但是熔合性还是不充分。此外,与比较例 2 同样地,若提高成型压力则由于过度加热而使成型体显著收缩,得不到良好的成型体。

[0151] (4) 比较例 4 中,发泡粒子为鞘芯结构,是使用树脂 1(熔点为 142°C 的 mPP) 作为芯层(R)的树脂,使用与芯层(R)的树脂相同的树脂作为被覆层(R)的树脂,与实施例 6 同样地在被覆层(R)和芯层(R)中添加抗静电剂的表观密度为 60kg/cm³ 的复合发泡粒子。由于即使发泡粒子为鞘芯结构,被覆层(R)的熔点与芯层(R)的熔点之间无温度差,因此该发泡粒子的成型体的熔合性差。此外,与比较例 2 同样地,若提高成型压力则由于过度加热而使成型体显著收缩,得不到良好的成型体。

[0152] (5) 比较例 5 中,除了被覆层(R)的抗静电剂的配合量为 5 重量%之外,是与实施例 1 同样的发泡粒子。由于被覆层(R)的抗静电剂的配合量过少,由该发泡粒子得到的发泡成型体得不到所需的抗静电性能。

[0153] (6) 比较例 6 中,除了被覆层(R)的抗静电剂的配合量为 50 重量%之外,是与实施例 1 同样的发泡粒子。由于被覆层(R)的抗静电剂的配合量过多,由该发泡粒子得到的发泡成型体的熔合性变差。此外,与比较例 2 同样地,若提高成型压力则由于过度加热而使成型体显著收缩,得不到良好的成型体。

[0154] (7) 比较例 7 中,除了在被覆层(R)中不配合抗静电剂而仅在芯层(R)中配合抗静电剂之外,是与实施例 6 同样的发泡粒子。该发泡粒子由于在芯层(R)中配合有抗静电剂而在被覆层(R)中未配合抗静电剂,由该发泡粒子得到的发泡成型体不能构筑抗静电剂的网路,与由不存在被覆层(E)的比较例 3 的发泡粒子得到的发泡成型体相比,抗静电性还差。

[0155]

表 2

制造条件	粒子结构		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	
	被覆层	种类	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 C	
制造条件	种类	种类	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 A	树脂 C	
	熔点	熔点	125	125	125	125	125	125	125	125	125	135	
	抗静电剂	种类	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	
	比率	配合量	重量%	15	20	30	40	15	15	15	20	30	30
		配合量	重量%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	芯层	种类	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1
		熔点	熔点	142	142	142	142	142	142	142	142	142	142
	熔点差(芯层-被覆层)	种类	种类	-	-	-	-	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	-
		配合量	重量%	0	0	0	0	5	10	15	7.5	0	0
	发泡剂	比率	重量%	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
重量%			17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
发泡粒子物性	熔点差(芯层-被覆层)	种类	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	
		容器内压力	MPa(G)	2.65	2.65	2.65	2.65	2.45	2.25	2.05	2.35	2.65	2.65
	发泡温度	℃	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5	
	发泡密度	kg/m ³	60	60	60	60	60	63	67	67	60	60	
	平均气泡直径	μm	150	150	150	150	200	250	400	400	200	150	
	收缩率	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96	0.89	0.89	1.00	1.00	
	高温峰热量	J/g	16	16	16	16	15	15	14	14	15	16	
	全部发泡粒子的热量	J/g	80	79	79	79	77	70	67	67	75	82	
	成型压力	MPa(G)	0.28	0.28	0.28	0.32	0.28	0.26	0.26	0.26	0.26	0.32	0.28
	制造条件	发泡粒子物性	表观密度	kg/m ³	67	67	67	67	67	67	67	67	67
成型条件		熔合率	%	100	100	100	80	100	100	100	100	80	
		表面电阻率	Ω	4.5×10 ¹³	4.6×10 ¹²	1.9×10 ¹²	1.2×10 ¹²	3.0×10 ¹³	1.0×10 ¹²	7.8×10 ¹⁰	2.7×10 ¹²	2.0×10 ¹²	
物性		表面电阻率	Ω	5.5×10 ¹³	9.4×10 ¹²	3.0×10 ¹²	2.0×10 ¹²	1.6×10 ¹³	2.9×10 ¹²	6.8×10 ¹⁰	3.5×10 ¹²	3.0×10 ¹²	
		50%压缩应力	kPa	640	640	640	640	620	600	570	610	640	

[0156]

表 3

制造条件	粒子结构		实施例 II	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
	被覆层	芯层	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 树脂 A	精芯 非晶 PP (64)	精芯 树脂 C	精芯 树脂 A
	种类		125	125	125	125	125	125	125	125	125	100	125
	熔点		30	30	30	30	30	30	15	15	30	30	30
	抗静电剂		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	比率		树脂 2	树脂 3	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1
	种类		142	155	142	142	142	142	142	142	142	162	142
	熔点		-	-	-	-	-	-	PEO	-	-	-	-
	抗静电剂		0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0
	配合量		95	95	95	95	95	85	95	95	95	95	99
	比率		17	30	17	17	17	17	17	17	(78)	62	17
	熔点差(芯层-被覆层)		CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	空气	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
	发泡剂		2.60	2.15	2.65	2.85	3.40	2.80	3.00	3.05	2.65	2.20	2.55
	容器内压力		152.0	161.0	145.5	145.0	144.5	145.5	147.5	145.5	145.5	170.0	152.0
	发泡温度		60	60	60	40	32	60	66	18	60	60	60
	发泡密度		190	200	350	250	310	210	110	400	150	200	190
	平均气泡直径		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.91	1.00	1.00	1.00	1.00
	收缩率		15	19	16	16	15	14	16	15	16	30	15
	高温等热量		75	88	79	79	79	79	70	80	75	99	76
	全部发泡粒子的热量		0.32	0.40	0.32	0.26	0.24	0.28	0.28	0.22	0.28	0.50	0.34
	成型压力		67	67	67	44	36	67	67	20	67	67	67
	表现密度		100	100	90	100	100	100	100	100	100	100	100
	熔合率		1.5×10 ¹²	2.6×10 ¹²	8.9×10 ¹²	9.9×10 ¹¹	8.7×10 ¹¹	8.7×10 ¹²	3.6×10 ¹²	6.2×10 ¹¹	3.0×10 ¹²	1.0×10 ¹²	1.4×10 ¹³
	表面电阻率	表面	5.0×10 ¹²	4.7×10 ¹²	9.1×10 ¹²	2.8×10 ¹²	9.9×10 ¹¹	1.2×10 ¹³	6.6×10 ¹²	4.4×10 ¹²	4.9×10 ¹²	2.0×10 ¹²	8.9×10 ¹³
	50%压缩应力	切面	540	700	630	380	300	510	580	180	640	720	555

* 实施例 19 的熔点的 O 内的值为软化点 ** 实施例 19 的熔点差 O 内的值为芯层的熔点与被覆层的软化点的差

[0157]

表 4

制造条件	粒子结构		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
	被覆层	聚烯烃系树脂 抗静电剂	单层	单层	单层	鞘芯 树脂 1	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A	鞘芯 树脂 A
发泡粒子物性	种类								
	熔点								
	种类								
	配合量								
	比率								
	聚烯烃系树脂		树脂 2	树脂 2	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1	树脂 1
	熔点		142	142	142	142	142	142	142
	种类		PEEA	PEEA	PEO	PEO	-	-	-
	配合量		10	15	10	10	0	0	0
	比率		100	100	100	95	95	95	95
熔点差(芯层-被覆层)									
发泡粒子物性	种类								
	容器内压力		CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
	发泡剂		2.10	1.90	2.15	2.65	2.65	2.65	2.65
	发泡温度		152.0	152.0	145.5	145.5	145.5	145.5	145.5
	表面密度		65	76	63	60	60	63	63
	平均气泡直径		400	550	240	250	150	150	250
	收缩率		0.92	0.79	0.96	1.00	1.00	0.95	0.95
	高温峰热量		15	14	15	15	16	16	15
	全部发泡粒子的热量		63	69	62	67	80	79	71
	成型压力		0.34	0.34	0.30	0.32	0.34	0.28	0.32
发泡粒子成型物性	表面密度		67	67	67	67	67	67	67
	熔合率		50	30	70	60	100	50	100
	表面电阻率		4.4×10 ¹⁴	5.2×10 ¹²	1.8×10 ¹³	2.5×10 ¹²	8.7×10 ¹⁴	1.0×10 ¹²	1.8×10 ¹⁴
	表面电阻率		8.2×10 ¹⁴	7.9×10 ¹²	2.2×10 ¹³	2.0×10 ¹²	5.4×10 ¹⁵	1.5×10 ¹²	1.6×10 ¹⁴
	50%压缩应力		510	480	560	600	640	640	590

备注: 发泡粒子成型物性栏中的[-]指的是由于成型体显著收缩, 得不到良好的成型体, 因而未进行评价。

表中, “PEO”为聚醚-聚环氧乙烷型、“EPPA”为聚醚酯酰胺型。

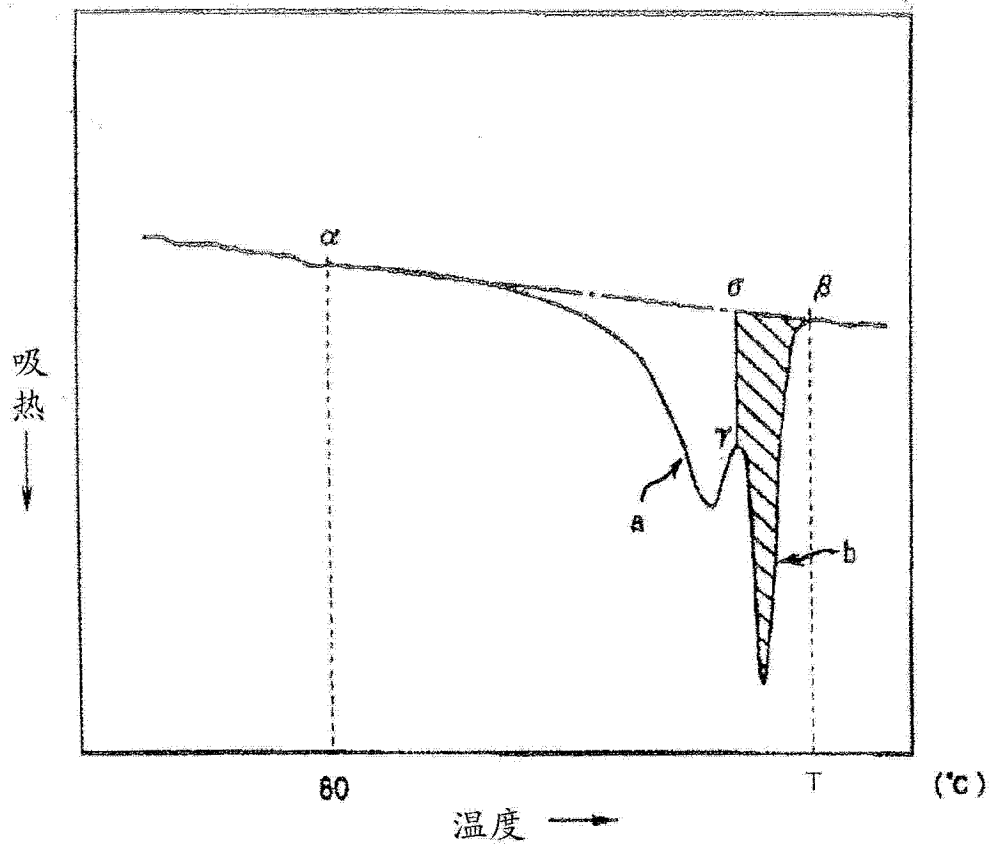


图 1

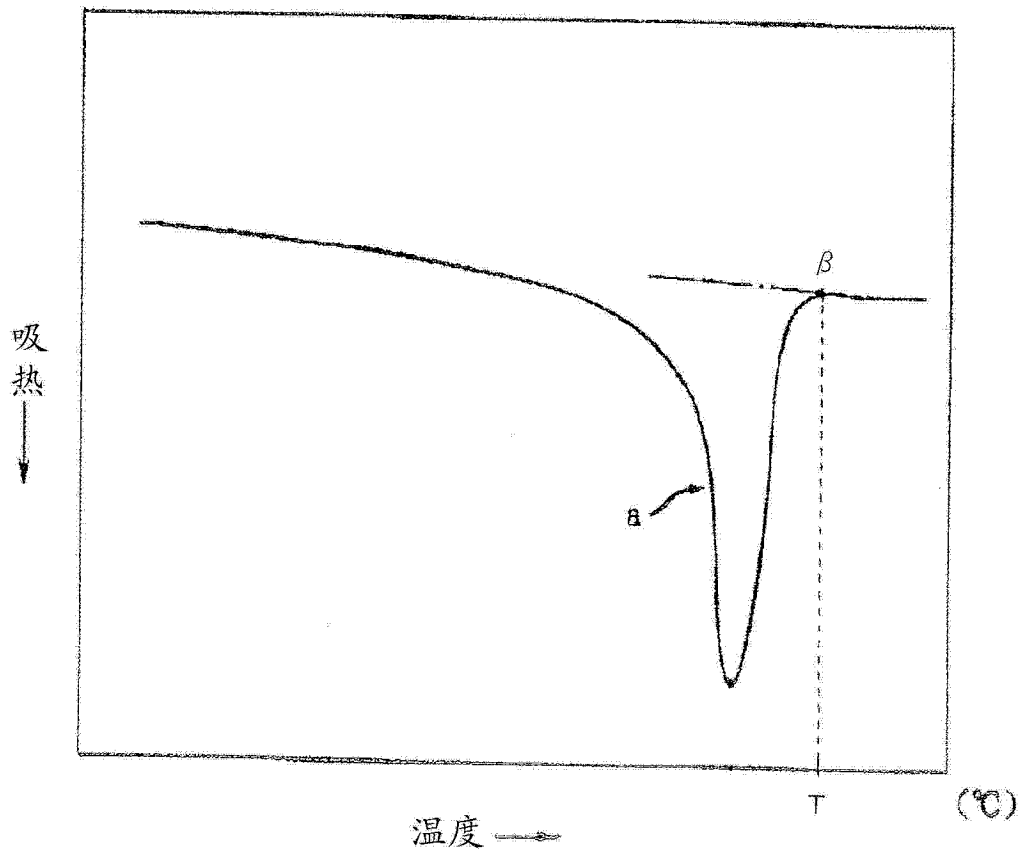


图 2