



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116997601 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202280021583.9

(22) 申请日 2022.03.03

(30) 优先权数据

2021-041354 2021.03.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/009096 2022.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/196372 JA 2022.09.22

(71) 申请人 株式会社JSP

地址 日本东京都

(72) 发明人 林达也 平晃畅

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 郭佩 张华

(51) Int.Cl.

C08J 9/18 (2006.01)

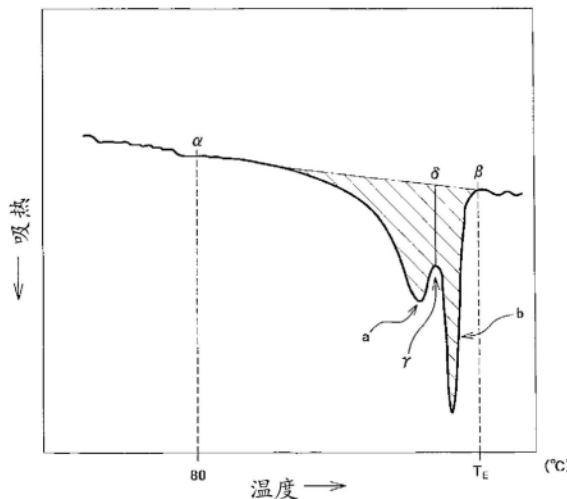
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

聚乙烯树脂发泡颗粒及其生产方法

(57) 摘要

根据本发明的聚乙烯树脂发泡颗粒是通过使用非交联线性低密度聚乙烯作为基材树脂而得到的。线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,并且具有在特定范围内的熔体流动速率和密度。该发泡颗粒具有在特定范围内的平均泡沫尺寸,并且具有导致在特定条件下获得的第一次DSC曲线中出现固有峰和高温峰的晶体结构。由固有峰的熔化热量( $\Delta H_i$ )和高温峰的熔化热量( $\Delta H_h$ )的总和确定的总熔化热量( $\Delta H_1$ )在指定范围内。



1. 基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其包含含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂,  
所述线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物并具有 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $0.8\text{g}/10\text{min}$ 或更大且 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 或更小的熔体流动速率,所述基础树脂具有 $115^\circ\text{C}$ 或更大且 $125^\circ\text{C}$ 或更小的熔点( $T_m$ ),  
所述发泡珠粒具有 $50\mu\text{m}$ 或更大且 $220\mu\text{m}$ 或更小的平均泡孔直径,  
当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中将其样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ ,所述发泡珠粒具有显示出第一次DSC曲线的晶体结构,所述第一次DSC曲线具有基础树脂固有的固有熔融峰和位于固有熔融峰的较高温度侧的高温熔融峰,  
其中定义为固有熔融峰的熔化热( $\Delta H_i$ )和高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )之和的总熔化热( $\Delta H_1$ )为 $110\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $140\text{J}/\text{g}$ 或更小。
2. 根据权利要求1所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中在第一次DSC曲线的测量中加热至 $200^\circ\text{C}$ 的其样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率从 $200^\circ\text{C}$ 冷却至 $30^\circ\text{C}$ ,然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ ,所述发泡珠粒显示出具有熔化热( $\Delta H_2$ )为 $105\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $125\text{J}/\text{g}$ 或更小的熔融峰的第二DSC曲线。
3. 根据权利要求1或2所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )与总熔化热( $\Delta H_1$ )的比率( $\Delta H_h/\Delta H_1$ )为 $0.20$ 或更大且 $0.30$ 或更小。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )为 $15\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $50\text{J}/\text{g}$ 或更小。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述基础树脂的熔点( $T_m$ )与总熔化热( $\Delta H_1$ )之间的关系满足以下公式:  
$$\Delta H_1 > 10 \times T_m - 1090.$$
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述线性低密度聚乙烯的密度大于 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 且小于 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ ,并且所述基础树脂的熔点( $T_m$ )为 $118^\circ\text{C}$ 或更高且 $122^\circ\text{C}$ 或更低。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述发泡珠粒的堆积密度为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大且 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小。
8. 生产基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的方法,其包括以下步骤:
  - (a) 将包含含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂的基于聚乙烯的树脂颗粒分散在密闭容器中容纳的分散介质中;  
所述线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物并具有 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $0.8\text{g}/10\text{min}$ 或更大且 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 或更小的熔体流动速率,  
所述基础树脂具有 $115^\circ\text{C}$ 或更大且 $125^\circ\text{C}$ 或更小的熔点( $T_m$ )和 $105\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $125\text{J}/\text{g}$ 或更小的熔化热( $\Delta H_r$ );
  - (b) 将无机物理发泡剂注入密闭容器中,以用无机物理发泡剂浸渍基于聚乙烯的树脂颗粒;
  - (c) 将密闭容器内的分散有基于聚乙烯的树脂颗粒的分散介质的温度保持在比基础树

脂的熔点( $T_m$ )低 $30^{\circ}\text{C}$ 的温度至低于基础树脂的熔融终止温度的温度的范围内;和

(d) 然后将发泡剂浸渍的基于聚乙烯的树脂颗粒与分散介质一起从密闭容器中释放到压力低于密闭容器内的压力的气氛中。

## 聚乙烯树脂发泡颗粒及其生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,更具体地,涉及包含线性低密度聚乙烯作为其基础树脂的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,所述线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。本发明还涉及生产基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的方法。

### [0002] 相关技术

[0003] 基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的模塑制品由于其优异的成型性和减震性能而被广泛用作减震包装材料,特别是用作电气或电子设备的包装材料,因为它们几乎不会损坏被包装的物体。发泡珠粒模塑制品例如通过如下方法(模内模塑法)获得:用加热介质如蒸汽对填充在模具中的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒进行加热,以引起发泡珠粒的二次膨胀并将它们熔结在一起,将获得的模塑制品在模具内用水或空气冷却,然后从模具中脱模。

[0004] 在用于基于聚乙烯的树脂发泡珠粒模塑制品的模内模塑法中,迄今已使用通过交联然后发泡低密度聚乙烯而获得的交联的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒。然而,这种交联的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒具有无法回收的问题。另一方面,已经开始研究包含线性低密度聚乙烯作为基础树脂的非交联发泡珠粒,因为即使线性低密度聚乙烯未交联,也容易获得可允许模内模塑的发泡珠粒。

[0005] 作为线性低密度聚乙烯,使用乙烯与具有4-10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。其中,已经尝试使用乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物来获得发泡珠粒。

[0006] 具体地,专利文献1公开了一种技术,其中通过使具有在预定条件下测量的DSC曲线中给出两个吸热峰的晶体结构的线性低密度聚乙烯树脂颗粒发泡,能够稳定地获得具有良好模塑性的发泡珠粒。专利文献2公开了一种技术,其中通过使用具有预定熔点、密度、MFR等的乙烯和具有4-10个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物作为发泡珠粒的基础树脂,并通过增加发泡珠粒的泡孔直径来改善模塑性。专利文献3公开了一种通过使用预定比率的二氧化碳和脂族饱和烃作为发泡剂来获得具有低表观密度的发泡珠粒的技术。在专利文献1至3的实施例中,公开了包含乙烯和1-辛烯的共聚物作为基础树脂的发泡珠粒的生产。

[0007] 通常,如专利文献1至3中描述的那样,已经使用饱和烃如丁烷和氯氟烃如二氯二氟甲烷作为用于制造基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的发泡剂。然而,近年来,从减轻环境负担的观点看,已经要求使用无机物理发泡剂。

[0008] 作为使用无机物理发泡剂作为物理发泡剂来生产发泡珠粒的实例,可以提及专利文献4和专利文献5中公开的技术。具体地,专利文献4公开了通过使用非交联基于聚乙烯的树脂作为基础树脂来生产具有优异模塑性的发泡珠粒。当在预定条件下测量时,所述非交联基于聚乙烯的树脂给出具有特定形状的DSC曲线。作为调整DSC曲线形状的方法,专利文献4公开了共混密度与非交联聚乙烯树脂的密度不同的低密度聚乙烯、高密度聚乙烯等。

[0009] 此外,专利文献5公开了包含具有特定的密度、MFR和分子量分布的乙烯和具有6或8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物作为基础树脂的发泡珠粒的生产,所述发泡珠粒具有特定的泡孔直径和优异的模塑性等。在专利文献4和5的实施例中,公开了使用乙烯和1-辛烯的共聚物作为线性低密度聚乙烯来生产发泡珠粒。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:JP-A-H2-43206

[0013] 专利文献2:JP-B-H6-86544

[0014] 专利文献3:JP-A-H6-192464

[0015] 专利文献4:JP-A-H6-271701

[0016] 专利文献5:W02013031745

[0017] 发明概述

[0018] 本发明要解决的问题:

[0019] 在专利文献1至3的技术的情况下,没有关于使用无机物理发泡剂作为发泡剂以稳定的方式生产具有小表观密度的发泡珠粒(具有大膨胀比发泡珠粒)和关于提供具有宽温度范围(在该温度范围内能够进行模塑)的发泡珠粒的公开或教导。

[0020] 另外,专利文献4和专利文献5都没有公开或暗示以稳定的方式生产具有低表观密度的发泡珠粒以及在从低温至高温的宽范围的模塑加热温度下生产具有低表观密度的发泡珠粒模塑制品。此外,已发现所获得的发泡珠粒模塑制品的表面光滑度具有改进的空间。此外,已发现通过专利文献5中描述的技术获得的发泡珠粒模塑制品的尺寸稳定性具有改进的空间。

[0021] 本发明的目标问题是提供基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其能够在从低温至高温的宽范围的模塑加热温度下形成具有低表观密度和美观外观的发泡珠粒模塑制品。本发明的另一个目标问题是提供通过环境友好的方法稳定地生产发泡珠粒的方法。

[0022] 解决问题的手段:

[0023] 根据本发明,提供如下的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒及其生产方法。

[0024] [1] 包含含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,

[0025] 所述线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物并具有 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $0.8\text{g}/10\text{min}$ 或更大且 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 或更小的熔体流动速率,所述基础树脂具有 $115^\circ\text{C}$ 或更大且 $125^\circ\text{C}$ 或更小的熔点( $T_m$ ),

[0026] 所述发泡珠粒具有 $50\mu\text{m}$ 或更大且 $220\mu\text{m}$ 或更小的平均泡孔直径,

[0027] 当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中将其样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ ,所述发泡珠粒具有显示出第一次DSC曲线的晶体结构,所述第一次DSC曲线具有基础树脂固有的固有熔融峰和位于固有熔融峰的较高温度侧的高温熔融峰,

[0028] 其中定义为固有熔融峰的熔化热( $\Delta H_i$ )和高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )之和的总熔化热( $\Delta H_1$ )为 $110\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $140\text{J}/\text{g}$ 或更小。

[0029] [2] 根据上述[1]所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中在第一次DSC曲线的测量中加热至 $200^\circ\text{C}$ 的其样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率从 $200^\circ\text{C}$ 冷却至 $30^\circ\text{C}$ ,然后再次以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ ,所述发泡珠粒显示出具有熔化热( $\Delta H_2$ )为 $105\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $125\text{J}/\text{g}$ 或更小的熔融峰的第二DSC曲线。

[0030] [3]根据上述[1]或[2]所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )与总熔化热( $\Delta H_1$ )的比率( $\Delta H_h/\Delta H_1$ )为0.20或更大且0.30或更小。

[0031] [4]根据上述[1]至[3]中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述高温熔融峰的熔化热( $\Delta H_h$ )为15J/g或更大且50J/g或更小。

[0032] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述基础树脂的熔点( $T_m$ )与总熔化热( $\Delta H_1$ )之间的关系满足以下公式:

[0033]  $\Delta H_1 > 10 \times T_m - 1090$ 。

[0034] [6]根据上述[1]至[5]中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述线性低密度聚乙烯的密度大于 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 且小于 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ ,并且所述基础树脂的熔点( $T_m$ )为 $118^\circ\text{C}$ 或更高且 $122^\circ\text{C}$ 或更低。

[0035] [7]根据上述[1]至[6]中任一项所述的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒,其中所述发泡珠粒的堆积密度为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大且 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小。

[0036] [8]生产基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的方法,包括以下步骤:

[0037] (a)将包含含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂的基于聚乙烯的树脂颗粒分散在密闭容器中容纳的分散介质中;

[0038] 所述线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物并具有 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 $0.8\text{g}/10\text{min}$ 或更大且 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 或更小的熔体流动速率,所述基础树脂具有 $115^\circ\text{C}$ 或更大且 $125^\circ\text{C}$ 或更小的熔点( $T_m$ )和 $105\text{J}/\text{g}$ 或更大且 $125\text{J}/\text{g}$ 或更小的熔化热( $\Delta H_r$ );

[0039] (b)将无机物理发泡剂注入密闭容器中,以用无机物理发泡剂浸渍基于聚乙烯的树脂颗粒;

[0040] (c)将密闭容器内的分散有基于聚乙烯的树脂颗粒的分散介质的温度保持在比基础树脂的熔点( $T_m$ )低 $30^\circ\text{C}$ 的温度至低于基础树脂的熔融终止温度的温度的范围内;和

[0041] (d)然后将发泡剂浸渍的基于聚乙烯的树脂颗粒与分散介质一起从密闭容器中释放到压力低于密闭容器内的压力的气氛中。

[0042] 发明效果:

[0043] 对于由包含线性低密度聚乙烯(其是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物)的基础树脂构成的本发明的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒来说,由于线性低密度聚乙烯具有特定的密度和MFR,由于基础树脂具有在特定范围内的熔点,并且由于发泡珠粒具有特定的热性质和特定的平均泡孔直径,可以在模具中在宽的模塑加热温度范围内模塑具有低表观密度、优异的尺寸稳定性和美观外观的发泡珠粒模塑制品。另外,本发明的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒的生产方法使得能够使用无机物理发泡剂稳定地获得发泡珠粒。

[0044] 附图简述

[0045] 图1是显示本发明的发泡珠粒的热流型差示扫描量热法中的第一次DSC曲线的实例的示意图。

[0046] 图2是显示本发明的发泡珠粒的热流型差示扫描量热法中的第二次DSC曲线的实例的示意图。

[0047] 本发明的实施方案

[0048] 下面将详细描述根据本发明的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒及其生产方法。

[0049] 在本说明书中,表示数值范围的“A至B”与“A或更大且B或更小”同义,并且表示包括作为数值范围的端点的A和B的数值范围。另外,在本说明书和权利要求书中,单数形式(一个、一种、该)包括复数形式,除非上下文另外明确指出。

[0050] 本发明的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒(下文中也简称为发泡珠粒)包含含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂。如本文所用,术语“基础树脂”是指能够形成具有多个泡孔的发泡珠粒的任何树脂和聚合物材料。

[0051] 在本发明中,线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。在乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物中,在不会不利地影响本发明的目的和效果的程度上,可以进一步共聚除乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃以外的单体。然而,基于100质量%的乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,这样的其它单体的含量优选为5质量%或更小,更优选3质量%或更小,还更优选1质量%或更小。特别地,最优选乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物基本上不含除乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃以外的其它单体(其它单体的含量基本上为0质量%)。本发明的发泡珠粒的基础树脂优选含有80质量%或更多的线性低密度聚乙烯。基础树脂中的线性低密度聚乙烯的含量更优选为90质量%或更大,更优选95质量%或更大,还更优选97质量%或更大,特别优选100质量%。

[0052] 由于发泡珠粒的基础树脂中含有乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,因此容易将发泡珠粒的第一次曲线中的总熔化热调节至期望的范围内,这在下文描述,因此,发泡珠粒对于具有小表观密度的发泡珠粒模塑制品的模内模塑是优异的。从该观点考虑,乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物优选为乙烯和1-辛烯的共聚物。基于同样的原因,乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物优选为使用齐格勒-纳塔聚合催化剂聚合的聚合物。

[0053] 在不会不利地影响本发明的目的和效果的程度上,基础树脂可以含有除乙烯与具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物以外的聚合物。此类其它聚合物的实例包括基于聚乙烯的树脂,例如线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯和低密度聚乙烯,热塑性树脂,例如基于聚丙烯的树脂,和其它热塑性聚合物,例如热塑性弹性体。基于100质量%的基础树脂,此类其它聚合物的含量优选为20质量%或更小,更优选10质量%或更小,还更优选5质量%或更小,还更优选3质量%或更小。特别优选基础树脂基本上不含除乙烯与具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物以外的聚合物(其它聚合物的含量基本上为0质量%)。

[0054] 线性低密度聚乙烯应该是非交联的。通常,由于其优异的发泡性和发泡珠粒模塑制品的优异的模内模塑性,已经使用交联低密度聚乙烯。然而,交联发泡珠粒难以通过回收再利用,因此可能对环境造成负担。另一方面,线性低密度聚乙烯即使是非交联的,也表现出良好的发泡性和模内模塑性,因为其由于温度变化而引起的熔融粘度的变化是适度的。另外,非交联基于聚乙烯的树脂发泡珠粒可以容易地回收并可以减少环境负担。

[0055] 本文所用的术语“非交联”是指通过热二甲苯萃取法测量的发泡珠粒的不溶物含量为5质量%或更小。从促进发泡珠粒回收的观点来看,通过用热二甲苯萃取发泡珠粒的方法测定的发泡珠粒的不溶物含量优选为3质量%或更小,最优选为0质量%。通过热二甲苯萃取法如下测定发泡珠粒的二甲苯不溶物含量。将约1g准确称取的发泡珠粒(测试样品的重量为L(g))置于150mL圆底烧瓶中,向其中加入100mL二甲苯。用罩式加热器加热烧瓶。回流6小时后,将未溶解的残余物快速通过100目金属丝网筛过滤,分离并在真空干燥机中在80°C下干燥8小时或更长时间。称量干燥的质量以测量重量M(g)。热二甲苯萃取法的不溶物

含量按下式获得：

[0056] 热二甲苯萃取法的不溶物含量(质量%) = (M/L) × 100

[0057] 其中M和L如上定义。

[0058] 本发明中使用的线性低密度聚乙烯的密度为0.922g/cm<sup>3</sup>或更大且小于0.935g/cm<sup>3</sup>。当密度过低时,从模具脱模后的发泡珠粒模塑制品趋于收缩和变形,因此,能够模塑良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围可能变窄。另外,存在难以以稳定方式生产具有小表观密度的发泡珠粒的可能性。从该观点考虑,线性低密度聚乙烯的密度优选为0.923g/cm<sup>3</sup>或更大,更优选0.925g/cm<sup>3</sup>或更大,更优选大于0.925g/cm<sup>3</sup>。另一方面,当密度过高时,所得发泡珠粒模塑制品的柔性可能降低,因此其缓冲性质可能受损。另外,能够稳定地生产具有低表观密度的发泡珠粒的发泡温度范围可能变窄。从该观点考虑,线性低密度聚乙烯的密度更优选小于0.933g/cm<sup>3</sup>,更优选小于0.930g/cm<sup>3</sup>。

[0059] 本发明中使用的线性低密度聚乙烯的熔体流动速率(MFR)为0.8g/10min或更大且1.5g/10min或更小。当MFR过大时,获得的发泡珠粒趋于具有高开孔含量,因此,能够形成良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围可能变窄。从该观点考虑,线性低密度聚乙烯的MFR优选为1.4g/10min或更小,更优选1.2g/10min或更小。另一方面,当MFR过小时,发泡珠粒的二次可发泡性可能降低,因此可能损害所得发泡珠粒模塑制品的表面光滑度。从该观点考虑,熔体流动速率(MFR)优选为0.9g/10min或更大,更优选1.0g/10min或更大。

[0060] 如本文所用,线性低密度聚乙烯的MFR是指基于JIS K7210-1(2014)在温度190℃、负荷2.16kgf的条件下测量的熔体质量流动速率。

[0061] 在本发明中,基础树脂的熔点(T<sub>m</sub>)为115℃或更高且125℃或更低。当熔点过高时,在低模塑加热温度下模塑时,熔结性可能降低。另外,能够稳定地生产具有低表观密度的发泡珠粒的发泡温度范围可能变窄。从该观点考虑,基础材料的熔点优选为124℃或更低,更优选122℃或更低。另一方面,当熔点过低时,发泡珠粒模塑制品在从模具脱模后易于收缩和变形,因此,能够模塑良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围可能变窄。从该观点考虑,基础树脂的熔点(T<sub>m</sub>)优选为116℃或更高,更优选118℃或更高。

[0062] 如本文所用,基础树脂的熔点(T<sub>m</sub>)通过JIS K7121(1987)中提到的塑料转变温度测量方法来测量。即,根据“(2)进行确定的热处理后的熔融温度的测量”,首先通过以10℃/min的加热速率将样品从30℃加热至200℃,然后以10℃/min的冷却速率冷却至30℃来对样品进行调理调节。然后,通过以10℃/min的加热速率从30℃加热至200℃进行差示扫描量热法,得到DSC曲线。将得到的DSC曲线的吸热峰的峰顶温度定义为熔点(T<sub>m</sub>)。当DSC曲线中出现多个吸热峰时,将具有最高峰的吸热峰的顶点温度作为熔点(T<sub>m</sub>)。

[0063] 优选基础树脂的拉伸模量为200MPa或更大且350MPa或更小。当拉伸模量在此范围内时,发泡珠粒具有优异的模内模塑性。另外,由其获得的发泡珠粒模塑制品具有更优异的表面保护性质。因此,拉伸模量更优选为220MPa或更大且300MPa或更小,更优选为230MPa或更大且280MPa或更小。

[0064] 本文中使用的拉伸模量是根据JIS K7161-2(2014)中提到的测量方法测量的。

[0065] 本发明的发泡珠粒具有满足以下要求(1)和(2)的特定晶体结构。

[0066] (1)当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中将其样品以10℃/min的加热速率从30℃加热至200℃,所述发泡珠粒具有显示出第一次DSC曲线的晶体结构,

所述第一次DSC曲线具有基础树脂固有的固有熔融峰和位于固有熔融峰的较高温侧的高温熔融峰。固有熔融峰和高温熔融峰在下文中也可以分别简称为固有峰和高温峰。

[0067] 具有在第一DSC曲线中出现高温峰的晶体结构的发泡珠粒具有优异的模内模塑性。此外,由其获得的发泡珠粒模塑制品具有改善的机械性质,例如压缩强度。

[0068] (2) 另外,在第一次DSC曲线中,将总熔化热( $\Delta H1$ )定义为固有熔融峰的熔化热( $\Delta Hi$ )和高温熔融峰的熔化热( $\Delta Hh$ )之和,其为110J/g或更大且140J/g或更小。当发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )在上述范围内时,可以在宽的模塑加热温度范围内形成具有小表观密度和美观外观的发泡珠粒模塑制品。另外,所得发泡珠粒模塑制品的收缩率小且尺寸稳定性优异。认为这是因为将模内模塑期间能够熔融的晶体的量调整为适当的量。

[0069] 当发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过小时,发泡珠粒模塑制品在从模具脱模后趋于收缩和变形,因此,能够模塑良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围可能变窄。从该观点考虑,发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )优选为115J/g或更大,更优选118J/g或更大。另一方面,当发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过大时,可能无法在低模塑加热温度下获得良好的发泡珠粒模塑制品。另外,能够稳定地生产具有低表观密度的发泡珠粒的发泡温度范围可能变窄。从该观点考虑,发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )优选为135J/g或更小,更优选130J/g或更小,特别优选125J/g或更小。

[0070] 当基础树脂的熔化热( $\Delta Hr$ )为105J/g或更大且125J/g或更小时,可以容易地获得总熔化热( $\Delta H1$ )为110J/g或更大且140J/g或更小的发泡珠粒。另外,在后述的分散介质释放发泡方法中,也可以通过发泡剂的添加量和通过其高温峰形成步骤中的条件,例如温度和保持时间来调节总熔化热( $\Delta H1$ )。

[0071] 由于发泡珠粒的基础树脂含有乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )可以容易地调节至上述范围。使基础树脂的熔化热( $\Delta Hr$ )在上述范围内的乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物的实例包括商品名Dowlex 2049G、2049B和2042G(由Dow Chemical Company制造)的那些。

[0072] 基础树脂的熔化热( $\Delta Hr$ )是由通过热流型差示扫描量热法获得的第二次DSC曲线的熔融峰面积确定的值,其中将用于生产发泡珠粒的基于聚乙烯的树脂颗粒的样品以10°C/min的加热速率从30°C加热至200°C,然后以10°C/min的冷却速率从200°C冷却至30°C,并再次以10°C/min的加热速率从30°C加热至200°C。作为样品,也可以使用构成基于聚乙烯的树脂颗粒的基础树脂的原料粒料。

[0073] 图1示出了通过热流型差示扫描量热法获得的本发明发泡珠粒的第一次DSC曲线的实例。在图1中,“a”表示出现在低温侧的固有峰,“b”表示高温峰, $T_E$ 表示吸热峰“b”的高温侧返回到基线位置的熔融终止温度。顺便提及,高温峰“b”是出现在第一次DSC曲线中但未出现在第二次DSC曲线中,并且出现在比下文描述的图2中的第二次DSC曲线中的吸热峰“c”更高的温度侧的吸热峰。

[0074] 在DSC曲线中,如下确定第一次DSC曲线中的固有峰的熔化热( $\Delta Hi$ )和高温峰的熔化热( $\Delta Hh$ )。首先,画出在80°C处的DSC曲线上的点 $\alpha$ 和熔融终止温度 $T_E$ 处的DSC曲线上的点 $\beta$ 之间延伸的直线( $\alpha$ - $\beta$ )。熔融终止温度 $T_E$ 是高温峰“b”的高温侧的DSC曲线与基线相交的点的温度。接下来,画出经过DSC曲线上位于固有峰“a”和高温峰“b”之间的谷底处的点 $\gamma$ 并且与纵坐标平行的直线。该直线与直线( $\alpha$ - $\beta$ )之间的交点被指定为点 $\delta$ 。固有峰“a”的熔化热

( $\Delta H_i$ )是与由直线( $\delta-\gamma$ )、固有峰“a”的DSC曲线和直线( $\alpha-\delta$ )限定的区域相对应的发热值。高温峰“b”的熔化热是与由直线( $\gamma-\delta$ )、高温峰“b”的DSC曲线和直线( $\delta-\beta$ )限定的区域相对应的发热值。

[0075] 在本发明中,DSC曲线是根据JIS K7121(1987)使用1-3mg发泡珠粒作为测试样品通过差示扫描量热法(DSC)获得的。作为测量装置,例如可以使用热流型差示扫描热量计(SII Nanotechnology Inc.制造,型号:DSC7020)进行测量。

[0076] 优选地,当通过热流型差示扫描量热法测量所述发泡珠粒时,其中在第一次DSC曲线的测量中加热至200℃的其样品以10℃/min的冷却速率从200℃冷却至30℃,然后再次以10℃/min的加热速率从30℃加热至200℃,本发明的发泡珠粒显示出具有熔化热( $\Delta H_2$ )为105J/g或更大且125J/g或更小的熔融峰的第二DSC曲线。当第二DSC中发泡珠粒的熔化热( $\Delta H_2$ )在上述范围内时,可以进一步拓宽其中能够形成良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围。从该观点考虑,熔化热( $\Delta H_2$ )更优选为105J/g或更大且120J/g或更小,特别优选108J/g或更大且115J/g或更小。

[0077] 第二DSC曲线中的熔融峰优选为单个熔融峰。然而,单个熔融峰在其吸热峰曲线上可能具有肩部“d”。当熔融峰为单个峰时,所得发泡珠粒模塑制品具有改善的刚性。

[0078] 当含有乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物作为基础树脂的本发明的发泡珠粒在其第二DSC曲线中给出单个吸热峰时,能够形成良好的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围宽,因此其模内模塑性优异,尽管吸热峰的温度范围相对较窄。

[0079] 鉴于以下事实,通过本发明获得的效果是从现有技术预料不到的:在含有乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物作为基础树脂的常规发泡珠粒中,推荐使用在其第二DSC曲线中具有多个熔融峰的发泡珠粒或在其DSC曲线中具有宽峰宽度的发泡珠粒(例如,JP-A-H7-216153)。吸热峰的温度宽度是指峰高的1/2处的温度宽度,从提高所得发泡珠粒模塑制品的刚性的观点考虑,优选为8℃或更小,更优选为7℃或更小,还更优选为6℃或更小。

[0080] 图2示出了在第二次测量中获得的DSC曲线的实例。在图2中,c表示吸热峰, $T_{mb}$ 表示吸热峰c的峰顶温度并且是发泡珠粒的熔点, $T_e$ 表示峰c的高温侧的DSC曲线接触基线的点,并且是熔融终止温度,d表示肩部。第二DSC曲线中熔融峰的熔化热( $\Delta H_2$ )是对应于如图2所示由DSC曲线和连接DSC曲线的80℃处的点 $\alpha$ 和发泡珠粒的熔融终止温度 $T_e$ 处的DSC曲线上的点 $\beta$ 的直线( $\alpha-\beta$ )限定的区域的发热值。

[0081] 优选地,发泡珠粒的高温峰的熔化热( $\Delta H_h$ )与总熔化热( $\Delta H_1$ )的比率( $\Delta H_h/\Delta H_1$ )为0.20或更大且0.30或更小。当比率( $\Delta H_h/\Delta H_1$ )在此范围内时,发泡珠粒的模内模塑性和所得发泡珠粒模塑制品的物理性质得到良好平衡。从该观点考虑,比率( $\Delta H_h/\Delta H_1$ )更优选为0.22或更大且0.28或更小。

[0082] 高温峰的熔化热( $\Delta H_h$ )优选为15至50J/g。当高温峰的熔化热( $\Delta H_h$ )在此范围内时,发泡珠粒具有优异的模内模塑性。另外,由其获得的发泡珠粒模塑制品的刚性得到改善。因此,热 $\Delta H_h$ 更优选为20至45J/g,特别优选为25至40J/g。

[0083] 优选基础树脂的熔点( $T_m$ )[℃]和发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H_1$ )[J/g]满足下式。

[0084]  $\Delta H_1 > 10 \times T_m - 1090$

[0085] 上式(1)表明基础树脂的熔点( $T_m$ )相对较低并且发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H_1$ )相对较大。特别优选的是,本发明的发泡珠粒使用满足上式(1)的基础树脂。当本发明的发泡珠

粒满足上式(1)时,可以稳定地拓宽能够模塑具有低表观密度和美观外观的发泡珠粒模塑制品的模塑加热温度范围。

[0086] 在本发明中,发泡珠粒的平均泡孔直径为 $50\mu\text{m}$ 或更大且 $220\mu\text{m}$ 或更小。当发泡珠粒的平均泡孔直径过小时,模内模塑性可能劣化。从该观点考虑,发泡珠粒的平均泡孔直径优选为 $80\mu\text{m}$ 或更大,更优选 $100\mu\text{m}$ 或更大,特别优选 $120\mu\text{m}$ 或更大。另一方面,当发泡珠粒的平均泡孔直径过大时,所得发泡珠粒模塑制品的表面光滑度可能受损。从该观点考虑,发泡珠粒的平均泡孔直径优选为 $200\mu\text{m}$ 或更小,更优选 $180\mu\text{m}$ 或更小,特别优选 $160\mu\text{m}$ 或更小。

[0087] 本发明的发泡珠粒可以通过例如使用无机物理发泡剂如二氧化碳的所谓分散介质释放发泡方法来生产。通常,通过使用无机物理发泡剂作为发泡剂的这种方法生产的发泡珠粒往往具有小泡孔直径,因此,存在模内模塑性易于劣化的问题。本发明的发泡珠粒尽管平均泡孔直径小,但仍具有优异的模内模塑性,因此,所得发泡珠粒模塑制品具有优异的表面光滑度和美观外观。

[0088] 如本文所用,发泡珠粒的平均泡孔直径如下测量。将发泡珠粒大致平分,并用显微镜对所获得的横截面进行放大拍照,使得包括放大的整个横截面。在获得的照片上画出直线,使得横截面的面积被大致平分。将通过从发泡珠粒的周边到其相对周边的线段的长度除以与该线段相交的所有泡孔的数量而获得的值定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。对随机选择的20个发泡珠粒进行上述操作,将20个发泡珠粒的平均泡孔直径算术平均所获得的值定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。

[0089] 优选发泡珠粒的堆积密度为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大且 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小。如果堆积密度在上述范围内时,可以改善所得模塑制品的轻质性和机械强度之间的平衡。为此,发泡珠粒的堆积密度更优选为 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大且 $40\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小,特别优选 $18\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大且 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 或更小。本发明的发泡珠粒尽管其堆积密度相对较低,但具有优异的模内模塑性。

[0090] 在本发明中,可以进行两阶段膨胀以获得具有低堆积密度的发泡珠粒。具体地,可以通过以下方法获得具有进一步降低的堆积密度的发泡珠粒,该方法包括将通过下述分散介质释放发泡方法获得的发泡珠粒装入可加压的密闭容器中,在压力下将气体例如空气注入容器中以进行加压处理并增加其泡孔的内部压力,然后将发泡珠粒从容器中取出,并用蒸汽或热空气将其加热以使其再次膨胀。

[0091] 发泡珠粒的堆积密度如下测量。首先,使发泡珠粒在包括50%的相对湿度、 $23^\circ\text{C}$ 的温度和 $1\text{atm}$ 的条件下静置两天以调理发泡珠粒。然后,将任意量的发泡珠粒放入体积为 $1\text{L}$ 的刻度量筒中,使得大量发泡珠粒以自然沉降状态填充至其 $1\text{L}$ 刻度。通过将所容纳的发泡珠粒的质量 $W1[\text{g}]$ 除以其所容纳的体积 $V1[\text{L}]$  ( $W1/V1$ ),然后将单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 获得发泡珠粒的堆积密度。

[0092] 优选本发明的发泡珠粒的闭孔含量为80%或更大,更优选85%或更大,特别优选90%或更大。当闭孔含量在上述范围内时,能够进一步改善发泡珠粒的模塑性和所得发泡珠粒模塑制品的机械性质。

[0093] 发泡珠粒的闭孔含量如下测量。将发泡珠粒在 $23^\circ\text{C}$ 、大气压、相对湿度50%的恒温室中静置2天以进行老化。在同一恒温室中,对由此老化的发泡珠粒进行取样并通过下述水浸法测量精确的表观体积 $V_a$ 。将已测量表观体积 $V_a$ 的样品珠粒完全干燥,并根据ASTM D-2856-70的程序C使用Toshiba Beckman Inc.制造的空气对比比重仪,型号930测量其真实

体积 $V_x$ 。根据体积 $V_a$ 和 $V_x$ ,通过下面所示的公式计算闭孔含量。

[0094] 闭孔含量(%) =  $(V_x - W/\rho) \times 100 / (V_a - W/\rho)$

[0095] 其中

[0096]  $V_x$ 表示通过上述方法测得的发泡珠粒的真实体积,其对应于构成发泡珠粒的树脂的体积与发泡珠粒中所有闭孔的总体积( $\text{cm}^3$ )之和,

[0097]  $V_a$ 表示发泡珠粒的表观体积( $\text{cm}^3$ ),其是根据将发泡珠粒浸入量筒中的水中时水位的上升来测量的,

[0098]  $W$ 是用于测量的样品发泡珠粒的重量(g);和

[0099]  $\rho$ 是构成发泡珠粒的树脂的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0100] 接下来将解释用于生产本发明的发泡珠粒的方法。发泡珠粒通过所谓的分散介质释放发泡方法来生产,该方法包括以下步骤(a)至(d):将由含有未交联的线性低密度聚乙烯的基础树脂组成的基于聚乙烯的树脂颗粒分散在密闭容器中的分散介质中的步骤(a);用发泡剂浸渍分散于分散介质中的基于聚乙烯的树脂颗粒的发泡剂浸渍步骤(b);将分散有基于聚乙烯的树脂颗粒的分散介质保持在预定温度的高温峰形成步骤(c);和使由发泡剂浸渍的基于聚乙烯的树脂颗粒发泡的发泡步骤(d)。高温峰形成步骤(c)是在随后的发泡步骤(d)中获得的发泡珠粒中形成显示出具有高温峰的第一次DSC曲线的晶体结构的步骤。第一次DSC曲线通过上述热流型差示扫描量热法测量。晶体结构被认为归因于熔融基础树脂的再结晶。

[0101] 步骤(a)中使用的基于聚乙烯的树脂颗粒(以下有时简称为树脂颗粒)可以通过任何已知方法来生产。例如,在一个优选实施方案中,将含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂和根据需要添加的添加剂,例如泡孔控制剂进料至挤出机中进并熔融和捏合。将得到的熔融捏合产物通过连接至挤出机前端的模头的孔以线材形式挤出。将获得的线材状挤出物通过例如浸没在水中来冷却,然后用造粒机切割以生产树脂颗粒(线切割法),使得树脂颗粒各自具有预定的重量。在替代的优选实施方案中,将熔融捏合产物从模头的小孔挤出到水中,然后立即将水中的挤出物切割成树脂颗粒,使得所得颗粒各自具有预定的重量(水下切割法)。

[0102] 基于聚乙烯的树脂颗粒由含有非交联线性低密度聚乙烯的基础树脂构成,其中

[0103] 线性低密度聚乙烯是乙烯和具有8个碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物,

[0104] 线性低密度聚乙烯具有 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且小于 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,

[0105] 线性低密度聚乙烯具有 $0.8\text{g}/10\text{min}$ 或更大且 $1.5\text{g}/10\text{min}$ 或更小的熔体流动速率,

[0106] 基础树脂具有 $115^\circ\text{C}$ 或更高且 $125^\circ\text{C}$ 或更低的熔点( $T_m$ ),并且

[0107] 基础树脂具有 $105\text{J}/\text{g}$ 或更高且 $125\text{J}/\text{g}$ 或更低的熔化热( $\Delta H_f$ )。

[0108] 每1个树脂颗粒的平均重量优选为 $0.2$ 至 $10\text{mg}$ ,更优选为 $0.5$ 至 $5\text{mg}$ 。树脂颗粒的形状可以是圆柱形、球形、棱柱形或椭圆形。通过使此类树脂颗粒膨胀而获得的发泡珠粒具有基本上对应于膨胀之前的树脂颗粒形状的形状。

[0109] 另外,树脂颗粒可以预先添加泡孔控制剂,以将所得发泡珠粒的表观密度和泡孔直径调节至合适的值。作为泡孔控制剂,可以使用无机物质,例如滑石、碳酸钙、硼砂、硼酸锌、氢氧化铝和二氧化硅,或者聚合物,例如聚四氟乙烯、聚乙烯蜡、聚碳酸酯和交联聚苯乙烯。通常,基于100质量份线性低密度聚乙烯,泡孔控制剂的添加量优选为 $0.001$ 至 $5$ 质量份,

更优选为0.005至3质量份,还更优选为0.01至2质量份。树脂颗粒还可以根据需要含有添加剂,例如结晶成核剂、着色剂、阻燃剂、阻燃助剂、增塑剂、抗静电剂、抗氧化剂、紫外线抑制剂、光稳定剂、导电填料、抗菌剂。

[0110] 在分散步骤(a)中,将树脂颗粒分散在例如密闭容器中的分散介质中。具体而言,将树脂颗粒分散在分散介质中并在密闭容器如耐压容器(例如高压釜)中加热。

[0111] 通常使用水作为用于分散树脂颗粒的分散介质。此外,当将树脂颗粒分散在分散介质中时,如果需要,可以将分散剂添加到分散介质中。分散剂的实例包括氧化铝、氧化钛、碱式碳酸镁、碱式碳酸锌、碳酸钙、高岭土、云母和粘土的细颗粒。这些分散剂的用量通常为每100质量份树脂颗粒约0.001至5质量份。

[0112] 当使用分散剂时,优选联合使用阴离子表面活性剂,例如十二烷基苯磺酸钠、烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠和油酸钠作为分散助剂。分散助剂的添加量优选为每100质量份树脂颗粒约0.001至1质量份。

[0113] 在发泡剂浸渍步骤(b)中,用无机物理发泡剂浸渍分散在分散介质中的树脂颗粒。具体地,将无机物理发泡剂注入其中分散有树脂颗粒的密闭容器中,以在热和压力下用发泡剂浸渍树脂颗粒。

[0114] 使用无机物理发泡剂作为发泡剂。无机物理发泡剂的实例包括氮气、二氧化碳、氩气、空气等,并可以使用两种或更多种的组合。无机物理发泡剂不消耗臭氧层并且是廉价的气泡剂。其中,优选氮气、空气和二氧化碳,更优选二氧化碳。顺便提及,尽管可以使用有机物理发泡剂作为物理发泡剂,但基于100质量%物理发泡剂的其共混量优选为20质量%或更小,更优选10质量%或更小。最优选0质量%(即单独使用无机物理发泡剂作为物理发泡剂)。

[0115] 发泡剂的用量根据待获得的发泡珠粒的表观密度来确定,并考虑用作基础树脂的线性低密度聚乙烯的种类和发泡剂的类型等。通常,基于100质量份的树脂颗粒,优选使用0.5至30质量份、更优选1至15质量份的物理发泡剂。

[0116] 当使用二氧化碳作为发泡剂用于通过分散介质释放发泡法生产发泡珠粒时,泡孔直径往往小,因此模内模塑性易于降低,这取决于树脂的类型。通过本发明的生产方法获得的发泡珠粒,其中使用具有上述组成的线性低密度聚乙烯作为基础树脂,能够在宽的模塑加热温度范围内形成具有低表观密度的发泡珠粒模塑制品,尽管通过使用二氧化碳的分散介质释放发泡方法生产发泡珠粒。

[0117] 在高温峰形成步骤(c)中,将分散有树脂颗粒的分散介质在比树脂颗粒的熔点( $T_m$ )低 $30^\circ\text{C}$ 的温度( $T_m - 30^\circ\text{C}$ )至低于基础树脂的熔融终止温度( $T_e$ )的温度范围内的温度( $T_a$ )下加热。作为步骤(c)的结果,形成在随后的步骤(d)中获得的发泡珠粒,其具有显示出通过将其样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ 的热流型差示扫描量热法获得的第一次DSC曲线中的高温峰的晶体结构。

[0118] 具体地,当在密闭容器中将树脂颗粒分散在分散介质中并加热时,升高其温度以不超过基础树脂的熔融终止温度( $T_e$ ),以熔融线性低密度聚乙烯的部分或大部分晶体。另外,将分散介质保持在比基础树脂的熔点( $T_m$ )低 $30^\circ\text{C}$ 的温度( $T_m - 30^\circ\text{C}$ )至低于基础树脂的熔融终止温度( $T_e$ )的温度的范围内的保持温度( $T_a$ ),持续足以使至少部分晶体再结晶的时间,优选约1至60分钟,从而形成显示高温峰的晶体结构。保持温度( $T_a$ )的范围是无机物理

发泡剂用作发泡剂时的适当温度范围。

[0119] 通常,高温峰形成步骤(c)在发泡剂浸渍步骤(b)之后进行。然而,高温峰形成步骤(c)可以在发泡剂浸渍步骤(b)之前或同时进行。另外,在高温峰形成步骤(c)期间,保持温度( $T_a$ )可以保持恒定或改变。例如,在发泡剂浸渍步骤(b)后,将分散有树脂颗粒的分散介质连续或阶段性地加热至比熔点( $T_m$ )低 $30^{\circ}\text{C}$ 以内但不高于熔融终止温度的温度,持续足够的时间,从而形成高温峰。

[0120] 在发泡步骤(d)中,将浸渍有发泡剂的树脂颗粒与分散介质一起释放到比密闭容器内的压力低的气氛中,使树脂颗粒发泡和膨胀。具体地,在高温峰形成步骤(c)之后,将含发泡剂的树脂颗粒与水性介质一起从耐压容器中释放到发泡温度 $T_b$ 下的低压气氛中以获得发泡珠粒。树脂颗粒发泡的温度(发泡温度 $T_b$ )优选在比基础树脂的熔点( $T_m$ )低 $15^{\circ}\text{C}$ 的温度至比熔融终止温度高 $10^{\circ}\text{C}$ 以内的温度的范围内。

[0121] 高温峰的熔解热( $\Delta H_h$ )也可以通过改变条件,例如保持温度 $T_a$ 、该温度下的保持时间和发泡温度 $T_b$ 来调节。例如,发泡珠粒的高温峰的熔化热( $\Delta H_h$ )趋于随着在保留温度 $T_a$ 下的保留时间增加而增加,并且趋于随着发泡温度 $T_b$ 降低而增加。

[0122] 根据上述本发明的生产方法,可以容易地生产能够在宽的模塑加热温度范围内模塑为具有低表观密度和美观外观的发泡珠粒模塑制品的发泡珠粒。另外,通过使用无机物发泡剂能够稳定地获得发泡珠粒。

[0123] 接下来,将描述通过本发明的发泡珠粒的模内模塑获得的基于聚乙烯的树脂发泡珠粒模塑制品(下文中也简称为发泡珠粒模塑制品或模塑制品)。发泡珠粒模塑制品通过发泡珠粒的模内模塑获得。

[0124] 通过本发明的发泡珠粒的模内模塑生产发泡珠粒模塑制品的方法可以使用已知的模内模塑技术。作为生产发泡珠粒模塑制品的方法,可以提及例如通过破裂模塑法生产发泡珠粒模塑制品的方法,该方法包括使用一对模具,在大气压或减压下将发泡珠粒填充到模具型腔中以模塑发泡珠粒,以模具型腔体积减少5体积%至50体积%的方式闭合模具以压缩发泡珠粒,然后将加热介质例如蒸汽进料至模具中以加热并熔结发泡珠粒(例如,日本专利公开号S46-38359);加压模塑方法,其包括使用加热介质例如空气对发泡珠粒进行加压处理以增加发泡珠粒内部的压力,将发泡珠粒填充到处于大气压或减压下的模具的模具型腔中,闭合模具,然后进料加热介质如蒸汽以加热并熔结发泡珠粒(例如,日本专利公开号51-22951);压缩填充模塑方法,其包括使用压缩气体将模具型腔加压至高于环境压力的给定压力,将发泡珠粒填充到其中,同时将发泡珠粒压缩至高于给定压力的压力,然后进料加热介质如蒸汽以加热并熔结发泡珠粒(例如,日本专利公开号H4-46217);常压填充模塑方法,其包括在大气压下将发泡珠粒填充到一对模具的型腔中,然后进料加热介质如蒸汽以加热并熔结发泡珠粒(例如,日本专利公开号6-49795);以及组合上述方法的方法(例如,日本专利公开号H6-22919)。

[0125] 通过本发明的发泡珠粒的模内模塑生产的发泡珠粒模塑制品的密度(下文中也称为模塑制品密度)优选为 $10$ 至 $50\text{kg}/\text{m}^3$ ,更优选 $18$ 至 $30\text{kg}/\text{m}^3$ ,以实现轻重量和其刚性。

[0126] 发泡珠粒模塑制品的密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )可通过将模塑制品的重量( $g$ )除以从模塑制品的外部尺寸获得的体积( $L$ ),然后进行单位换算来计算。发泡珠粒模塑产品的体积也可以通过水浸法来测定。

[0127] 通过在模具中模塑本发明的发泡珠粒获得的模塑制品几乎不损伤用其包装的制品,可以适合用作减震包装材料,特别是用于例如电气和电子设备的包装材料的应用以及用于例如分配缓冲材料的应用,例如用于货物运输的缓冲材料。

[0128] 下面将通过实施例更详细地描述本发明。然而,这些实施例并不限制本发明。

[0129] 在实施例和比较例中,使用表1所示的线性低密度聚乙烯本身作为基础树脂。在表1中,LLDPE1为Dow Chemical Company生产的Dowlex 2049G,LLDPE2为Dow Chemical Company生产的Dowlex 2042G。

[0130]

表 1

缩写	LLDPE1	LLDPE2	LLDPE3	LLDPE4	LLDPE5	LLDPE6	LLDPE7	LLDPE8	LLDPE9
种类	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯	线性低密度聚乙烯
催化剂	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N	Z-N
共聚单体的碳数	8	8	8	8	8	8	6	6	4
共聚单体的种类	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-辛烯	1-己烯	4-甲基-戊烯-1	1-丁烯
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	0.926	0.930	0.935	0.926	0.920	0.935	0.924	0.927	0.920
熔点 Tm [°C]	120	121	122	124	122	126	120	123	122
熔化热 ΔHr [J/g]	108	121	140	116	100	140	92	104	76
MFR [g/10min]	1.1	1.0	2.5	2.0	1.0	1.0	1.4	2.3	1.0
拉伸模量 [MPa]	260	350	450	500	340	750	200	330	350

[0131] 在表1中,如下测量熔点Tm和熔化热 ΔHr。作为测试样品,使用2mg作为基础树脂的颗粒形式的线性低密度聚乙烯。根据JIS K7121(1987)中描述的热流型差示扫描量热法,将

样品以10°C/min的加热速率从30°C加热至200°C,然后以10°C/min的冷却速率冷却至30°C。然后将样品以10°C/min的加热速率再次从30°C加热至200°C以获得DSC曲线。将其吸热峰的顶点温度作为基础树脂的熔点,并将吸热峰的面积作为基础树脂的熔化热 $\Delta H_r$ 。作为测定装置,使用热流型差示扫描量热计(DSC7020、SII Nanotechnology Inc制造)。

[0132] 在表1中,如下测量拉伸模量。根据JIS K7161-2(2014)如下测量作为基础树脂的线性低密度聚乙烯的拉伸模量。首先,通过以下方法将表1中的每种原材料成型为厚度为4mm的压片。具体而言,将厚度为4mm的模具放置在加热至200°C的热压机上,将原材料放入模具中,使其熔融,然后在15MPa的压力下加压5分钟。然后,将模具移至200°C的热压机中,以15MPa的压力继续加压直至其达到环境温度,从而制造片材。从获得的片材冲裁出1A哑铃形测试件。将测试件在正常条件下进行24小时的调理,然后使用Shimadzu Corporation制造的Autograph AGS-X万能测试机以1mm/min的测试速度进行测试,以测定其拉伸模量。

[0133] 在表1中,通过前述方法测定MFR。具体而言,根据JIS K7210-1(2014),在温度190°C、负荷2.16kg的条件下进行测量。

[0134] 在实施例和比较例中,使用二氧化碳作为物理发泡剂。

[0135] 实施例1至3及比较例1至7

[0136] 树脂颗粒的生产:

[0137] 将100质量份表2-1和2-2中所示类型的线性低密度聚乙烯和0.02质量份作为泡孔控制剂的硼酸锌(由Borex制造的Firebrake ZB Fine)进料至挤出机并在挤出机中熔融和捏合以获得熔融树脂。将熔融树脂以线材形式通过模头挤出,

[0138] 在水中冷却的同时收取,并用造粒机切割以获得平均质量为1.5mg/颗粒、L/D为1.8的树脂颗粒(树脂颗粒生产步骤)。

[0139] 通过分散介质释放发泡法生产发泡珠粒(一级发泡):

[0140] 在内部体积为5L的高压釜中装入3L水作为分散介质,向其中添加1kg树脂颗粒。向分散介质中进一步添加0.3质量份作为分散剂的云母(由Yamaguchi Mica Co.,Ltd.制造的A-11)和0.03质量份十二烷基苯磺酸钠(由Daiichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.制造的S-20F)作为表面活性剂(分散步骤)。在搅拌下将高压釜中的内容物加热至表2-1和2-2中所示的发泡温度,同时将作为物理发泡剂的二氧化碳注入高压釜中,直至达到表2中所示的高压釜的内部压力,由此得到可发泡树脂颗粒(发泡剂浸渍步骤)。在该温度下保持10分钟后(高温峰形成步骤),打开高压釜的一端,同时用加压二氧化碳将高压釜的内部压力保持在表2-1和表2-2所示的压力下,以将可发泡树脂颗粒与分散介质一起释放到大气压中以使可发泡树脂颗粒发泡,从而获得一级发泡珠粒(发泡步骤)。发泡时高压釜中内容物的温度作为发泡温度示于表2-1和2-2中。

[0141] 在实施例和比较例中,测量通过分散介质释放发泡法获得的一级发泡珠粒的堆积密度。结果显示在表2-1和2-2中。通过使发泡珠粒在23°C、50%相对湿度和1atm的气氛中静态放置2天来对发泡珠粒进行调理调节后测量堆积密度。

[0142]

表 2-1

实施例		1	2	3	1	2
比较例					1	2
线性低密度聚乙烯树脂的种类		LLDPE1	LLDPE1	LLDPE2	LLDPE3	LLDPE4
一级发泡珠粒	发泡温度[°C]	122.5	123.0	122.5	123.8	121.0
	高压釜内的压力[MPa(G)]	4.1	4.0	4.1	4.2	4.4
	堆积密度[kg/m <sup>3</sup> ]	66	71	93	77	47
物理性质	泡孔内的压力[MPa(G)]	0.59	0.61	0.54	0.60	0.38
	蒸气压[MPa(G)]	0.06	0.05	0.09	0.07	0.02
	加热时间[s]	15	15	15	15	10
生产条件	堆积密度[kg/m <sup>3</sup> ]	19	24	20	31	23
	平均泡孔直径[μm]	155	157	146	115	80
	闭孔含量[%]	97	98	95	75	90
物理性质	ΔH1 [J/g]	120	119	130	150	125
	ΔHh [J/g]	32	30	31	28	28.9
	ΔHh/ΔH1	0.27	0.25	0.24	0.19	0.23
	ΔH2 [J/g]	108	108	121	140	116
	10Tm - 1090 [J/g]	106	106	118	131	150
评价	ΔH1>10Tm - 1090	满足	满足	满足	满足	不满足
允许模内模塑的压力范围		A	A	B	D	C

[0143]

表 2-2

比较例		3	4	5	6	7
线性低密度聚乙烯树脂的种类		LLDPE5	LLDPE6	LLDPE7	LLDPE8	LLDPE9
一级发泡珠粒	生产条件	发泡温度[°C] 121.0	124.5	117.5	123.5	121.5
	物理性质	高压釜内的压力[MPa(G)] 4.0	4.0	3.9	3.8	4.0
		堆积密度[kg/m <sup>3</sup> ] 84	77	78	62	66
二级发泡珠粒	生产条件	泡孔内的压力[MPa(G)] 0.45	0.04	0.63	0.06	0.64
		蒸气压[MPa(G)] 0.02	0.08	0.07	0.06	0.25
		加热时间[s] 10	15	10	15	15
物理性质	堆积密度[kg/m <sup>3</sup> ] 23	26	21	23	21	21
	平均泡孔直径[μm] 123	93	105	230	107	107
	闭孔含量[%] 78	70	85	95	88	88
	ΔHI [J/g] 95	145	101	120	101	101
	ΔHh [J/g] 29	30	28.6	28.9	30	30
	ΔHh/ΔHI 0.31	0.21	0.28	0.24	0.30	0.30
评价	ΔH2 [J/g] 100	140	92	104	76	76
	10Tm - 1090 [J/g] 130	170	110	137	130	130
	ΔHI > 10Tm - 1090 不满足	不满足	不满足	不满足	不满足	不满足
允许模内模塑的压力范围		D	D	D	C	D

[0144] 发泡珠粒的堆积密度：

[0145] 在表2-1和2-2中,通过前述方法测量通过一级发泡获得的发泡珠粒的堆积密度。

具体地,将调理后的任意量的发泡珠粒放入体积为1L的量筒中,使得大量发泡珠粒容纳至1L的阶段,从而处于自然沉降的状态。通过将所容纳的发泡珠粒的质量 $W1$  [g]除以所容纳的体积 $V1$  [L] ( $W1/V1$ ) 并将单位换算成 $[kg/m^3]$ 来获得发泡珠粒的堆积密度。

[0146] 通过加压处理生产发泡珠粒(两级发泡):

[0147] 将通过上述分散介质释放发泡方法获得的发泡珠粒储存在可加压的密闭容器中。在将容器保持在 $30^{\circ}C$ 的同时,将压缩空气注入其中以进行加压处理,使得发泡珠粒的泡孔的内部压力增加至表2-1和2-2中所示的值。然后,将发泡珠粒从容器中取出,并通过用具有表2-1和2-2中所示蒸汽压的蒸汽加热并持续表2-1和2-2中所示的加热时间来再次发泡,从而获得两级发泡珠粒。测量通过两级发泡获得的二级发泡珠粒的堆积密度、平均泡孔直径、闭孔含量、总熔化热 $\Delta H1$ 、高温峰熔化热 $\Delta Hh$ 和第二DSC曲线的熔化热 $\Delta H2$ 。另外,对它们的模内模塑性进行了可模塑范围的评价。结果显示在表2-1和2-2中。这些测量和评价是在将两级发泡珠粒在 $23^{\circ}C$ 、50%相对湿度和1atm的气氛中静态放置2天以调理发泡珠粒之后进行的。进一步地,根据表1所示的熔点 $Tm$ 的值和表2-1和2-2所示的 $\Delta H1$ 的值,确定是否满足以下关系:

[0148]  $\Delta H1 > 10 \times Tm - 1090$

[0149] 结果也示于表2-1和2-2中。

[0150] 在表2-1和2-2中,以与一级发泡珠粒相同的方式测量通过两级发泡获得的发泡珠粒的堆积密度。通过以下方法测量两级发泡珠粒的闭孔含量、总熔化热( $\Delta H1$ )、高温峰熔化热( $\Delta Hh$ )和第二次DSC中的熔化热( $\Delta H2$ )。

[0151] 平均泡孔直径:

[0152] 将一个发泡珠粒大致平分。用显微镜对所获得的横截面放大拍照,使得包括放大的整个横截面。在所获得的照片上画一条直线,使得横截面的面积大致平分。将通过从发泡珠粒的周边到其相反周边的线段的长度除以与该线段相交的所有泡孔的数量而获得的值定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。对随机选择的20个发泡珠粒进行上述操作,将20个发泡珠粒的平均泡孔直径算术平均所获得的值定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。

[0153] 闭孔含量:

[0154] 通过先前描述的方法测量发泡珠粒的闭孔含量。将发泡珠粒在 $23^{\circ}C$ 、大气压、相对湿度50%的恒温室中静置2天以进行老化。在同一恒温室中,对由此老化的发泡珠粒作为测量样品,通过下述水浸法测量精确的表观体积 $Va$ 。将已测量表观体积 $Va$ 的测量样品完全干燥,并根据ASTM D-2856-70的程序C使用Toshiba Beckman Inc.制造的空气对比比重仪,型号930测量其真实体积 $Vx$ 。根据体积 $Va$ 和 $Vx$ ,通过下面所示的公式计算闭孔含量。使用五个测量样品进行上述测量,并将其算术平均值定义为发泡珠粒的闭孔含量。

[0155] 闭孔含量(%) =  $(Vx - W/\rho) \times 100 / (Va - W/\rho)$

[0156] 其中

[0157]  $Vx$ 表示通过上述方法测得的发泡珠粒的真实体积,其对应于构成发泡珠粒的树脂的体积与发泡珠粒中所有闭孔的总体积( $cm^3$ )之和,

[0158]  $Va$ 表示发泡珠粒的表观体积( $cm^3$ ),其是根据将发泡珠粒浸入量筒中的水中时水位的上升来测量的,

[0159]  $W$ 是用于测量的测量样品的重量(g);和

[0160]  $\rho$ 是构成发泡珠粒的树脂的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

[0161] 高温峰熔化热  $\Delta H_h$ 和总熔化热  $\Delta H_1$ ：

[0162] 根据JIS K7121 (1987)通过热流型差示扫描量热法(DSC),使用约2mg发泡珠粒作为测试样品测量发泡珠粒的高温峰熔化热  $\Delta H_h$ 和总熔化热  $\Delta H_1$ 。具体地,将发泡珠粒样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ 以获得第一次DSC曲线。在第一次DSC曲线中,将线性低密度聚乙烯固有的熔融峰(固有峰)的面积与出现在比固有峰高的温度侧的一个或多个熔融峰(高温峰)的面积之和定义为发泡珠粒的总熔化热  $\Delta H_1$ 。另外,将高温峰的面积定义为高温峰的熔化热  $\Delta H_h$ 。作为测量装置,使用热流型差示扫描热量计(SII Nanotechnology Inc.制造,型号:DSC7020)。

[0163] 第二次DSC曲线的熔化热  $\Delta H_2$ ：

[0164] 然后将获得第一次DSC曲线时已加热至 $200^\circ\text{C}$ 的发泡珠粒样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率冷却至 $30^\circ\text{C}$ ,然后再次以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 加热至 $200^\circ\text{C}$ ,得到第二次DSC曲线。将第二次DSC曲线中吸热峰的面积定义为树脂的熔化热  $\Delta H_2$ 。

[0165] 可模塑范围的评价：

[0166] 将实施例和比较例中获得的发泡珠粒根据下述方法“在以 $0.01\text{MPa}$ 变化的模塑压力下的模内模塑”,在以 $0.01\text{MPa}$ 在 $0.08$ 至 $0.15$  [ $\text{MPa}$  (G) :表压]之间变化的模塑压力下(即在总共八个模塑压力下)进行模内模塑。对得到的模塑制品分别进行关于下述的可二次发泡性、熔结性和可恢复性这3个项目的5级评价。评价结果示于表3-1和表3-2。在所有三个评价项目中显示出最好的5级的模塑制品被判定为合格产品。基于测定结果,根据下示标准评价发泡珠粒的可模塑范围。结果显示在表2-1和2-2中。通过检查可模塑范围,可以评价发泡珠粒的模内模塑性。

[0167] A:有3个或更多个模塑压力能够模塑合格产品

[0168] B:有2个模塑压力能够模塑合格产品

[0169] C:有1个模塑压力能够模塑合格产品

[0170] D:未在任何模塑压力下模塑合格产品

[0171] 表3-1

模塑压力 (MPaG)	评价项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	
0.08	可发泡性	-	-	-	-	-	
	熔结性	-	-	-	-	-	
	可恢复性	-	-	-	-	-	
0.09	可发泡性	4	3	-	-	1	
	熔结性	1	1	-	-	3	
	可恢复性	5	5	-	-	5	
0.10	可发泡性	4	5	-	-	3	
	熔结性	2	5	-	-	5	
	可恢复性	5	5	-	-	5	
0.11	可发泡性	5	5	-	-	5	
	熔结性	5	5	-	-	5	
	可恢复性	5	5	-	-	5	
0.12	可发泡性	5	5	3	-	-	
[0173]	熔结性	5	5	4	-	-	
	可恢复性	5	5	5	-	-	
	0.13	可发泡性	5	5	5	5	-
		熔结性	5	5	5	4	-
		可恢复性	5	4	5	4	-
	0.14	可发泡性	-	-	5	5	-
		熔结性	-	-	5	5	-
		可恢复性	-	-	5	4	-
	0.15	可发泡性	-	-	5	5	-
		熔结性	-	-	5	5	-
		可恢复性	-	-	4	3	-
	可模塑范围		0.11-0.13	0.10-0.12	0.13-0.14	-	0.11

[0174] 表3-2

模塑压力 (MPaG)	评价项目	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
0.08	可发泡性	5	-	2	-	4
	熔结性	4	-	1	-	1
	可恢复性	4	-	5	-	5
0.09	可发泡性	5	-	2	-	4
	熔结性	5	-	2	-	1
	可恢复性	3	-	5	-	5
0.10	可发泡性	5	-	3	3	4
	熔结性	5	-	4	4	1
	可恢复性	3	-	5	5	5
0.11	可发泡性	-	-	4	5	5
	熔结性	-	-	5	5	5
	可恢复性	-	-	5	5	4
0.12	可发泡性	-	-	5	5	5
	熔结性	-	-	5	5	2
	可恢复性	-	-	4	4	4
0.13	可发泡性	-	4	5	-	-
	熔结性	-	4	5	-	-
	可恢复性	-	5	3	-	-
0.14	可发泡性	-	5	5	-	-
	熔结性	-	5	5	-	-
	可恢复性	-	3	3	-	-
0.15	可发泡性	-	5	-	-	-
	熔结性	-	5	-	-	-
	可恢复性	-	3	-	-	-
可模塑范围		-	-	-	0.11	-

[0177] 在以0.01MPa变化的模塑压力下的模内模塑：

[0178] 通过下文所述的“发泡珠粒模塑制品的生产”方法，在0.08至0.15[MPa (G) :表压]之间以0.01MPa的增量变化的模塑压力(模塑蒸汽压力)下生产模塑制品，如表3-1和3-2中所示。将脱模后的模塑制品各自在80℃的烘箱中静置12小时进行老化。将老化后的模塑制品在相对湿度50%、23℃、1atm的条件下静置24小时，进行调理调节。然后，对模塑制品进行可二次发泡性(以下也简称为可发泡性)、熔结性、可恢复性这3个评价项目的1至5级(第5级最好、第1级最差)评价。结果显示在表3-1和3-2中。将三个项目全部评价为5级的蒸汽压力

定义为可模塑蒸汽压力(能够模塑合格产品的蒸汽压力)。能够模塑的蒸汽压力范围越宽,能够模塑合格产品的模塑加热温度范围越宽。在表3-1和3-2中,符号“-”表示未进行评价,因为显然不能获得合格产品。

[0179] 可二次发泡性:

[0180] 在发泡珠粒模塑制品的中心部分画出100mm×100mm的矩形。然后,从这个矩形的一个角画一条对角线。计数形成为与该对角线重叠并且大于边长为1mm的正方形的空隙(即,发泡珠粒之间的间隙)的数量。根据以下标准分5级评价发泡珠粒模塑制品的可发泡性。

[0181] 5:空隙数量小于5个

[0182] 4:空隙数量为5个或更大且小于10个

[0183] 3:空隙数量为10个或更大且小于15个

[0184] 2:空隙数量为15个或更大且小于20个

[0185] 1:空隙数量为20个或更大

[0186] 熔结性:

[0187] 将发泡珠粒模塑制品沿纵向弯曲并折断以大致平分。目视观察暴露的断裂面,并计数在其界面处剥离的发泡珠粒的数量和内部断裂的发泡珠粒的数量。然后,计算内部破裂的发泡珠粒的数量与在其界面处剥离的发泡珠粒和内部破裂的发泡珠粒的数量的总数的比率。将该比率的百分比值(%)定义为熔结率。根据所获得的熔结率,根据以下标准分5级评价熔结性。

[0188] 5:熔合率为80%或更大

[0189] 4:熔合率为60%或更大且小于80%

[0190] 3:熔合率为40%或更大且小于60%

[0191] 2:熔合率为20%或更大且小于40%

[0192] 1:熔合率小于20%

[0193] 可恢复性:

[0194] 评价发泡珠粒模塑制品中是否存在模塑凹陷,即是否存在模塑制品的中心比模塑制品的端部更加低陷的状态。具体地,测量所获得的发泡珠粒模塑制品的中心部分和四个角部分的厚度。计算中央部分的厚度与四个角部分中最厚部分的厚度之比。基于所获得的厚度比,根据以下标准分5级评价可恢复性。

[0195] 5:厚度比为99%或更大

[0196] 4:厚度比为98%或更大且小于99%

[0197] 3:厚度比为96%或更大且小于98%

[0198] 2:厚度比为90%或更大且小于96%

[0199] 1:厚度比小于90%

[0200] 从表3-1和表3-2可以看出,在实施例1中,在0.11-0.13MPaG的模塑压力范围内,所有三个项目的评价都为5级。在实施例2中,在0.10-0.12MPaG的模塑压力范围内,所有三个项目的评价都为5级。在实施例3中,在0.13-0.14MPaG的模塑压力范围内,所有三个项目的评价都为5级。也就是说,实施例1至3的发泡珠粒被认为具有能够模塑合格产品的宽的模塑加热温度范围。另一方面,在比较例2和6中,仅当模塑压力为0.11MPaG时,所有三个项目的

评价都为5级。也就是说,比较例2和6的发泡珠粒具有可模塑合格产品的有限的模塑加热温度范围。此外,在比较例1、3、4、5和7中,没有所有三个项目的评价都为5级的模塑压力,因此,比较例1、3、4、5和7的发泡珠粒未能产生合格产品。

[0201] 发泡珠粒模塑制品的生产:

[0202] 将通过两级发泡获得的发泡珠粒在23℃下干燥24小时,并在模具中模塑以形成发泡珠粒模塑制品。

[0203] 首先,将发泡珠粒填充到长度为200mm、宽度为65mm、厚度为40mm的平板模具中,其中在不施加内部压力的情况下将裂纹量调节至8mm(20%)。然后,合模成型模具,并在模具两侧的排水阀打开的情况下供给蒸汽5秒来进行预热,然后在0.01MPa(G)下进行单向加热。然后,在0.01MPa(G)下从相反方向进行单向加热后,以表4所示的模塑压力[MPa(G):表压]用蒸汽加热8秒(主加热)。

[0204] 主加热结束后,释放压力,用水冷却直至模具内表面所附的压力表降至0.02MPa(G)后,打开模具,将模塑制品从模具中取出。将所得模塑制品在60℃的烘箱中老化12小时,然后缓慢冷却以获得发泡珠粒模塑制品。

[0205] 测量所得发泡珠粒模塑制品的收缩率、模塑制品的密度和50%压缩应力,并评价表面光滑度。结果显示在表4中。顺便提及,表4中的符号“-”表示不能得到合格产品(比较例1、3、4、5和7),因此,没有测量模塑制品的密度和50%压缩应力,没有评价表面光滑度。

[0206]

表 4

实施例		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
比较例											
模塑压力 [MPa(G)]		0.11	0.10	0.13	0.14	0.11	0.09	0.14	0.12	0.11	0.11
收缩率 [%]		3.0	2.5	2.3	4.0	3.0	4.5	4.5	4.0	2.8	4.5
模塑制品的 物理性质	模塑制品的密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	24	29	26	-	27	-	-	-	28	-
	50% 压缩测试	23	26	24	-	24	-	-	-	23.5	-
	测试件的密度 [g/cm <sup>3</sup> ] 50%压缩应力 [kPa]	125	142	130	-	127	-	-	-	130	-
模塑制品的表面光滑度		A	A	A	-	A	-	-	-	B	-

[0207] 表4中的各种测量和评价如下进行。

[0208] 模塑制品的密度：

[0209] 通过将所获得的发泡珠粒模塑制品的重量除以发泡珠粒模塑制品的体积获得密度。通过水浸法测定发泡珠粒模塑制品的体积。

[0210] 模内模塑后发泡珠粒模塑制品的收缩率:

[0211] 测量获得的发泡珠粒模塑制品的纵向长度,由其根据下式确定模内模塑后发泡珠粒模塑制品的收缩率。模塑制品的收缩率是尺寸稳定性的指标。

[0212]  $\text{收缩率}(\%) = [200[\text{mm}] - (\text{模塑制品的纵向长度}[\text{mm}])] / 200[\text{mm}] \times 100$

[0213] 50%应变时的压缩应力:

[0214] 从发泡珠粒模塑制品的中心部分切出长度为50mm、宽度为50mm、厚度为25mm的测试件,不包括表皮。根据JIS K6767(1999)在10mm/min的压缩速率下测定50%压缩应力。用于该测量的测试件的表观密度作为测试件的密度示于表中。以与发泡珠粒模塑制品的密度测量相同的方式进行测试件的密度的测量,除了使用从模塑制品切下的不包括表皮的测试件。50%压缩应力是发泡珠粒模塑制品的刚性的指标。

[0215] 表面光滑度的评价方法:

[0216] 目视观察所得发泡珠粒模塑制品以根据以下标准评价表面光滑度。

[0217] A:在发泡珠粒模塑制品的表面上几乎没有观察到珠粒间间隙,并且其显示出良好的表面状态,其中由模具转移、模塑痕迹等引起的不均匀性不明显。

[0218] B:在发泡珠粒模塑制品的表面上观察到轻微的珠粒间间隙,或者轻微地观察到由于模具转移、模塑痕迹等造成的不均匀性。

[0219] C:在发泡珠粒模塑制品的表面上观察到珠粒间间隙,或者观察到由于模具转移、模塑痕迹等造成的不均匀性。

[0220] 比较例1涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-辛烯共聚物LLDPE3作为基础树脂的发泡珠粒。基础树脂的密度和熔体流动速率以及发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过大。无法模塑良好的模塑制品。

[0221] 比较例2涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-辛烯共聚物LLDPE4作为基础树脂的发泡珠粒。基础树脂的熔体流动速率过高。可获得良好模塑制品的模塑压力范围窄。

[0222] 比较例3涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-辛烯共聚物LLDPE5作为基础树脂的发泡珠粒。基础树脂的密度和发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过小。无法模塑良好的模塑制品。

[0223] 比较例4涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-辛烯共聚物LLDPE6作为基础树脂的发泡珠粒。基础树脂的密度和熔点过高,发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过大。无法模塑良好的模塑制品。

[0224] 比较例5涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-己烯(具有6个碳原子的 $\alpha$ -烯烃)共聚物LLDPE7作为基础树脂的发泡珠粒。发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H1$ )过小。无法模塑良好的模塑制品。

[0225] 比较例6涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-4-甲基戊烯-1(具有6个碳原子的 $\alpha$ -烯烃)共聚物LLDPE8作为基础树脂的发泡珠粒。基础树脂的熔体流动速率过高,可获得良好模塑制品的模塑压力范围窄。此外,发泡珠粒的平均泡孔直径大。所得模塑制品的表面光滑度降低。

[0226] 比较例7涉及使用作为线性低密度聚乙烯的乙烯-1-丁烯(具有4个碳原子的 $\alpha$ -烯

烃)共聚物LLDPE9作为基础树脂的发泡珠粒。发泡珠粒的总熔化热( $\Delta H_1$ )小。无法模塑良好的模塑制品。

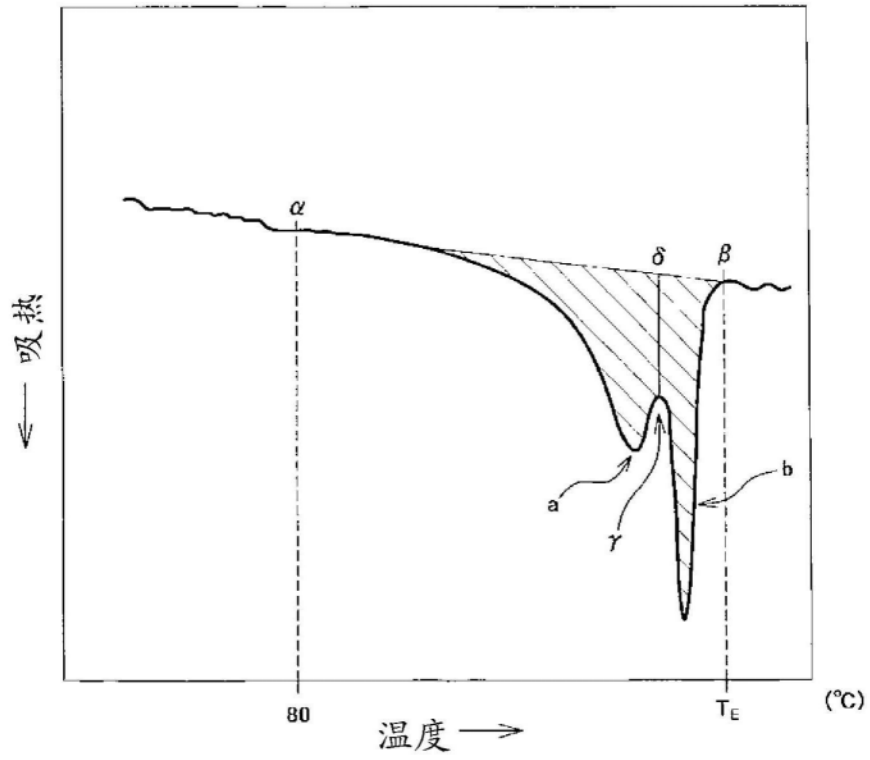


图1

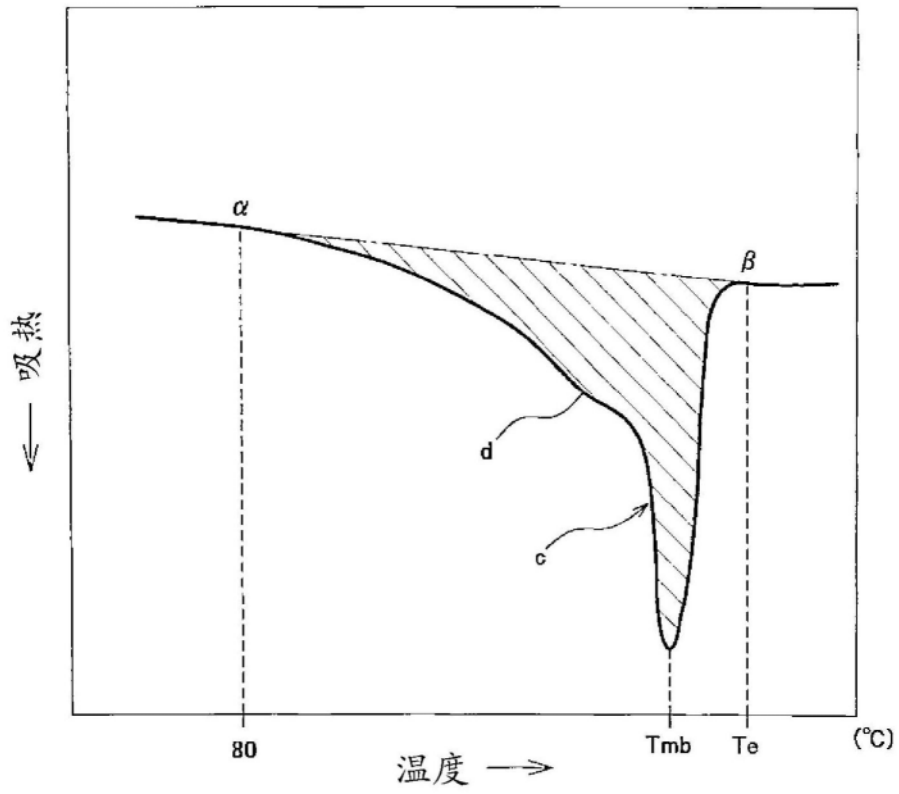


图2