



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117377719 A

(43) 申请公布日 2024.01.09

(21) 申请号 202280037520.2

(22) 申请日 2022.06.17

(30) 优先权数据

2021-105922 2021.06.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024274 2022.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270426 JA 2022.12.29

(71) 申请人 株式会社JSP

地址 日本东京都

(72) 发明人 坂村拓映 太田肇

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司

11372

专利代理师 吴大建 霍玉娟

(51) Int.Cl.

C08J 9/22 (2006.01)

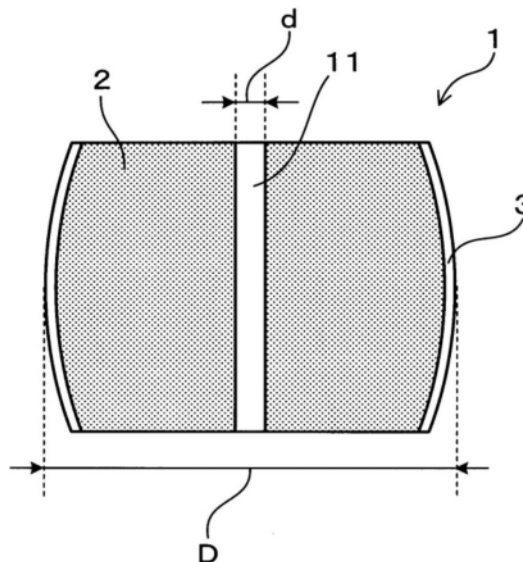
权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

聚丙烯系树脂发泡颗粒、其制造方法以及聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体

(57) 摘要

具有贯通孔的筒形状的聚丙烯系树脂发泡颗粒(1)及其制造方法。发泡颗粒(1)中的贯通孔(11)的平均孔径(d)小于1mm。上述平均孔径(d)与发泡颗粒(1)的平均外径(D)之比d/D为0.4以下。发泡颗粒(1)具有发泡芯层(2)和熔接层(3)。发泡芯层(2)与熔接层(3)的质量比为发泡芯层:熔接层=99.5:0.5~85:15。构成发泡芯层(2)的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa,熔点T_mc为150℃以下。



1. 一种聚丙烯系树脂发泡颗粒,其是具有贯通孔的筒形状的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,

所述发泡颗粒中的所述贯通孔的平均孔径 d 小于 1mm ,并且所述平均孔径 d 与所述发泡颗粒的平均外径 D 之比 d/D 为 0.4 以下,

所述发泡颗粒具有由聚丙烯系树脂构成的发泡芯层和将该发泡芯层包覆的熔接层,

所述发泡芯层与所述熔接层的质量比为发泡芯层:熔接层= $99.5:0.5 \sim 85:15$,

构成所述发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为 800MPa 以上且小于 1200MPa ,熔点 T_{mc} 为 150°C 以下。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,在与所述贯通孔的贯通方向垂直的方向上的所述发泡颗粒的截面中,所述贯通孔的圆形度为 0.90 以上。

3. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述发泡颗粒的表观密度与堆积密度之比为 1.7 以上且 1.9 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述发泡颗粒的平均外径 D 为 2mm 以上且 5mm 以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述发泡颗粒的由下述式(I)表示的平均壁厚 t 为 1.2mm 以上且 2mm 以下,

平均壁厚 $t = (\text{所述平均外径}D - \text{所述平均孔径}d) / 2 \cdots (I)$

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述发泡颗粒的独立气泡率为 90% 以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述熔接层由聚烯烃系树脂构成,构成该熔接层的聚烯烃系树脂的熔点比构成所述发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔点低。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,所述发泡颗粒的表观密度为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 以上且 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以下。

9. 一种聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体,其是对权利要求1~8中任一项所述的聚丙烯系树脂发泡颗粒进行模内成形而成的聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体,其中,

该发泡颗粒成形体的开放气泡率为 2.5% 以上且 12% 以下。

10. 一种聚丙烯系树脂发泡颗粒的制造方法,其是制造聚丙烯系树脂发泡颗粒的方法,其中,

所述聚丙烯系树脂发泡颗粒的制造方法具有:

在密闭容器内使具有贯通孔的筒形状的多层树脂颗粒分散于分散介质中的工序;

使发泡剂浸渍到分散于所述分散介质中的所述多层树脂颗粒的工序;以及

使包含所述发泡剂的所述多层树脂颗粒发泡而制造发泡颗粒的工序,

所述多层树脂颗粒具有由聚丙烯系树脂构成的芯层和将该芯层包覆的熔接层,

所述多层树脂颗粒中的所述贯通孔的平均孔径 d_r 小于 0.25mm ,并且所述平均孔径 d_r 与所述多层树脂颗粒的平均外径 D_r 之比 d_r/D_r 为 0.4 以下,

所述多层树脂颗粒中的所述芯层与所述熔接层的质量比为芯层:熔接层= $99.5:0.5 \sim 85:15$,

构成所述芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为 800MPa 以上且小于 1200MPa 、且熔点

Tmrc为150℃以下。

聚丙烯系树脂发泡颗粒、其制造方法以及聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体

技术领域

[0001] 本公开涉及具有贯通孔的筒形状的聚丙烯系树脂发泡颗粒及其制造方法、对聚丙烯系树脂发泡颗粒进行模内成形而成的发泡颗粒成形体。

背景技术

[0002] 聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体轻量,缓冲性、刚性等优异,因此被用于包装材料、容器、缓冲材料等各种用途。聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体例如通过如下模内成形法来制造:将聚丙烯系树脂发泡颗粒填充到成形模内,用蒸汽加热,由此使发泡颗粒二次发泡,并且使其表面熔融而相互熔接,成形为所期望的形状。

[0003] 如上所述,发泡颗粒成形体通过发泡颗粒的模内成形来制造,但刚模内成形后的发泡颗粒成形体容易因二次发泡而膨胀。因此,为了得到所期望的形狀的发泡颗粒成形体,通常在成形模内通过水、空气等使发泡颗粒成形体冷却后脱模。

[0004] 若将模内成形后的发泡颗粒成形体在常温下保管,则在模内成形时流入到发泡颗粒成形体的气泡内的蒸汽在气泡中冷凝,气泡内变为负压,发泡颗粒成形体产生体积收缩,成形体有时会大幅变形。因此,在将发泡颗粒成形体脱模后,通常需要例如在调整为60℃至80℃左右的温度的高温气氛下静置预定时间而使发泡颗粒成形体的形状恢复的养护工序。

[0005] 在聚丙烯系树脂发泡颗粒的模内成形中,养护工序需要设备投资、或者该工序需要时间,因此省略养护工序关系到发泡颗粒成形体的生产率的大幅提高。例如,在专利文献1中公开了使由发泡层和熔接层构成的发泡颗粒在颗粒间维持有空隙的状态下熔接的技术,根据专利文献1,能够省略养护工序。另外,在专利文献2中公开了对使用了熔点、熔体流动指数、以及Z均分子量等被调整为特定的范围的聚丙烯系树脂的发泡颗粒进行模内成形的技术,根据专利文献2,能够缩短养护时间。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2003-39565号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2000-129028号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 然而,在专利文献1所记载的技术中,虽然能够省略养护工序,但由于在成形体的发泡颗粒间形成多个空隙,因此发泡颗粒成形体的外观显著变差,根据其用途,刚性不充分。在专利文献2的技术所记载的技术中,虽然能够缩短养护工序,但依然需要养护工序,在省略了养护工序的情况下,发泡颗粒成形体显著收缩、变形,难以得到具有所期望的形狀的发泡颗粒成形体。

[0012] 近年来,例如在机动车用构件的用途中,以弯曲弹性模量为800MPa以上且小于

1200MPa的聚丙烯系树脂为基材树脂的聚丙烯系树脂发泡颗粒的需求提高。这是因为,这样的发泡颗粒的模内成形性优异,并且发泡颗粒成形体的刚性也优异,容易将能量吸收性能等特性调整至所期望的范围。但是,在使用以具有上述弯曲弹性模量的聚丙烯系树脂为基材树脂的发泡颗粒来模内成形密度小的发泡颗粒成形体的情况下,如果省略养护工序,则发泡颗粒成形体显著收缩、变形,难以得到具有所期望的形狀的发泡颗粒成形体。

[0013] 本发明是鉴于上述背景而完成的,其目的在于提供一种能够通过模内成形制造轻量且即使省略养护工序也具有所期望的形狀的、外观以及刚性优异的发泡颗粒成形体的聚丙烯系树脂发泡颗粒及其制造方法。另外,目的在于提供一种聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体,其是对上述聚丙烯系树脂发泡颗粒进行模内成形而成的,轻量且外观以及刚性优异。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] 本发明的一个方式是一种聚丙烯系树脂发泡颗粒,其是具有贯通孔的筒形状的聚丙烯系树脂发泡颗粒,其中,

[0016] 上述发泡颗粒中的上述贯通孔的平均孔径 d 小于1mm,并且上述平均孔径 d 与上述发泡颗粒的平均外径 D 之比 d/D 为0.4以下,

[0017] 上述发泡颗粒具有由聚丙烯系树脂构成的发泡芯层和将该发泡芯层包覆的熔接层,

[0018] 上述发泡芯层与上述熔接层的质量比为发泡芯层:熔接层=99.5:0.5~85:15,

[0019] 构成上述发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa,熔点 T_{mc} 为150℃以下。

[0020] 本发明的另一方式是一种聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体,其是对上述聚丙烯系树脂发泡颗粒进行模内成形而成的聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体,其中,

[0021] 该发泡颗粒成形体的开放气泡率为2.5%以上且12%以下。

[0022] 本发明的又一方式是一种聚丙烯系树脂发泡颗粒的制造方法,其是制造聚丙烯系树脂发泡颗粒的方法,其中,

[0023] 所述聚丙烯系树脂发泡颗粒的制造方法具有:

[0024] 在密闭容器内使具有贯通孔的筒形状的多层树脂颗粒分散于分散介质中的工序;

[0025] 使发泡剂浸渍到分散于上述分散介质中的上述多层树脂颗粒的工序;以及

[0026] 使包含上述发泡剂的上述多层树脂颗粒发泡而制造发泡颗粒的工序,

[0027] 上述多层树脂颗粒具有由聚丙烯系树脂构成的芯层和将该芯层包覆的熔接层,

[0028] 上述多层树脂颗粒的上述贯通孔的平均孔径 d_r 小于0.25mm,并且上述平均孔径 d_r 与上述多层树脂颗粒的平均外径 D_r 之比 d_r/D_r 为0.4以下,

[0029] 上述芯层与上述熔接层的质量比为芯层:熔接层=99.5:0.5~85:15,

[0030] 构成上述芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa、且熔点 T_{mrc} 为150℃以下。

[0031] 发明效果

[0032] 根据上述聚丙烯系树脂发泡颗粒,能够通过模内成形制造轻量且即使省略养护工序也具有所期望的形狀的、外观以及刚性优异的发泡颗粒成形体。另外,上述聚丙烯系树脂发泡颗粒可以在从低温至高温的宽范围的成形加热温度下成形,成形周期也短。

[0033] 另外,上述聚丙烯系树脂发泡颗粒成形体容易轻量化,外观以及刚性优异。

附图说明

- [0034] 图1是发泡颗粒的外观的示意图。
- [0035] 图2是与发泡颗粒的贯通孔的贯通方向平行的方向上的发泡颗粒截面的示意图。
- [0036] 图3是与发泡颗粒的贯通孔的贯通方向正交的方向上的发泡颗粒截面的示意图。
- [0037] 图4是表示高温峰的面积的计算方法的说明图。

具体实施方式

[0038] 在本说明书中,表示数值范围的“A~B”与“A以上且B以下”同义,作为包含作为该数值范围的端点的A以及B的值的范围而使用。另外,在作为下限来表现数值或物性值的情况下,是指该数值或物性值以上,在作为上限来表现数值或物性值的情况下,是指该数值或物性值以下。另外,“重量%”与“质量%”、“重量份”与“质量份”分别实质上同义。另外,在本说明书中,将聚丙烯系树脂发泡颗粒适当称为“发泡颗粒”,将发泡颗粒成形体适当称为“成形体”。此外,具有由聚丙烯系树脂构成的发泡芯层的发泡颗粒一般被称为聚丙烯系树脂发泡颗粒。

[0039] 发泡颗粒能够用于发泡颗粒成形体的制造。具体而言,可以通过进行将多个发泡颗粒填充到成形模内、供给蒸汽等加热介质而使上述发泡颗粒相互熔接的成形工序来制造成形体。即,通过对发泡颗粒进行模内成形,能够得到成形体。

[0040] 发泡颗粒为具有贯通孔的筒形状。贯通孔的平均孔径d小于1mm,并且平均孔径d与发泡颗粒的平均外径D之比d/D为0.4以下。发泡颗粒具有发泡芯层和熔接层,发泡芯层与熔接层的质量比为发泡芯层:熔接层=99.5:0.5~85:15。构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa,熔点T_m为150℃以下。通过对这样的发泡颗粒进行模内成形,即使在制造密度低的成形体的情况下,也能够省略养护工序。即,即使省略使脱模后的成形体在例如调整为60℃至80℃左右的温度的高温气氛下静置预定时间的养护工序,也能够制造轻量且具有所期望的形状的、外观以及刚性优异的发泡颗粒成形体。在省略养护工序的情况下,例如,通过将脱模后的成形体在例如23℃的环境中静置12小时以上,能够使成形体的形状稳定。此外,在上述制造方法中,可以进行对填充到成形模内之前的发泡颗粒预先赋予内压的前处理加压,也可以不进行前处理加压。即使不进行前处理加压,也能够省略养护工序的同时,制造具有所期望的形状的、外观以及刚性优异且轻量的发泡颗粒成形体。认为这是因为发泡颗粒具有适度的二次发泡性。另外,通过使用上述发泡颗粒,能够省略养护工序而进行成形,但也可以进行养护工序。

[0041] 在图1~图3中举例示出了发泡颗粒,但本发明并不限于这些附图。如图1以及图2所示,发泡颗粒1为筒形状,具有贯通孔11。发泡颗粒1具有发泡芯层2和熔接层3,熔接层3包覆发泡芯层2。

[0042] 图3表示与贯通孔11的贯通方向垂直的方向(即,与贯通方向正交的方向)上的发泡颗粒1的截面。在该发泡颗粒1的截面中,贯通孔11的圆形度优选为0.90以上。在该情况下,贯通孔相对于来自各方向的压缩不易被压扁,因此后述的成形体的开放气泡率的调整变得更容易,并且成形体的压缩物性进一步提高。另外,能够得到抑制成形体的物性的偏差的效果。从进一步提高上述效果的观点出发,贯通孔的圆形度更优选为0.92以上,进一步优选为0.95以上。例如通过变更用于形成贯通孔的模头的形状,或者将通常在25℃左右的水

温下进行的对线料进行冷却时的水温调整为低温(例如15℃以下),能够将贯通孔的圆形度调整为上述范围。贯通孔的圆形度的上限为1。如后所述,本公开的发泡颗粒的贯通孔的平均孔径 d 小于1mm。这样的平均孔径 d 小的发泡颗粒在制造时贯通孔容易被压扁,圆形度容易变小,但根据上述方法,能够得到圆形度高的发泡颗粒。

[0043] 贯通孔的圆形度如下测定、计算。将从发泡颗粒组中随机选择的50个以上的发泡颗粒在切断面的面积为最大的位置处相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出贯通孔部分的截面积 S (具体而言,开口面积)以及周长 C (即,开口部的周长)。圆形度能够通过以下的式(α)求出。

[0044] 圆形度 $=4\pi S/(C \times C) \cdots (\alpha)$

[0045] 其中, π 是指圆周率。

[0046] 此外,即使在各发泡颗粒的贯通孔的大小为贯通孔径在贯通方向上不一样的情况下,各发泡颗粒的贯通孔的圆形度也如上述那样由发泡颗粒的切断面的面积为最大的位置处的贯通孔的圆形度来决定。

[0047] 如上所述,由于发泡颗粒具有贯通孔,因此能够在更低的成形加热温度(即,低的成形压)下进行成形。认为其理由在于,贯通孔的平均孔径 d 、以及平均孔径 d 与发泡颗粒的平均外径 D 之比 d/D 处于比较小的范围,具有适度的二次发泡性。另外,认为理由在于,在成形工序中,向填充有发泡颗粒的密闭容器内导入蒸汽等加热介质而使发泡颗粒进行二次发泡并使其相互熔接而成形,但若存在贯通孔,则加热介质也通过贯通孔之中,由此发泡颗粒从内外被加热,二次发泡性提高。进一步地,由于能够在低的温度下成形,因此在模内成形后,抑制成形体的变形、显著的收缩,即使省略养护工序也容易得到所期望的形状的成形体。另外,虽然具有适度的二次发泡性,但由于具备贯通孔,二次发泡性不会变得过高,因此模内成形中的水冷时间变短,生产率提高。

[0048] 具有贯通孔的筒形状的发泡颗粒优选具有至少一个贯通圆柱、棱柱等柱状的发泡颗粒的轴向的筒孔。更优选地,发泡颗粒例如为圆柱状、且具有贯通其轴向的筒孔。

[0049] 在发泡颗粒不具有贯通孔的情况下,存在难以在低的成形加热温度下成形成形体的隐患。另外,在省略了养护工序的情况下,存在无法抑制成形体的显著的收缩、变形的隐患。另一方面,即使在发泡颗粒具有贯通孔的情况下,在平均孔径 d 过大的情况下,也存在外观、刚性降低的隐患。另外,在该情况下,存在二次发泡性降低、可成形范围变窄的隐患。从该观点出发,发泡颗粒的平均孔径 d 如上所述小于1mm。从即使省略养护工序也能够得到具有所期望的形状的成形体,并且能够得到外观以及刚性更优异的成形体的观点出发,发泡颗粒的平均孔径 d 优选为0.95mm以下,更优选为0.92mm以下,进一步优选为0.90mm以下。此外,从制造容易性的观点、以及后述的成形体的开放气泡率的调整变得更容易的观点出发,发泡颗粒的平均孔径 d 的下限优选为0.2mm以上,更优选为0.4mm以上。

[0050] 发泡颗粒的平均孔径 d ,除了对后述的树脂颗粒中的贯通孔的孔径 d_r 进行调整以外,还可以通过对发泡颗粒的表观密度、高温峰热量进行调整来进行调整。另外,通过使发泡颗粒为由二级发泡制造的二级发泡颗粒,能够更容易地将平均孔径 d 调整为小的值。

[0051] 通过使发泡颗粒具有小于1mm的贯通孔而变得容易抑制省略了养护工序的情况下的成形体的显著的收缩、变形的理由尚不明确,但可以认为如下。如后所述,对上述发泡颗粒进行模内成形而成的成形体具有来自发泡颗粒的贯通孔等的连通的微小的开放气泡结

构。因而,可以认为,脱模后空气迅速地流入到成形体内部的气泡中,成形体整体的内压升高,其结果是,成形体的尺寸容易早期稳定化。由此可以认为,在发泡颗粒不具有贯通孔的情况下,在省略了养护工序的情况下,无法抑制成形体的显著的收缩、变形。

[0052] 发泡颗粒的贯通孔的平均孔径 d 如下求出。将从发泡颗粒组中随机选择的50个以上的发泡颗粒在切断面的面积为最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出贯通孔部分的截面积(具体而言,开口面积),计算出具有与该面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为发泡颗粒的贯通孔的平均孔径 d 。此外,即使在各发泡颗粒的贯通孔的大小为贯通孔径在贯通方向上不一样的情况下,各发泡颗粒的贯通孔径也如上述那样由发泡颗粒的切断面的面积为最大的位置处的孔径来决定。

[0053] 从筒形状的发泡颗粒的壁厚增加而发泡颗粒的二次发泡性、成形体的刚性提高的观点出发,发泡颗粒的平均外径 D 优选为2mm以上,更优选为2.5mm以上,进一步优选为3mm以上。另一方面,从提高成形时向成形模内的填充性的观点出发,优选为5mm以下,更优选为4.5mm以下,进一步优选为4.3mm以下。

[0054] 平均孔径 d 与发泡颗粒的平均外径 D 之比 d/D 为0.4以下。在比 d/D 大于0.4的情况下,存在成形体的外观降低的隐患,并且存在刚性降低的隐患。另外,在该情况下,存在模内成形时的发泡颗粒的二次发泡性降低、可成形范围变窄的隐患。从使得成形体的外观变得更良好的观点、进一步提高刚性的观点、进一步提高二次发泡性的观点出发, d/D 优选为0.35以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.25以下。此外,从更容易调整后述的成形体的开放气泡率的观点、以及发泡颗粒的制造容易性的观点出发,比 d/D 优选为0.1以上。

[0055] 发泡颗粒的平均外径 D 如下求出。将从发泡颗粒组中随机选择的50个以上的发泡颗粒在切断面的面积为最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出发泡颗粒的截面积(具体而言,也包含贯通孔的开口部分在内的截面积),计算出具有与该面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为发泡颗粒的平均外径 D 。此外,即使在各发泡颗粒的外径在贯通方向上不一样的情况下,各发泡颗粒的外径也如上述那样由在与贯通方向垂直的方向上的发泡颗粒的切断面的面积为最大的位置处的外径来决定。

[0056] 筒形状的发泡颗粒的壁厚 t 的平均值优选为1.2mm以上且2mm以下。如果壁厚 t 的平均值在该范围内,则发泡颗粒的壁厚足够厚,因此模内成形时的二次发泡性进一步提高。另外,发泡颗粒相对于外力更不容易被压扁,成形体的刚性进一步提高。从该观点出发,发泡颗粒的平均壁厚 t 更优选为1.3mm以上,进一步优选为1.5mm以上。

[0057] 发泡颗粒的平均壁厚 t 是从发泡颗粒的表面(即,外侧表面)到贯通孔的外缘(即,发泡颗粒的内表面)的距离,是通过下述式(I)求出的值。

$$[0058] \quad t = (D-d) / 2 \cdots (I)$$

[0059] d : 贯通孔的平均孔径 (mm)

[0060] D : 发泡颗粒的平均外径 (mm)

[0061] 另外,发泡颗粒的平均壁厚 t 与平均外径 D 之比 t/D 优选为0.35以上且0.5以下。如果 t/D 在上述范围内,则在发泡颗粒的模内成形中,发泡颗粒的填充性变得更良好。另外,能够将水冷时间维持得短,并且进一步提高二次发泡性。因而,能够在更低的成形加热温度下

生产率良好地制造外观、刚性优异的成形体。

[0062] 发泡颗粒的发泡芯层由聚丙烯系树脂构成。在本说明书中,聚丙烯系树脂是指包含50质量%以上的丙烯单体的均聚物以及源自丙烯的结构单元的丙烯系共聚物。聚丙烯系树脂优选为丙烯与其他单体共聚而成的丙烯系共聚物。作为丙烯系共聚物,可优选地举例示出为乙烯-丙烯共聚物、丁烯-丙烯共聚物、己烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物等丙烯与碳原子数为4~10的 α -烯烃的共聚物。这些共聚物例如为无规共聚物、嵌段共聚物等,优选为无规共聚物。另外,聚丙烯系树脂可以含有多种聚丙烯系树脂。

[0063] 聚丙烯系树脂优选为通过齐格勒-纳塔系聚合催化剂聚合的树脂。在该情况下,发泡颗粒的二次发泡性提高。认为其理由在于,通过齐格勒-纳塔系聚合催化剂得到的聚丙烯系树脂与例如通过茂金属系聚合催化剂得到的聚丙烯系树脂相比,存在分子量分布变宽的倾向。

[0064] 构成发泡芯层的聚丙烯系树脂可以在不损害本公开的目的、效果的范围内包含聚丙烯系树脂以外的其他聚合物。作为其他聚合物,可举例示出为聚乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂等聚丙烯系树脂以外的热塑性树脂、弹性体等。构成发泡芯层的聚丙烯系树脂中的其他聚合物的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,特别优选为0,即发泡芯层实质上仅包含聚丙烯系树脂作为聚合物。

[0065] 构成发泡芯层的聚丙烯系树脂为乙烯-丙烯无规共聚物,共聚物中的乙烯成分的含量优选为大于2.0质量%且5.0质量%以下。此外,乙烯-丙烯无规共聚物中的乙烯成分与丙烯成分的合计为100质量%。在该情况下,能够在更低的成形加热温度(即,低的成形压)下成形具有充分的刚性的良好的成形体。从进一步提高该效果的观点出发,共聚物中的乙烯成分的含量更优选为2.5质量%以上且4.0质量%以下,进一步优选为2.8质量%以上且3.5质量%以下。此外,可以通过IR光谱测定求出共聚物中的单体成分的含量。乙烯-丙烯共聚物的乙烯成分、丙烯成分分别是指乙烯-丙烯共聚物中的源自乙烯的结构单元、源自丙烯的结构单元。另外,共聚物中的各单体成分的含量是指共聚物中的源自各单体的结构单元的含量。

[0066] 构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔点 T_m 为150°C以下。在熔点 T_m 超过150°C的情况下,存在为了成形外观、刚性优异的良好发泡颗粒成形体而需要更高的成形温度(即,高的成形压)的隐患。从能够在更低压下成形良好的成形体的观点出发,构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔点 T_m 优选为148°C以下,更优选为145°C以下。另一方面,从进一步提高发泡颗粒成形体的耐热性、机械强度等的观点出发,构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔点 T_m 优选为135°C以上,更优选为138°C以上,进一步优选为140°C以上。

[0067] 聚丙烯系树脂的熔点基于JIS K7121:1987求出。具体而言,作为状态调节,采用“(2)进行一定的热处理后,对溶解温度进行测定的情况”,将状态调节后的试验片以10°C/min的加热速度从30°C升温至200°C,由此取得DSC曲线,将该溶解峰的顶点温度作为熔点。此外,在DSC曲线中出现多个溶解峰的情况下,将面积最大的溶解峰的顶点温度作为熔点。

[0068] 另外,发泡芯层可以由包含熔点不同的至少两种聚丙烯系树脂的、弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa的聚丙烯系树脂组合物构成。具体而言,优选由包含熔点为大于140°C且150°C以下的第一聚丙烯系树脂70~97重量%和熔点为大于145°C且160°C以下的第二聚丙烯系树脂3~30重量%(其中,第一聚丙烯系树脂与第二聚丙烯系树脂的合计为

100重量%)的聚丙烯系树脂组合物构成。在该情况下,能够得到如下效果:能够在维持低的成形加热温度的同时,更稳定地提高省略养护工序而成形例如具有厚度厚的厚壁部和厚度小的薄壁部的、厚度上存在薄厚的成形体的情况下的尺寸稳定性。从提高该效果的观点出发,更优选为第一聚丙烯系树脂的含量为75~95重量%、第二聚丙烯系树脂的含量为5~25重量%(其中,第一聚丙烯系树脂与第二聚丙烯系树脂的合计为100重量%),进一步优选为第一聚丙烯系树脂的含量为80~90重量%、第二聚丙烯系树脂的含量为10~20重量%(其中,第一聚丙烯系树脂与第二聚丙烯系树脂的合计为100重量%)。另外,从同样的观点出发,更优选为第一聚丙烯系树脂的熔点为大于140℃且145℃以下,并且第二聚丙烯系树脂的熔点为大于145℃且155℃以下。此外,聚丙烯系树脂组合物的熔点的测定方法与上述的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量的测定方法相同。另外,聚丙烯系树脂组合物的弯曲弹性模量的测定方法与后述的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量的测定方法相同。

[0069] 另外,从进一步提高上述的效果的观点出发,第二聚丙烯系树脂的熔点 T_{mc_2} 与第一聚丙烯系树脂的熔点 T_{mc_1} 之差(即, $T_{mc_2} - T_{mc_1}$)优选为5℃以上且小于15℃,更优选为8℃以上且13℃以下。

[0070] 从进一步提高发泡性、成形性的观点出发,构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔体质量流动速率(即,MFR)优选为5g/10分钟以上,更优选为6g/10分钟以上,进一步优选为7g/10分钟以上。另一方面,从进一步提高成形体的刚性的观点出发,MFR优选为12g/10分钟以下,更优选为10g/10分钟以下。此外,聚丙烯系树脂的MFR是基于JIS K7210-1:2014在试验温度为230℃、载荷为2.16kg的条件下测定的值。

[0071] 构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为800MPa以上且小于1200MPa。在构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量小于800MPa的情况下,模内成形后的成形体容易发生收缩、变形,另外,其程度变大,因此难以省略用于消除显著的收缩、变形的养护工序。从进一步抑制显著的收缩、变形的观点出发,聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量优选为850MPa以上,更优选为900MPa以上。另一方面,在构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量为1200MPa以上的情况下,为了充分提高成形体中的发泡颗粒彼此的熔接性,需要提高成形温度(即,成形压)。另外,根据用途,有时在能量吸收性能方面残留改善的余地。从上述观点出发,聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量优选为1100MPa以下,更优选为1000MPa以下。此外,聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量可以基于JIS K7171:2008来求出。

[0072] 从提高发泡颗粒的成形性和成形体的刚性等的观点出发,发泡颗粒的独立气泡率优选为90%以上,更优选为92%以上,进一步优选为95%以上。

[0073] 发泡颗粒的独立气泡率可以基于ASTM-D2856-70步骤C使用空气比较式比重计进行测定。具体而言,如下进行测定。将状态调节后的堆积体积约为20cm³的发泡颗粒作为测定用样品,如下所述通过乙醇没法准确地测定出表观体积 V_a 。使测定了表观体积 V_a 的测定用样品充分干燥后,依据ASTM-D2856-70中记载的步骤C,对通过岛津制作所公司制造的AccpvcII1340测定的测定用样品的真实体积的值 V_x 进行测定。然后,基于上述体积值 V_a 以及体积值 V_x ,通过下述的式(II)计算出独立气泡率,将五个样品(N=5)的平均值作为发泡颗粒的独立气泡率。

[0074] 独立气泡率(%) = $(V_x - W/\rho) \times 100 / (V_a - W/\rho) \cdots$ (II)

[0075] 其中,

[0076] V_x :通过上述方法测定的发泡颗粒的真实体积、即构成发泡颗粒的树脂的容积与发泡颗粒内的独立气泡部分的气泡总容积之和(单位: cm^3)

[0077] V_a :根据将发泡颗粒沉入装有乙醇的量筒中时的水位上升量测定的发泡颗粒的表观体积(单位: cm^3)

[0078] W :发泡颗粒测定用样品的重量(单位:g)

[0079] ρ :构成发泡颗粒的树脂的密度(单位: g/cm^3)

[0080] 发泡颗粒1具有包覆发泡芯层2的熔接层3。熔接层3是将发泡芯层2的全部或一部分包覆的层(参照图1~图3)。发泡颗粒1例如由具有贯通孔的圆柱状发泡芯层2和覆盖该发泡芯层的圆筒状的熔接层3构成,例如具有所谓的芯鞘结构。熔接层3是指,能够在比最低蒸汽压低的蒸汽压下模内成形发泡颗粒彼此良好地熔接而成的发泡颗粒成形体的层,该最低蒸汽压是指在对不具有熔接层的具有单层的发泡芯层的发泡颗粒(即,单层发泡颗粒)进行模内成形的情况下,能够得到单层发泡颗粒彼此良好地熔接而成的发泡颗粒成形体(即,良好的单层发泡颗粒成形体)的最低蒸汽压。此外,发泡颗粒彼此良好地熔接而成的发泡颗粒成形体是指成形体的熔接率的值为90%以上。成形体的熔接率如下测定:将成形体折弯而使其断裂,求出存在于断裂面的发泡颗粒的数量和破坏的发泡颗粒的数量,对由存在于上述断裂面的破坏的发泡颗粒的数量相对于发泡颗粒的数量的比率(%)表示的材料破坏率进行测定。此外,熔接层3也可以由在比构成发泡芯层2的树脂低的温度(具体而言,低的蒸气压)下容易相互熔接的树脂构成。例如,构成熔接层的树脂可举例示出为具有比构成发泡芯层的树脂低的熔点的树脂、具有低的软化点的树脂。

[0081] 在发泡颗粒不具有熔接层的情况下,为了成形外观、刚性优异的良好发泡颗粒成形体,需要更高的成形温度(即,高的成形压)。在该情况下,在无养护成形中,存在难以抑制成形体的显著的收缩、变形的隐患。

[0082] 通过使发泡颗粒具有熔接层,从而变得容易抑制省略了养护工序的情况下的显著的收缩、变形的理由尚不明确,但认为其理由在于,通过在低的成形加热温度下的成形,能够在模内成形中发泡颗粒因蒸汽等加热介质而受到的热量抑制得更低,更容易抑制由成形体的热收缩引起的尺寸变化。

[0083] 熔接层例如由聚烯烃系树脂构成。作为聚烯烃系树脂,例如可列举为聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、聚丁烯系树脂等。从与发泡芯层的粘接性的观点出发,聚烯烃系树脂优选为聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂,更优选为聚丙烯系树脂。作为聚丙烯系树脂,可列举为乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、丙烯均聚物等,其中优选为乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-丁烯共聚物。作为聚乙烯系树脂,可列举为直链状低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯等,其中优选为直链状低密度聚乙烯。

[0084] 构成熔接层的聚烯烃系树脂的熔点 T_{ms} 例如优选为低于构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的熔点 T_{mc} 。即,例如优选为 $T_{ms} < T_{mc}$ 。在该情况下,成形时的发泡颗粒彼此的熔接性提高,能够进行在更低温(具体而言为低压)下的成形。另外,更容易抑制省略了养护工序的情况下的显著的收缩、变形。从进一步提高上述效果的观点出发,优选为 $T_{mc} - T_{ms} \geq 5$,更优选为 $T_{mc} - T_{ms} \geq 6$,进一步优选 $T_{mc} - T_{ms} \geq 8$ 。从抑制发泡芯层与熔接层的剥离、发泡颗粒间的相互粘接等的观点出发,优选为 $T_{mc} - T_{ms} \leq 35$,更优选为 $T_{mc} - T_{ms} \leq 20$,进一步优选为 $T_{mc} - T_{ms} \leq 15$ 。

[0085] 从进一步提高成形时的发泡颗粒的熔接性的观点出发,构成熔接层的聚烯烃系树脂的熔点 T_m 优选为 120°C 以上且 145°C 以下,更优选为 125°C 以上且 140°C 以下。构成熔接层的聚烯烃系树脂的熔点基于JIS K7121:1987求出。具体而言,通过与构成上述的发泡芯层的聚丙烯系树脂同样的条件、方法求出。

[0086] 从可靠地抑制发泡芯层与熔接层的剥离的观点出发,构成熔接层的聚烯烃系树脂的MFR优选为与构成发泡芯层的聚丙烯系树脂的MFR为相同程度,具体而言,优选为 $2\sim 15\text{g}/10$ 分钟,更优选为 $3\sim 12\text{g}/10$ 分钟,进一步优选为 $4\sim 10\text{g}/10$ 分钟。此外,在聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂的情况下,其MFR是基于JIS K7210-1:2014在试验温度为 230°C 、载荷为 2.16kg 的条件下测定的值,在聚烯烃系树脂为聚乙烯系树脂的情况下,其MFR是基于JIS K7210-1:2014在试验温度为 190°C 、载荷为 2.16kg 的条件下测定的值。

[0087] 发泡颗粒是具有发泡芯层和将发泡芯层包覆的熔接层的多层结构的颗粒。发泡芯层由发泡状态的聚丙烯系树脂构成,熔接层由发泡状态或非发泡状态的聚烯烃系树脂构成。熔接层优选实质上为非发泡状态。“实质上非发泡”包含熔接层不发泡而不含气泡的状态和发泡后气泡消失的状态,是指几乎没有气泡结构。熔接层的厚度例如为 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 。另外,也可以在发泡芯层与熔接层之间进一步设置中间层,但优选不具有中间层。

[0088] 发泡颗粒中的发泡芯层与熔接层的质量比为发泡芯层:熔接层 $=99.5:0.5\sim 85:15$ 。换言之,熔接层相对于发泡芯层与熔接层的合计质量(即发泡颗粒的总质量)的质量比率为 $0.5\sim 15$ 。在熔接层的质量比率小于 0.5 的情况下,存在无法充分发挥熔接层所带来的成形压降低效果、无法抑制省略了养护工序的情况下的显著的收缩、变形的隐患。从即使省略养护工序也能够抑制收缩、变形的观点出发,熔接层的质量比率优选为 1 以上,更优选为 3 以上。另一方面,在质量比率超过 15 的情况下,尤其是想要制造表观密度小的成形体时,在无养护成形的情况下,难以抑制成形体的显著的收缩、变形。即,需要养护工序。从进一步抑制模内成形后的成形体的显著的收缩、变形的观点出发,熔接层的质量比率优选为 12 以下,更优选为 10 以下。发泡颗粒中的发泡芯层与熔接层的质量比与后述的多层树脂颗粒中的芯层与熔接层的质量比对应。

[0089] 如上所述,通过调整熔接层的质量比,即使在省略了养护工序的情况下,也容易抑制成形体的收缩、变形的理由认为如下。为了成形体的轻量化,通常在模内成形中使用表观密度小的发泡颗粒,但发泡颗粒的熔接层通常例如由实质上非发泡的树脂构成。因而,在熔接层的质量比大的情况下,为了减小发泡颗粒整体的表观密度,需要进一步减小发泡芯层的表观密度。认为其结果是,相对于脱模后的成形体的收缩、变形的抵抗力容易降低。另外,熔接层通常由熔点或软化点比构成发泡芯层的树脂低的树脂构成。因而,认为在熔接层的质量比大的情况下,容易受到模内成形时的蒸汽所产生的热的影响,发泡颗粒整体变得容易收缩。

[0090] 由以上认为,在熔接层的质量比过大的情况下,尤其是想要制造表观密度小的成形体时,在无养护成形的情况下,难以抑制成形体的显著的收缩、变形。

[0091] 从成形体的轻量性和刚性的平衡的观点、即使省略养护工序也能够更充分地抑制成形体的显著的变形、收缩的观点出发,发泡颗粒的表观密度优选为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 以上且 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 以下,更优选为 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 以上且 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 以下,进一步优选为 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 以上且 $40\text{kg}/\text{m}^3$ 以下,特别优选为 $25\text{kg}/\text{m}^3$ 以上且 $38\text{kg}/\text{m}^3$ 以下。以往,在减小发泡颗粒的表观密度而制造密度小的成

形体的情况下,在脱模后成形体容易显著变形,因此难以省略养护工序。与此相对,根据本公开中的发泡颗粒,即使在表观密度小的情况下,也能够省略养护工序,即使无养护,也能够制造所期望的形状的、外观、刚性优异的成形体。

[0092] 发泡颗粒的表观密度可以如下求出:在加入有23℃的醇(例如乙醇)的量筒内,使用金属网等将在相对湿度50%、23℃、1atm的条件下放置1天的发泡颗粒组(发泡颗粒组的重量为W(g))沉入,由水位的上升量求出发泡颗粒组的体积V(L),用发泡颗粒组的重量除以发泡颗粒组的体积(W/V),将单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0093] 从进一步抑制省略了养护工序的情况下的成形体的显著的收缩、变形的观点出发,发泡颗粒的表观密度与发泡颗粒的堆积密度之比(即,表观密度/堆积密度)优选为1.7以上,更优选为1.75以上。另一方面,从进一步提高发泡颗粒的二次发泡性的观点、进一步提高成形体的刚性的观点、使外观更良好的观点出发,表观密度/堆积密度优选为2.3以下,更优选为2.1以下,进一步优选为1.9以下。

[0094] 发泡颗粒的堆积密度如下求出。从发泡颗粒组中随机取出发泡颗粒并放入容积为1L的量筒中,以成为自然堆积状态的方式收容多个发泡颗粒至1L的刻度,用所收容的发泡颗粒的质量W2[g]除以收容体积V2(1L)(W2/V2),将单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$,由此求出发泡颗粒的堆积密度。

[0095] 发泡颗粒优选具有在以10℃/分钟的加热速度从23℃加热至200℃时得到的DSC曲线中出现聚丙烯系树脂固有的熔解所产生的吸热峰(即,树脂固有峰)和在其高温侧出现一个以上的熔解峰(即,高温峰)的晶体结构。DSC曲线使用发泡颗粒1~3mg作为试验样品,通过依据JIS K7121:1987的差示扫描热量测定(DSC)得到。

[0096] 树脂固有峰是指构成发泡颗粒的聚丙烯系树脂固有的熔解所产生的吸热峰,是聚丙烯系树脂本来所具有的晶体的熔解时的吸热所产生的峰。另一方面,树脂固有峰的高温侧的吸热峰(即,高温峰)是在DSC曲线中出现在比上述树脂固有峰靠高温侧的吸热峰。在出现该高温峰的情况下,推定在树脂中存在二次结晶。此外,如上所述,在以10℃/分钟的加热速度进行从23℃至200℃的加热(即,第一次加热)后,以10℃/分钟的冷却速度从200℃冷却至23℃,之后再次以10℃/分钟的加热速度进行从23℃至200℃的加热(即,第二次加热)时得到的DSC曲线中,仅观察到构成发泡颗粒的聚丙烯系树脂固有的熔解所产生的吸热峰,因此能够区分树脂固有峰和高温峰。该树脂固有峰的顶点的温度有时在第一次加热和第二次加热中稍微不同,但通常该差为5℃以内。

[0097] 从进一步提高发泡颗粒的成形性的观点、得到刚性更优异的成形体的观点出发,发泡颗粒的高温峰的熔解热量优选为5~40J/g,更优选为7~30J/g,进一步优选为10~20J/g。

[0098] 另外,上述高温峰的熔解热量与DSC曲线的总熔解峰的熔解热量之比(高温峰的熔解热量/总熔解峰的熔解热量)优选为0.05~0.3,更优选为0.1~0.25,进一步优选为0.15~0.2。

[0099] 认为通过使高温峰的熔解热量与总熔解峰的熔解热量之比在这样的范围内,由于作为高温峰出现的二次结晶的存在,发泡颗粒的机械强度特别优异,并且模内成形性优异。

[0100] 在此,总熔解峰的熔解热量是指由DSC曲线的全部的熔解峰的面积求出的熔解热量的合计。

[0101] 上述发泡颗粒的DSC曲线的各峰的溶解热量是如下求出的值。首先,从进行了状态调节后的发泡颗粒组中采集一个发泡颗粒。使用该发泡颗粒作为试验片,利用差示扫描量热计得到将试验片以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度从 23°C 升温至 200°C 时的DSC曲线。图4表示DSC曲线的一个例子。如图4所示例的那样,在DSC曲线中出现树脂固有峰 $\Delta H1$ 和在比树脂固有峰 $\Delta H1$ 的顶点靠高温侧具有顶点的高温峰 $\Delta H2$ 。

[0102] 接着,将DSC曲线上的温度 80°C 下的点 α 和发泡颗粒的溶解结束温度 T 下的点 β 连结,得到直线 $L1$ 。接着,从相当于上述的树脂固有峰 $\Delta H1$ 与高温峰 $\Delta H2$ 之间的谷部的DSC曲线上的点 γ 划出与曲线图的纵轴平行的直线 $L2$,将直线 $L1$ 与直线 $L2$ 相交的点设为 δ 。此外,点 γ 也可以称为存在于树脂固有峰 $\Delta H1$ 与高温峰 $\Delta H2$ 之间的极大点。

[0103] 树脂固有峰 $\Delta H1$ 的面积是由DSC曲线的树脂固有峰 $\Delta H1$ 部分的曲线、线段 $\alpha-\delta$ 和线段 $\gamma-\delta$ 包围的部分的面积,将其作为树脂固有峰的溶解热量。

[0104] 高温峰 $\Delta H2$ 的面积是由DSC曲线的高温峰 $\Delta H2$ 部分的曲线、线段 $\delta-\beta$ 和线段 $\gamma-\delta$ 包围的部分的面积,将其作为高温峰的溶解热量(即,高温峰热量)。

[0105] 总溶解峰的面积是由DSC曲线的树脂固有峰 $\Delta H1$ 部分的曲线、高温峰 $\Delta H2$ 部分的曲线和线段 $\alpha-\beta$ (即,直线 $L1$)包围的部分的面积,将其作为总溶解峰的溶解热量。

[0106] 接着,对制造发泡颗粒的方法进行说明。发泡颗粒通过进行分散工序、发泡剂浸渍工序和发泡工序来制造。在分散工序中,在密闭容器内使具有贯通孔的筒形状的多层树脂颗粒分散于分散介质中。在发泡剂浸渍工序中,使发泡剂浸渍到分散于分散介质中的多层树脂颗粒中。在发泡工序中,使包含发泡剂的多层树脂颗粒发泡。发泡工序例如通过将包含发泡剂的多层树脂颗粒与分散介质一起放出到低压下的方法(即,分散介质放出发泡方法)来进行。以下,对制造方法的实施方式具体地进行说明。

[0107] 多层树脂颗粒具有由聚丙烯系树脂构成的芯层和将芯层包覆的熔接层。芯层实质上为非发泡的层,熔接层如上所述。

[0108] 多层树脂颗粒例如如下制造。将芯层形成用挤出机和熔接层形成用挤出机这两台挤出机与共挤出模头连结,在芯层形成用挤出机中,将芯层形成用的聚丙烯系树脂和根据需要供给的添加剂进行熔融混炼,在熔接层形成用挤出机中,将熔接层形成用的聚烯烃系树脂和根据需要供给的添加剂进行熔融混炼。接着,将各熔融混炼物挤出,在模头内合流,通过共挤出而形成由非发泡状态的筒状的芯层和将该筒状的芯层的外侧表面包覆的非发泡状态的熔接层构成的鞘芯型的复合体,一边将复合体从附设于挤出机前端的口模的细孔中挤出成线料状一边进行冷却。挤出物例如用造粒机切断。切割方式可以从线切割方式、热切割方式、水中切割方式等中选择。这样,能够得到由具有贯通孔的筒状的芯层和将该芯层包覆的熔接层构成的多层树脂颗粒。

[0109] 多层树脂颗粒的粒径优选为 $0.1\sim 3.0\text{mm}$,更优选为 $0.3\sim 1.5\text{mm}$ 。另外,树脂颗粒的长度/外径比优选为 $0.5\sim 5.0$,更优选为 $1.0\sim 3.0$ 。另外,优选制备为每一个的平均质量(由随机选择的200个颗粒的质量求出)为 $0.1\sim 20\text{mg}$,更优选为 $0.2\sim 10\text{mg}$,进一步优选为 $0.3\sim 5\text{mg}$,特别优选为 $0.4\sim 2\text{mg}$ 。多层树脂颗粒中的芯层与熔接层的质量比率优选为 $99.5:0.5\sim 85:15$,更优选为 $99:1\sim 92:8$,进一步优选为 $97:3\sim 90:10$ 。

[0110] 通过对多层树脂颗粒中的芯层的贯通孔的孔径 d_r 进行调整,能够将发泡颗粒中的发泡芯层的贯通孔的平均孔径 d 调整为上述所期望的范围。多层树脂颗粒的芯层的贯通孔

的孔径 d_r 例如可以通过用于形成贯通孔的模头的小孔的孔径(即,模头的内径)来进行调整。另外,通过对多层树脂颗粒的粒径、平均质量进行调整,能够将发泡颗粒的平均外径、平均壁厚调整为上述所期望的范围。

[0111] 从制造贯通孔的平均孔径 d 小于1mm的发泡颗粒的观点出发,多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径 d_r 小于0.25mm。从更可靠地制造具有所期望的平均孔径 d 的发泡颗粒的观点出发,多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径 d_r 优选小于0.24mm,更优选小于0.22mm。另外,从制造平均孔径 d 与平均外径 D 之比 d/D 为0.4以下的发泡颗粒的观点出发,平均孔径 d_r 与多层树脂颗粒的平均外径 D_r 之比 d_r/D_r 为0.4以下。从制造具有所期望的比 d_r/D_r 的发泡颗粒的观点出发,平均孔径 d_r 与多层树脂颗粒的平均外径 D_r 之比 d_r/D_r 优选为0.3以下,更优选为0.25以下,进一步优选为0.2以下。此外,从具有贯通孔的多层树脂颗粒的制造稳定性的观点出发,多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径 d_r 优选为0.1mm以上,平均孔径 d_r 与多层树脂颗粒的平均外径 D_r 之比 d_r/D_r 优选为0.1以上。

[0112] 多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径 d_r 如下求出。将从多层树脂颗粒组中随机选择的50个以上的多层树脂颗粒在切断面的面积为最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各多层树脂颗粒的切断面的照片,求出贯通孔部分的截面积(具体而言,开口面积),计算出具有与该面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径 d_r 。此外,即使在各多层树脂颗粒的贯通孔的大小为贯通孔径在贯通方向上不一样的情况下,各多层树脂颗粒的贯通孔径也如上述那样由多层树脂颗粒的切断面的面积为最大的位置处的孔径来决定。

[0113] 多层树脂颗粒的平均外径 D_r 如下求出。将从多层树脂颗粒组中随机选择的50个以上的多层树脂颗粒在切断面的面积为最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各多层树脂颗粒的切断面的照片,求出多层树脂颗粒的截面积(具体而言,也包含贯通孔的开口部分在内的截面积),计算出具有与该面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为多层树脂颗粒的平均外径 D_r 。此外,即使在各多层树脂颗粒的外径在贯通方向上不一样的情况下,各多层树脂颗粒的外径也如上述那样由在与贯通方向垂直的方向上的多层树脂颗粒的切断面的面积为最大的位置处的外径来决定。

[0114] 此外,线切割法中的多层树脂颗粒的粒径、长度/外径比、平均质量的调整可以通过在挤出树脂熔融物时适当改变挤出速度、牵引速度、切割器速度等进行切断来进行。另外,从进一步提高上述的发泡颗粒的贯通孔的圆形度的观点出发,在线切割法中,优选将冷却挤出物(即,线料)时的水温设为15℃以下。

[0115] 作为用于使如上述那样得到的多层树脂颗粒在密闭容器内分散的分散介质(具体而言为液体),使用水性分散介质。水性分散介质是以水为主成分的分散介质(具体而言为液体)。水性分散介质中的水的比例优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。作为水性分散介质中的水以外的分散介质,可列举为乙二醇、甘油、甲醇、乙醇等。

[0116] 在多层树脂颗粒的芯层中,可以根据需要添加气泡调节剂、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、抗紫外线剂、光稳定剂、导电性填料、抗菌剂等添加剂。作为气泡调节剂,可列举为滑石、云母、硼酸锌、碳酸钙、二氧化硅、氧化钛、石膏、沸石、硼砂、氢氧化铝、碳等无机粉体;磷酸系成核剂、酚系成核剂、胺系成核剂、聚氟乙

烯系树脂粉末等有机粉体。在添加气泡调节剂的情况下,气泡调节剂的含量相对于聚丙烯系树脂100质量份优选为0.01~1质量份。作为着色剂,优选添加炭黑,炭黑的含量相对于聚丙烯系树脂100质量份优选为0.5质量份以上且5质量份以下。另外,在芯层中包含炭黑的情况下,优选在熔接层中也包含0.5质量份以上且5质量份以下的炭黑。

[0117] 例如在基于分散介质的发泡方法的发泡工序中,例如优选在分散工序中在分散介质中添加分散剂,以使在容器内被加热的多层树脂颗粒彼此不会相互熔接。作为分散剂,只要是防止多层树脂颗粒在容器内的熔接的分散剂即可,无论有机系、无机系均可使用,但从操作的容易性出发,优选为微粒状无机物。作为分散剂,例如,可列举为铝镁石、高岭土、云母、粘土等粘土矿物。粘土矿物可以是天然的粘土矿物,也可以是合成的粘土矿物。另外,作为分散剂,可列举为氧化铝、氧化钛、碱性碳酸镁、碱性碳酸锌、碳酸钙、氧化铁等。分散剂可以使用一种或两种以上。其中,作为分散剂,优选使用粘土矿物。分散剂优选相对于多层树脂颗粒100质量份添加0.001~5质量份左右。

[0118] 此外,在使用分散剂的情况下,作为分散助剂,优选并用十二烷基苯磺酸钠、烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠、油酸钠等阴离子系表面活性剂。上述分散助剂的添加量优选相对于上述树脂颗粒100质量份为0.001~1质量份。

[0119] 作为用于使多层树脂颗粒发泡的发泡剂,优选使用物理发泡剂。物理发泡剂可列举为无机物理发泡剂和有机物理发泡剂,作为无机物理发泡剂,可列举为二氧化碳、空气、氮气、氦气、氩气等。另外,作为有机物理发泡剂,可列举为丙烷、丁烷、己烷等脂肪族烃、环戊烷、环己烷等环式脂肪族烃、氯氟甲烷、三氟甲烷、1,1-二氟甲烷、1-氯-1,1-二氯乙烷、1,2,2,2-四氟乙烷、氯甲烷、氯乙烷、二氯甲烷等卤代烃等。此外,物理发泡剂可以单独使用,或者也可以将两种以上混合使用。另外,也可以将无机物理发泡剂和有机物理发泡剂混合使用。从对环境的负荷、操作性的观点出发,优选使用无机物理发泡剂,更优选使用二氧化碳。在使用有机物理发泡剂的情况下,从在聚丙烯系树脂中的溶解性、发泡性的观点出发,优选使用正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷。

[0120] 相对于多层树脂颗粒100质量份,发泡剂的添加量优选为0.1~30质量份,更优选为0.5~15质量份。

[0121] 在发泡剂浸渍工序中,作为使发泡剂浸渍于多层树脂颗粒的方法,优选使用使多层树脂颗粒分散于密闭容器内的水性分散介质中,一边加热一边压入发泡剂而使发泡剂浸渍于多层树脂颗粒的方法。

[0122] 优选地,在浸渍发泡剂后,经过在一定温度下使二次结晶生长的保持工序后,进行发泡工序。在发泡工序中,例如,通过将密闭容器内的内容物放出到比密闭容器内的压力低的低压下,能够使包含发泡剂的多层树脂颗粒中的至少芯层发泡而得到发泡颗粒。

[0123] 在发泡工序中,发泡时的密闭容器内压优选为0.5MPa(G:表压)以上。另一方面,密闭容器内压优选为4.0MPa(G)以下。如果在上述范围内,则没有密闭容器的破损、爆炸等隐患,能够安全地制造发泡颗粒。

[0124] 通过以1~5℃/分钟进行发泡工序中的水性分散介质的升温,能够使发泡时的温度也处于适当的范围。

[0125] 具有在基于差示扫描量热测定(DSC)的DSC曲线中出现树脂固有的溶解峰(树脂固有峰)和在其高温侧出现一个以上的溶解峰(高温峰)的晶体结构的发泡颗粒例如如下得

到。

[0126] 在发泡颗粒制造工序中的加热时,进行在(聚丙烯系树脂的熔点-20℃)以上且低于(聚丙烯系树脂的熔解结束温度)的温度下保持充分的时间、优选保持10~60分钟左右的一级保持工序。之后,从(聚丙烯系树脂的熔点-15℃)调节至(聚丙烯系树脂的熔解结束温度+10℃)的温度。然后,根据需要,进行在该温度下进一步保持充分的时间、优选保持10~60分钟左右的二级保持工序。接着,通过将包含发泡剂的发泡性树脂颗粒从密闭容器内放出到低压下使其发泡,能够得到具有上述晶体结构的发泡颗粒。发泡优选在密闭容器内在(聚丙烯系树脂的熔点-10℃)以上进行,更优选在(聚丙烯系树脂的熔点)以上且(聚丙烯系树脂的熔点+20℃)以下进行。

[0127] 另外,尤其是在表观密度低的发泡颗粒的制造中,能够进行如下二级发泡:通过将发泡颗粒投入可加压的密闭容器,将空气等加压气体压入该容器内,进行加压处理,提高发泡颗粒的内压,在容器内使用蒸汽等加热介质将发泡颗粒加热预定的时间,由此得到表观密度特别低的发泡颗粒。

[0128] 成形体能够通过如上述那样对发泡颗粒进行模内成形(即,模内成形法)而得到。模内成形法通过将发泡颗粒填充到成形模内,使用蒸汽等加热介质进行加热成形来进行。具体而言,在将发泡颗粒填充到成形模内之后,向成形模内导入蒸汽等加热介质,由此对发泡颗粒进行加热而使其二次发泡,并且使其相互熔接而能够得到被赋形有成形空间的形状的成形体。

[0129] 成形体例如是对发泡颗粒进行模内成形而成的,由相互熔接的多个发泡颗粒构成。成形体具有开放气泡结构。开放气泡结构是与成形体的外部连通的微小的空间部分。开放气泡结构是多个发泡颗粒的贯通孔相互连通而形成的空隙、发泡颗粒的贯通孔与形成于发泡颗粒间的空隙连通而形成的空隙、发泡颗粒间的空隙连通而形成的空隙、构成成形体的发泡颗粒的连续气泡部分等复杂地相连而形成的。

[0130] 成形体的开放气泡率优选为2.5%以上且12%以下。若成形体的开放气泡率在上述范围内,则能够更稳定地抑制省略了养护工序的情况下的成形体的显著的收缩、变形。认为其理由在于,在脱模后,空气更迅速地流入到成形体内部的气泡中,更容易提高成形体整体的内压。另外,成形体的外观、刚性变得更加良好。从更稳定地抑制成形体的尺寸变化的观点出发,成形体的开放气泡率更优选为3%以上,进一步优选为4%以上,更进一步优选为4.5%以上。另一方面,从进一步提高成形体的外观、刚性的观点出发,成形体的开放气泡率更优选为10%以下,进一步优选为8%以下,更进一步优选为7.5%以下,特别优选为6%以下。通过使用上述发泡颗粒进行模内成形,能够容易地将成形体的开放气泡率调整为上述范围。

[0131] 成形体的开放气泡率依据ASTM2856-70步骤B进行测定。即,通过考虑在切出测定用样品时被破坏的独立气泡,对该独立气泡进行修正而求出的方法进行测定。作为测定装置,使用干式自动密度计(具体而言,岛津制作所公司制造的AccpvcII1340)。具体而言,如下测定开放气泡率。首先,将成形体在23℃下静置12小时进行状态调节。接着,从成形体的中心部切出纵2.5cm×横2.5cm×高2.5cm的立方体形状的第一试验片,对其几何学体积 V_a [单位:cm³]进行测定。具体而言, V_a 是通过纵向尺寸[cm]×横向尺寸[cm]×高度尺寸[cm]求出的值。通过干式自动密度计,对第一试验片的真实体积 V_1 [单位:cm³]进行测定。接着,

将第一试验片八等分,得到纵1.25cm×横1.25cm×高1.25cm的立方体形状的第二试验片。接着,通过干式自动密度计,对第二试验片的真实体积V2[单位:cm³]进行测定。此外,第二试验片的真实体积V2是从第一试验片切出的八个各自的真实体积的算术平均值。开放气泡率Co[单位:%]通过下述式(III)算出。从成型体切出五个第一试验片,计算出开放气泡率,将其算术平均值用作结果。此外,这样测定的开放气泡率Co也被称为修正连续气泡率。

$$[0132] \quad Co = (V_a - 2V_1 + V_2) \times 100 / V_a \cdots (III)$$

[0133] 从即使省略养护工序也能够更充分地抑制尺寸变化的观点出发,成形体的空隙率优选为4%以上,更优选为4.5%以上,进一步优选为5%以上。另一方面,从进一步提高刚性、外观的观点出发,成形体的空隙率优选为15%以下,更优选为12%以下。成形体的空隙率可以通过上述的测定方法进行测定。

[0134] 成形体的密度优选为10kg/m³以上且100kg/m³以下。在该情况下,能够均衡地提高成形体的轻量性和刚性。从进一步提高成形体的刚性的观点出发,成形体的密度更优选为15kg/m³以上,进一步优选为20kg/m³以上,特别优选为25kg/m³以上。从进一步提高成形体的轻量性的观点出发,成形体的密度更优选为45kg/m³以下,进一步优选为40kg/m³以下,进一步优选为38kg/m³以下。

[0135] 以往,在制造密度小的成形体的情况下,脱模后成型体容易显著变形,因此特别难以省略养护工序。与此相对,根据本公开中的发泡颗粒,即使在表观密度小的情况下,也能够省略养护工序,即使不养护也能够制造出所期望的形状的、外观、刚性优异的成型体。从这样的观点出发,优选使成形体的密度为上述范围。成形体的密度通过用成形体的重量(g)除以根据成形体的外形尺寸求出的体积(L)并进行单位换算而算出。此外,在不容易根据成形体的外形尺寸来求出体积的情况下,能够通过水没法求出成形体的体积。

[0136] 从进一步提高机械强度的观点出发,成形体的最大弯曲强度优选为250kPa以上,更优选为300kPa以上,进一步优选为320kPa以上。最大弯曲强度可以依据JIS K7221-2:2006,将成形体的弯曲强度的最大点作为最大弯曲强度来进行测定。

[0137] 成形体的最大弯曲强度S与成形体的密度DE之比[S/DE]优选为9kPa·m³/kg以上且15kPa·m³/kg以下。在该情况下,能够得到发泡颗粒成形体的刚性优异的效果。从进一步提高成形体的刚性的观点出发,成形体的最大弯曲强度S与成形体的密度D之比[S/DE]更优选为9.5kPa·m³/kg以上,进一步优选为10kPa·m³/kg以上。此外,上述计算中使用的成形体的密度DE是指供于最大弯曲强度的测定的试验片的密度。

[0138] 成型体也可以用于机动车等车辆领域、建筑领域等各种领域中的吸音材料、冲击吸收材料、缓冲材料等。

[0139] 实施例

[0140] 接着,通过实施例,对本发明更详细地进行说明,但本发明并不受这些例子的任何限定。

[0141] 对于实施例、比较例中使用的树脂、发泡颗粒、成型体,实施了以下的测定以及评价。此外,发泡颗粒的评价在将发泡颗粒在相对湿度为50%、23℃、1atm的条件下静置24小时进行状态调节后进行。另外,成形体的物性测定以及评价使用不进行养护工序而成形的成型体来进行。具体而言,在后述的成形体的制造中,使用将脱模后的成型体在相对湿度为50%、23℃、1atm的条件下静置12小时进行了状态调节的成型体来进行物性测定以及评价。

[0142] <聚丙烯系树脂>

[0143] 在表1中示出发泡颗粒的制造中使用的聚丙烯系树脂的性状等。此外,在本例中使用的乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物均为无规共聚物。另外,聚丙烯系树脂的密度均为 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0144]

表1

记号	材质	催化剂	共聚单体	弯曲弹性模量 (MPa)	熔点 (℃)	MFR (g/10min)
PP1	乙烯-丙烯 无规共聚物	齐格勒-纳塔	乙烯3.1%	980	142	8
PP2	乙烯-丙烯 无规共聚物	齐格勒-纳塔	乙烯3.7%	750	137	5
PP3	乙烯-丙烯 无规共聚物	齐格勒-纳塔	乙烯1.4%	1470	153	7
PP4	丙烯均聚物	齐格勒-纳塔	—	1650	162	10
PP5	PP1(80重量%)与PP3(20重量%) 的混合树脂	—	乙烯2.8%	1070	144	8
PP6	PP1(95重量%)与PP3(5重量%) 的混合树脂	—	乙烯3.0%	1010	143	8
PP7	乙烯-丙烯-丁烯 无规共聚物	齐格勒-纳塔	乙烯3.1%、 丁烯3.8%	650	133	6

[0145] (聚丙烯系树脂的单体成分含量)

[0146] 聚丙烯系树脂(具体而言,乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物)的单体成分含量通过利用IR光谱而确定的公知的方法求出。具体而言,通过高分子分析手册(日本分析

化学会高分子分析研究恳谈会编,出版年月:1995年1月,出版社:纪伊国屋书店,页码和项目名称:615~616“II.2.3 2.3.4丙烯/乙烯共聚物”、618~619“II.2.3 2.3.5丙烯/丁烯共聚物”)中记载的方法、即根据以预定的系数对乙烯以及丁烯的吸光度进行修正而得到的值与膜状的试验片的厚度等的关系进行定量的方法求出。更具体而言,首先,将聚丙烯系树脂在180℃环境下热压而成形为膜状,制作厚度不同的多个试验片。接着,通过对各试验片的IR光谱进行测定,读取源自乙烯的 722cm^{-1} 以及 733cm^{-1} 的吸光度(A_{722} 、 A_{733})和源自丁烯的 766cm^{-1} 的吸光度(A_{766})。接着,对于各试验片,使用以下的式(1)~(3)计算出聚丙烯系树脂中的乙烯成分含量。将对各试验片得到的乙烯成分含量进行算术平均而得到的值作为聚丙烯系树脂中的乙烯成分含量(单位:wt%)。

$$[0147] \quad (K'_{733})_c = 1/0.96 \{ (K'_{733})_a - 0.268 (K'_{722})_a \} \cdots (1)$$

$$[0148] \quad (K'_{722})_c = 1/0.96 \{ (K'_{722})_a - 0.268 (K'_{733})_a \} \cdots (2)$$

$$[0149] \quad \text{乙烯成分含量}(\%) = 0.575 \{ (K'_{722})_c + (K'_{733})_c \} \cdots (3)$$

[0150] 其中,在式(1)~(3)中, K'_a :各波数下的表观吸光系数($K'_a = A/\rho t$), K'_c :修正后的吸光系数, A :吸光度, ρ :树脂的密度(单位: g/cm^3), t :膜状的试验片的厚度(单位:cm)。此外,上述式(1)~(3)可以适用于无规共聚物。

[0151] 另外,对于各试验片,使用以下的式(4)计算出聚丙烯系树脂中的丁烯成分含量。将对各试验片得到的丁烯成分含量进行算术平均而得到的值作为聚丙烯系树脂中的丁烯成分含量(%)。

$$[0152] \quad \text{丁烯成分含量}(\%) = 12.3 (A_{766}/L) \cdots (4)$$

[0153] 其中,在式(4)中, A :吸光度, L :膜状的试验片的厚度(mm)。

[0154] (聚丙烯系树脂的弯曲弹性模量)

[0155] 将聚丙烯系树脂在230℃下进行热压,制作4mm的片材,从该片材切出长度80mm×宽度10mm×厚度4mm的试验片。依据JIS K7171:2008求出该试验片的弯曲弹性模量。此外,压头的半径R1以及支承台的半径R2均为5mm,支点间距离为64mm,试验速度为2mm/min。

[0156] (聚丙烯系树脂的熔点)

[0157] 聚丙烯系树脂的熔点基于JIS K7121:1987求出。具体而言,作为状态调节,采用“(2)进行一定的热处理后,对熔解温度进行测定的情况”,将状态调节后的试验片以10℃/min的加热速度从30℃升温至200℃,由此取得DSC曲线,将该熔解峰的顶点温度作为熔点。此外,测定装置使用了热通量差示扫描量热测定装置(SII Nano Technology(株)公司制造,型号:DSC7020)。

[0158] (聚丙烯系树脂的熔体流动速率)

[0159] 聚丙烯系树脂的熔体流动速率(即,MFR)依据JIS K7210-1:2014,在温度为230℃、载荷为2.16kg的条件下进行测定。

[0160] 在表2以及表3中示出实施例、比较例中的多层树脂颗粒、发泡颗粒的性状等。

[0161]

表2

实施例No.		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
树脂颗粒	发泡芯层	PP1	PP1	PP1	PP5	PP1	PP1	PP6	PP1
	弯曲弹性模量	980	980	980	1070	980	980	1010	980
	熔点	142	142	142	144	142	142	143	142
	树脂的种类	PP7	PP7	PP7	PP7	PP7	PP7	PP7	PP7
	熔接层的质量比率	5	10	5	5	5	1	5	5
	树脂颗粒的质量	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	长度	2	2	2	2	2	2	2	2
	平均孔径d	0.20	0.21	0.20	0.21	0.20	0.20	0.22	0.20
	平均外径Dr	1.16	1.16	1.16	1.14	1.16	1.15	1.16	1.16
一级发泡工序	发泡温度	150.1	150.0	147.0	153.1	148.1	150.1	151.1	150.1
	二氧化碳压力	2.6	2.7	3.8	2.6	4.0	2.5	2.6	2.6
	堆积倍率	19.1	19.1	38.3	18.5	36.7	18.9	19.1	19.1
二级发泡工序	内压	0.5	0.5	-	0.5	-	0.5	0.5	0.5
	漆筒压力	0.035	0.035	-	0.035	-	0.035	0.035	0.035
发泡颗粒	堆积密度	24.0	24.0	23.5	23.9	24.5	23.9	24.0	24.0
	堆积倍率	37.5	37.5	38.3	37.7	36.7	37.7	37.5	37.5
	表观密度	42.6	42.3	41.6	42.3	43.2	43	42.6	42.6
	表观密度/堆积密度	1.78	1.76	1.77	1.77	1.76	1.80	1.78	1.78
	独立气泡率	98	98	96	98	95	98	97	98
	高温峰热量	14.5	14.4	13.4	14.4	14.7	14.8	14.6	14.5
	贯通孔的平均孔径d	0.70	0.73	0.95	0.75	0.80	0.69	0.72	0.70
	贯通孔的圆形度	0.97	0.96	0.97	0.96	0.96	0.97	0.96	0.97
	平均外径D	3.69	3.85	3.98	3.80	3.69	3.70	3.72	3.69
	d/D	0.19	0.19	0.24	0.20	0.22	0.19	0.19	0.19
平均壁厚t	1.49	1.56	1.52	1.53	1.45	1.51	1.50	1.49	
t/D	0.40	0.41	0.38	0.40	0.39	0.41	0.40	0.40	
可养护成形成范围	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	0.22-0.34	
无养护成形成性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	

[0162]

表3

比较例No.	树脂的种类		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	比较例8	比较例9
	发泡芯层	弯曲弹性模量									
树脂颗粒	发泡芯层	MPa	PP1 980	PP1 980	PP1 980	PP1 980	PP1 980	PP1 980	PP2 750	PP4 1650	PP1 980
	熔接层	℃	PP7 142	PP7 142	PP7 142	PP7 142	PP7 142	PP7 142	PP7 137	PP7 162	PP7 142
	熔接层	MPa	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5	PP7 5
	熔接层的质量比率	%	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	树脂颗粒的质量	mg	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	长度	mm	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	平均孔径dr	mm	-	0.76	0.20	0.20	0.20	0.22	0.20	0.20	0.21
	平均外径Dr	mm	-	1.21	1.15	1.15	1.15	1.16	1.14	1.14	1.14
	发泡温度	℃	149.5	146.4	150.1	150.1	150.1	149.9	142.7	165.5	147
	二氧化碳压力	MPa(G)	1.9	3.3	2.6	2.6	2.6	2.9	3.3	4.3	3.6
一级发泡工序	堆积倍率	倍	17.0	45.0	19.5	19.5	19.5	19.3	17.1	34.6	36.7
	内压	MPa(G)	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.39	-	-
	滚筒压力	MPa(G)	0.035	-	0.035	0.035	0.035	0.04	0.02	-	-
	堆积密度	kg/m ³	25.2	20.0	24.0	24.0	24.0	23.5	22.5	26.0	24.5
	堆积倍率	倍	35.7	45.0	37.5	37.5	37.5	38.3	40.0	34.6	36.7
	表观密度	kg/m ³	40.3	55.5	42.6	42.6	42.6	42	40.3	45.5	50.5
	表观密度/堆积密度	-	1.60	2.78	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.75	2.06
	独立气泡率	%	97	98	99	99	99	98	98	96	98
	高温峰热量	J/g	14.0	14.9	14.7	14.7	14.7	14.3	14.5	27.2	14.5
	发泡颗粒	贯通孔的平均孔径d	mm	-	3.31	0.70	0.70	0.70	0.72	0.71	0.80
贯通孔的圆形度		-	-	0.98	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.95	0.98
平均外径D		mm	3.71	3.78	3.70	3.70	3.70	3.74	4.02	3.30	3.60
d/D		-	-	0.88	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.24	0.43
平均壁厚t		mm	-	0.23	1.50	1.50	1.50	1.51	1.66	1.25	1.00
t/D		-	-	0.06	0.41	0.41	0.41	0.40	0.41	0.38	0.28
可养护成形范围		MPa(G)	0.28-0.32	0.22-0.24	0.28-0.34	0.26-0.34	0.28-0.34	0.22-0.30	0.22-0.28	0.32-0.40	0.22-0.28
无养护成形性		-	差	良好	差	差	差	差	差	良好	良好

[0163] (多层树脂颗粒的长度)

[0164] 多层树脂颗粒的长度如下求出。对于从多层树脂颗粒组中随机选择的100个多层树脂颗粒,利用游标卡尺对其最大长度进行测定,将对它们进行算术平均而得到的值作为多层树脂颗粒的长度。

[0165] (多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径dr)

[0166] 多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径如下求出。对于从多层树脂颗粒组中随机选择的100个多层树脂颗粒,在切断面的面积大致最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直

地切断。拍摄各多层树脂颗粒的切断面的照片,求出截面照片中的贯通孔部分的截面积(开口面积)。计算出具有与截面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为多层树脂颗粒的贯通孔的平均孔径(dr)。

[0167] (多层树脂颗粒的平均外径Dr)

[0168] 多层树脂颗粒的平均外径如下求出。对于从多层树脂颗粒组中随机选择的100个多层树脂颗粒,在切断面的面积大致最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各多层树脂颗粒的切断面的照片,求出多层树脂颗粒的截面积(也包含贯通孔的开口部在内)。计算出具有与截面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为多层树脂颗粒的平均外径(Dr)。

[0169] (贯通孔的平均孔径d)

[0170] 发泡颗粒的贯通孔的平均孔径如下求出。对于从状态调节后的发泡颗粒组中随机选择的100个发泡颗粒,在切断面的面积大致最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出截面照片中的贯通孔部分的截面积(开口面积)。计算出具有与截面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为发泡颗粒的贯通孔的平均孔径(d)。

[0171] (贯通孔的圆形度)

[0172] 发泡颗粒的圆形度如下求出。将从状态调节后的发泡颗粒组中随机选择的100个发泡颗粒在切断面的面积大致最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出贯通孔部分的截面积S(开口面积)以及周长C。圆形度通过以下的式(α)求出。

[0173] 圆形度 = $4\pi S / (C \times C) \cdots (\alpha)$

[0174] 其中, π 是指圆周率。

[0175] (平均外径D)

[0176] 发泡颗粒的平均外径如下求出。对于从状态调节后的发泡颗粒组中随机选择的100个发泡颗粒,在切断面的面积大致最大的位置处,相对于贯通孔的贯通方向垂直地切断。拍摄各发泡颗粒的切断面的照片,求出发泡颗粒的截面积(也包含贯通孔的开口部在内)。计算出具有与截面积相同的面积的假想正圆的直径,将对它们进行算术平均而得到的值作为发泡颗粒的平均外径(D)。

[0177] (平均壁厚t)

[0178] 发泡颗粒的平均壁厚通过下述式(5)求出。

[0179] 平均壁厚 $t = (\text{平均外径} D - \text{平均孔径} d) / 2 \cdots (5)$

[0180] (堆积密度以及堆积倍率)

[0181] 发泡颗粒的堆积密度如下求出。从状态调节后的发泡颗粒组中随机取出发泡颗粒并放入容积为1L的量筒中,以成为自然堆积状态的方式收容多个发泡颗粒至1L的刻度,用所收容的发泡颗粒的质量W2[g]除以收容体积V2(1[L]) (W2/V2),将单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$,由此求出发泡颗粒的堆积密度。另外,用构成发泡颗粒的发泡层的树脂的密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 除以发泡颗粒的堆积密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$,由此求出发泡颗粒的堆积倍率[倍]。

[0182] (表观密度)

[0183] 发泡颗粒的表观密度如下求出。首先,准备装有温度为23°C的乙醇的量筒,使用金

属网将状态调节后的任意量的发泡颗粒组(发泡颗粒组的质量为 $W1$ [g])沉入量筒内的乙醇中。然后,考虑到金属网的体积,对根据水位上升量而读取的发泡颗粒组的容积 $V1$ [L]进行测定。用放入到量筒中的发泡颗粒组的质量 $W1$ [g]除以容积 $V1$ [L] ($W1/V1$),将单位换算为 $[\text{kg}/\text{m}^3]$,由此求出发泡颗粒的表观密度。

[0184] (独立气泡率)

[0185] 发泡颗粒的独立气泡率基于ASTM-D2856-70步骤C使用空气比较式比重计进行测定。具体而言,如下求出。将状态调节后的堆积体积约为 20cm^3 的发泡颗粒作为测定用样品,如下所述通过乙醇没法准确地测定表观体积 V_a 。使测定了表观体积 V_a 的测定用样品充分干燥后,依据ASTM-D2856-70中记载的步骤C,对通过岛津制作所公司制造的AccpvcII1340测定的测定用样品的真实体积的值 V_x 进行测定。然后,基于上述体积值 V_a 以及体积值 V_x ,通过下述的式(6)计算出独立气泡率,将五个样品($N=5$)的平均值作为发泡颗粒的独立气泡率。

[0186] 独立气泡率(%) = $(V_x - W/\rho) \times 100 / (V_a - W/\rho) \cdots (6)$

[0187] 其中,

[0188] V_x :通过上述方法测定的发泡颗粒的真实体积、即构成发泡颗粒的树脂的容积与发泡颗粒内的独立气泡部分的气泡总容积之和(单位: cm^3)

[0189] V_a :根据将发泡颗粒沉入到装有乙醇的量筒中时的水位上升量测定的发泡颗粒的表观体积(单位: cm^3)

[0190] W :发泡颗粒测定用样品的重量(单位:g)

[0191] ρ :构成发泡颗粒的树脂的密度(单位: g/cm^3)

[0192] (发泡颗粒的高温峰热量)

[0193] 从进行状态调节后的发泡颗粒组中采集一个发泡颗粒。使用该发泡颗粒作为试验片,通过差示热扫描量热计(具体而言,TA Instruments公司制造的DSC.Q1000)得到使试验片以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度从 23°C 升温至 200°C 时的DSC曲线。在DSC曲线中,求出高温峰的面积,将其作为高温峰热量。

[0194] 对五个发泡颗粒进行上述测定,将进行算术平均的值示于表2、表3。

[0195] (可养护成形范围)

[0196] 首先,通过后述的<成形体的制造>的方法,使成形蒸汽压在 $0.20 \sim 0.32\text{MPa}$ (G)之间每次变化 0.02MPa 而对成形体进行成形。此外,前处理加压、裂口量的条件分别为表4、表5的成形工序一栏中记载的条件。脱模后,将成形体在 80°C 的烘箱中静置12小时。烘箱中的12小时的静置为养护工序。在养护工序后,将成形体在相对湿度50%、 23°C 、1atm的条件下静置24小时,由此进行成形体的状态调节。接着,对成形体的熔接性、恢复性(具体而言,模内成形后的膨胀或收缩的恢复性)进行评价。其结果是,将在后述的评价基准下任一个项目中都合格的蒸汽压(即,能够取得合格品的蒸汽压)作为可养护成形的蒸汽压。此外,可养护成形的蒸汽压越低、其范围越宽,则意味着成形性越优异。

[0197] (无养护成形性)

[0198] 在上述的(可养护成形范围)中,将成形体脱模后,不进行在调整为 60°C 至 80°C 左右的温度的高温气氛下静置预定时间这样的养护工序,除此以外,通过同样的方法进行成形体的熔接性、恢复性的评价。其结果是,将在任一成形蒸汽压下能够取得合格品的评价为“良好”,将在任一成形蒸汽压下均无法取得合格品的评价为“差”。

[0199] (熔接性)

[0200] 将成形体折弯而使其断裂,求出存在于断裂面的发泡颗粒的数量C1和破坏的发泡颗粒的数量C2,计算出存在于上述断裂面的破坏的发泡颗粒的数量相对于发泡颗粒的数量的比率(即,材料破坏率)。材料破坏率由 $C2/C1 \times 100$ 这样的式子算出。使用不同的试验片进行五次上述测定,分别求出材料破坏率。将材料破坏率的算术平均值为90%以上时设为合格。

[0201] (恢复性)

[0202] 分别测量使用纵300mm、横250mm、厚60mm的平板形状的模具而得到的成形体的四角部附近(具体而言,从角向中心方向10mm内侧)的厚度和中心部(纵向、横向均为二等分的部分)的厚度。接着,计算出所测量的部位中厚度最薄的部位的厚度相对于厚度最厚的部位的厚度之比(单位:%),将比为95%以上时设为合格。

[0203] <成形体>

[0204] 在表4、表5中示出实施例、比较例的成形体的性状等。

[0205]

表4

实施例No.		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
成形工序	基于前处理加压工序的颗粒内压	MPa(G)	—	—	—	—	—	—	—
	裂口量	%	20	20	20	20	20	20	10
	成形压	MPa(G)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	水冷时间	秒	0	0	0	0	0	0	0
	开放气泡率	%	3.9	4.1	5.3	4.1	7.8	4.3	3.5
	成形体密度	kg/m ³	34	34	33	34	34	34	34
	空隙率	%	12.0	11.5	6.6	11.9	11.5	11.9	12.1
	外观评价	-	A	A	A	A	A	A	A
	50%压缩应力	kPa	239	237	223	236	235	240	243
	切出密度成形体(压缩)	kg/m ³	33	33	32	33	33	33	33
成形体	最大弯曲强度S	kPa	353	350	327	348	346	353	357
	切出成形体密度(弯曲) DE	kg/m ³	33	33	32	33	33	33	33
	S/DE	kPa·m ³ /kg	10.6	10.5	10.2	10.5	10.5	10.7	10.8

[0206]

表5

比较例No.		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	比较例8	比较例9
成形工序	基于前处理加压工序的颗粒内压	MPa(G)	—	—	—	—	—	—	—	—
	裂口量	%	10	20	20	10	20	20	20	20
	成形压	MPa(G)	0.28	0.22	0.22	0.22	0.28	0.22	0.22	0.22
	水冷时间	秒	100	0	0	0	5	0	0	0
	开放气泡率	%	0.4	35.8	5.1	0.9	4.1	4.2	2.1	5.1
	成形体密度	kg/m ³	30	28	34	30	34	34	31	31
	空隙率	%	5.4	47.2	12.5	6.5	10.1	11.5	5.0	12.0
	外观评价	-	A	C	A	A	A	A	A	A
	50%压缩应力	kPa	231	151	210	205	240	230	221	246
	切出成形体密度(压缩)	kg/m ³	29	28	33	29	33	33	30	30
成形体	最大弯曲强度S	kPa	326	201	270	289	355	340	315	348
	切出成形体密度(弯曲) DE	kg/m ³	29	28	33	29	33	33	30	30
	S/DE	kPa·m ³ /kg	11.1	7.1	8.2	10.0	10.8	10.3	10.5	11.7

[0207] (前处理加压工序)

[0208] 当在发泡颗粒的成形前进行前处理加压工序的情况下,前处理加压如下进行:将发泡颗粒放入密闭容器内,通过压缩空气对发泡颗粒进行加压,对发泡颗粒预先赋予表5所示的内压。此外,发泡颗粒的内压是如下测定的值。将即将填充到成形模内之前的、内压升

高后的状态的发泡颗粒组的重量设为Q(g),将经过48小时后的发泡颗粒组的重量设为U(g),将该重量Q(g)与U(g)之差设为增加空气量W(g),通过式 $P = (W \div M) \times R \times T \div V$ 计算出发泡颗粒的内压P(MPa(G))。其中,式中,M表示空气的分子量,R表示气体常数,T表示绝对温度,V表示从发泡颗粒组的表观体积减去基材树脂在发泡颗粒组中所占的体积而得的体积(L),在本例中, $M=28.8(\text{g/mol})$, $R=0.0083(\text{MPa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$, $T=296(\text{K})$ 。

[0209] 此外,在未进行前处理加压工序的情况下,在表中的颗粒内压的栏中显示“-”的记号。在该情况下,颗粒内压为0MPaG(即,与大气压相等的内压)。

[0210] (开放气泡率)

[0211] 依据ASTM2856-70步骤B,对开放气泡率(即,修正开放气泡率)进行测定。作为测定装置,使用了干式自动密度计(具体而言,岛津制作所公司制造的AccpvcII1340)。首先,将成形体在23℃下静置12小时进行状态调节。接着,从成形体的中心部切出纵2.5cm×横2.5cm×高2.5cm的立方体形状的第一试验片,对其几何学体积 V_a [单位: cm^3]进行测定。具体而言, V_a 是通过纵向尺寸[cm]×横向尺寸[cm]×高度尺寸[cm]求出的值。通过干式自动密度计,对第一试验片的真实体积值 V_1 [单位: cm^3]进行测定。接着,将第一试验片八等分,得到纵1.25cm×横1.25cm×高1.25cm的立方体形状的第二试验片。接着,通过干式自动密度计,对第二试验片的真实体积值 V_2 [单位: cm^3]进行测定。此外,第二试验片的真实体积 V_2 是从第一试验片切出的八个各自的真实体积的合计值。开放气泡率 C_o [单位:%]通过下述式(7)算出。从成形体切出五个第一试验片,通过上述方法计算出开放气泡率,将其算术平均值用作结果。

[0212] $C_o = (V_a - 2V_1 + V_2) \times 100 / V_a \cdots (7)$

[0213] (成形体密度)

[0214] 成形体密度(kg/m^3)通过用成形体的重量(g)除以根据成形体的外形尺寸求出的体积(L)并进行单位换算而算出。

[0215] (外观评价)

[0216] 基于下述基准进行评价。

[0217] A:显示出在成形体的表面颗粒间空隙少、且由贯通孔等引起的凹凸不明显的良好的表面状态。

[0218] B:在成形体的表面稍微观察到颗粒间空隙和/或由贯通孔等引起的凹凸。

[0219] C:在成形体的表面明显观察到颗粒间空隙和/或由贯通孔等引起的凹凸。

[0220] (50%压缩应力)

[0221] 以成形体的表皮层不包含于试验片的方式,从成形体的中心部切出纵50mm×横50mm×厚25mm的试验片。基于JIS K6767:1999,以10mm/分钟的压缩速度进行压缩试验,求出成形体的50%压缩应力。此外,通过与上述成形体密度的测定同样的方法求出50%压缩应力的测定中使用的试验片的密度,作为“切出成形体密度(压缩)”示于表4、表5。此外,表皮层是指从在模内成形时与成形模接触的表面至深度为5mm的部分。

[0222] (最大弯曲强度)

[0223] 依据JIS K7221-2:2006进行测定,将成形体的弯曲强度的最大点作为最大弯曲强度而进行了测定。具体而言,从成形体以不包含表皮层的方式切出长度为120mm、宽度为25mm、厚度为20mm的试验片。使用该试验片,除了将加压楔的下降速度设为10mm/分钟、支点

间距离设为100mm、支承台前端部的半径设为5mm、加压楔前端部的半径设为5mm以外,基于JIS K7221-2:2006对最大弯曲强度进行测定。此外,通过与上述成形体密度的测定同样的方法求出最大弯曲强度的测定中使用的试验片的密度,作为“切出成形体密度(弯曲)”示于表4、表5。

[0224] (成形体的空隙率)

[0225] 成形体的空隙率如下求出。从成形体的中心部切出长方体形状(纵20mm×横100mm×高20mm)的试验片。将该试验片沉入装有乙醇的量筒中,根据乙醇的液面的上升量求出试验片的真实体积 V_c [L]。另外,根据试验片的外形尺寸求出表观体积 V_d [L]。根据所求得真实体积 V_c 和表观体积 V_d 通过下述式(8)求出成形体的空隙率。

[0226] 空隙率(%) = $[(V_d - V_c) / V_d] \times 100 \cdots (8)$

[0227] 以下,对实施例1~实施例8、比较例1~比较例9中的发泡颗粒以及成形体的制造方法进行说明。

[0228] (实施例1)

[0229] <聚丙烯系发泡颗粒的制造>

[0230] 将表1所示的PP1在芯层形成用挤出机内以最高设定温度245℃进行熔融混炼,得到树脂熔融混炼物。此外,PP1为乙烯-丙烯共聚物,乙烯成分含量为3.1质量%。将PP1的特性示于表1。另外,将表1所示的PP7在熔接层形成用挤出机内以最高设定温度245℃进行熔融混炼,得到树脂熔融混炼物。接着,从芯层形成用挤出机以及熔接层形成用挤出机将各树脂熔融混炼物从具备用于形成贯通孔的小孔的共挤出模头的前端挤出。此时,在模头内使各树脂熔融混炼物合流,形成由非发泡状态的筒状的芯层和将该筒状的芯层的外侧表面包覆的非发泡状态的熔接层构成的鞘芯型的复合体。从附设于挤出机前端的口模的细孔将复合体挤出成具有带贯通孔的筒形状的线料状,一边牵引线料状物一边用水温调整为10℃的冷水进行水冷后,用造粒机切断成质量约为1.5mg。这样,得到具有贯通孔的圆筒状的由芯层和将该芯层包覆的熔接层构成的多层树脂颗粒。多层树脂颗粒中的芯层与熔接层的质量比设为芯层:熔接层=95:5(即,熔接层的质量比为5%)。此外,在制造多层树脂颗粒时,向芯层形成用挤出机供给作为气泡调节剂的硼酸锌,使聚丙烯系树脂中含有500质量ppm的硼酸锌。

[0231] (一级发泡工序)

[0232] 将1kg多层树脂颗粒与3L作为分散介质的水一起投入5L的密闭容器内,进一步地相对于100质量份多层树脂颗粒,向密闭容器内添加0.3质量份高岭土作为分散剂、0.004质量份表面活性剂(烷基苯磺酸钠)。作为发泡剂将二氧化碳添加至密闭容器内后,将密闭容器密闭,一边对密闭容器内进行搅拌一边加热至发泡温度150.1℃。此时的容器内压力(即,浸渍压力、二氧化碳压力)为2.6MPa(G)。在相同温度(即,150.1℃)下保持15分钟后,将容器内容物放出到大气压下,得到发泡颗粒。使该发泡颗粒在23℃下干燥24小时。这样,得到堆积倍率为19.1倍的发泡颗粒。

[0233] (二级发泡工序)

[0234] 接着,将发泡颗粒放入耐压容器内(具体而言,金属制的滚筒),将空气压入耐压容器内,由此提高容器内的压力,使空气浸渍到气泡内而提高发泡颗粒的气泡内的内压。接着,向从耐压容器中取出的发泡颗粒(一级发泡颗粒)供给蒸汽,使耐压容器内的压力(即,

滚筒压力)达到表2所示的压力,在大气压下加热。从耐压容器中取出的一级发泡颗粒中的气泡内的压力(即,内压)为表2所示的值。由此,使一级发泡颗粒的表观密度降低,得到堆积倍率为37.5倍的发泡颗粒(二级发泡颗粒)。

[0235] <成形体的制造>

[0236] 在成形体的制造中,使用了使发泡颗粒在23℃下干燥24小时后的发泡颗粒。接着,向将裂口量调节为20%(即,12mm)的、纵300mm×横250mm×厚60mm的平板成形模中填充发泡颗粒,进行合模,从模具两面供给蒸汽5秒,进行预加热的排气工序。之后,从模具的一个面侧供给蒸汽进行一侧加热,直至达到比预定的成形压低0.08MPa(G)的压力。接着,从模具的另一面侧供给蒸汽进行一侧加热直至达到比成形压低0.04MPa(G)的压力后,进行加热(即,正式加热)直至达到预定的成形压。加热结束后,卸压,进行水冷直至成形体的发泡力所产生的表面压力达到0.04MPa(G)后,从模具中脱模,得到成形体。此外,预定的成形压设定为在上述的无养护成形中的熔接性的评价中能够取得合格品的成形压中压力最低的值。

[0237] (实施例2)

[0238] 本例是增大了熔接层的质量比率的发泡颗粒的例子。具体而言,除了将熔接层的质量比率、发泡条件变更为表2所示的值以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为19.1倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,制造堆积倍率为37.5倍的二级发泡颗粒。另外,使用该二级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0239] (实施例3)

[0240] 本例是使用一级发泡颗粒制作成形体的例子。具体而言,在一级发泡工序中,如表2所示那样变更发泡条件,制造堆积倍率为38.3倍的发泡颗粒,除此以外,与实施例1同样地制造发泡颗粒(即,一级发泡颗粒)。未进行二级发泡工序。另外,使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0241] (实施例4)

[0242] 本例是制作具有由两种聚丙烯系树脂的混合树脂构成的发泡芯层的发泡颗粒的例子。具体而言,作为形成发泡芯层的聚丙烯系树脂,使用表1所示的PP1和PP3的混合树脂PP5(质量比PP1:PP3=80%:20%),将发泡条件变更为表2所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为18.5倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,制造堆积倍率为37.7倍的二级发泡颗粒。另外,使用该二级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0243] (实施例5)

[0244] 本例是配合有黑色着色剂的发泡颗粒的例子。具体而言,在多层树脂颗粒的制造工序中,分别对芯层以及熔接层,相对于聚丙烯系树脂100重量%分别添加2.7重量%的炭黑,除此之外,与实施例1同样地制作黑色的多层树脂颗粒。另外,使用该多层树脂颗粒,如表2所示那样变更发泡条件,使多层树脂颗粒发泡至堆积倍率为36.7倍,除此以外,与实施例1同样地制造发泡颗粒(即,一级发泡颗粒)。未进行二级发泡工序。另外,使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0245] (实施例6)

[0246] 本例是减小了熔接层的质量比率的发泡颗粒的例子。具体而言,除了将熔接层的

质量比率、发泡条件变更为表2所示的值以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为18.9倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,制造堆积倍率为37.7倍的二级发泡颗粒。另外,使用该二级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0247] (实施例7)

[0248] 本例是制作具有由两种聚丙烯系树脂的混合树脂构成的发泡芯层的发泡颗粒的例子。具体而言,作为形成发泡芯层的聚丙烯系树脂,使用PP1与PP3的混合树脂PP6(质量比PP1:PP3=95%:5%),将发泡条件变更为表2所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为19.1倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,制造堆积倍率为37.5倍的二级发泡颗粒。另外,使用该二级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0249] (实施例8)

[0250] 本例除了在成形工序中进行前处理加压以使向成形模内填充前的发泡颗粒的内压为表4所示的值这一点以及将裂口量变更为表4所示的值这一点以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0251] (比较例1)

[0252] 本例是不具有贯通孔的发泡颗粒的例子。具体而言,在多层树脂颗粒的制造时,制造不具有贯通孔的树脂颗粒,将发泡温度、二氧化碳压力变更为表3所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为17.0倍的发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,制造堆积倍率为35.7倍的二级发泡颗粒。另外,在成形时进行前处理加压,将成形压、裂口量变更为表5所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。将前处理加压中的发泡颗粒的内压(即,颗粒内压)示于表5。此外,不具有贯通孔的发泡颗粒由于成形时的蒸汽的通过性差,因此在不进行前处理加压的情况下,成形体的外观、刚性显著变差,因此在本例中进行了前处理加压。

[0253] (比较例2)

[0254] 本例是贯通孔的平均孔径过大的发泡颗粒的例子。具体而言,除了使用于形成贯通孔的小孔的孔径比实施例大这一点以外,与实施例1同样地制造多层树脂颗粒。使用该多层树脂颗粒,将一级发泡工序中的发泡条件变更为表3所示的值,不进行二级发泡工序,在一级发泡工序中发泡至堆积倍率为45.0倍,除此以外,与实施例1同样地制造发泡颗粒。然后,除了使用该发泡颗粒以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0255] (比较例3)

[0256] 本例是使用不具有熔接层的发泡颗粒,在不进行前处理加压的情况下制造成形体的例子。具体而言,在本例中,不使用熔接层形成用挤出机,将PP1从一个挤出机中挤出,制成单层结构的树脂颗粒,除此以外,与实施例1同样地制作堆积倍率为19.5倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,进一步地与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0257] (比较例4)

[0258] 本例是使用不具有熔接层的发泡颗粒并进行前处理加压来制造成形体的例子。具体而言,在本例中,使用比较例3的发泡颗粒,并进行前处理加压,除此以外,与实施例1同样

地进行操作,得到成形体。将前处理加压中的发泡颗粒的内压(即,颗粒内压)示于表5。

[0259] (比较例5)

[0260] 本例是使用不具有熔接层的发泡颗粒并提高成形压来制造成形体的例子。具体而言,在本例中,使用比较例3的发泡颗粒,将成形压设为表5所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0261] (比较例6)

[0262] 本例是熔接层的质量比率过大的发泡颗粒的例子。具体而言,除了将熔接层的质量比率、发泡条件变更为表3所示的值以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为19.3倍的一级发泡颗粒。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行二级发泡工序,由此制造堆积倍率为38.3倍的发泡颗粒(即,二级发泡颗粒)。进一步地,除了使用该发泡颗粒这一点以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0263] (比较例7)

[0264] 本例是制作具有由弯曲弹性模量过低的聚丙烯系树脂构成的发泡芯层的发泡颗粒的例子。具体而言,作为形成发泡芯层的聚丙烯系树脂,使用表1所示的PP2,将发泡条件变更为表3所示的值,除此以外,与实施例1同样地进行操作,得到堆积倍率为17.1倍的一级发泡颗粒。除了使用该一级发泡颗粒并将压力条件变更为表3所示的值这一点以外,与实施例1同样地进行二级发泡工序,由此制造堆积倍率为40.0倍的发泡颗粒(即,二级发泡颗粒)。进一步地,除了使用该发泡颗粒这一点以外,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0265] (比较例8)

[0266] 本例是制作具有由弯曲弹性模量以及熔点过高的聚丙烯系树脂构成的发泡芯层的发泡颗粒的例子。具体而言,作为形成发泡芯层的聚丙烯系树脂,使用表1所示的PP4,将发泡条件变更为表3所示的值,除此以外,与实施例1同样地制造堆积倍率为34.6倍的发泡颗粒(一级发泡颗粒)。未进行二级发泡工序。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0267] (比较例9)

[0268] 本例是贯通孔的平均孔径过大的发泡颗粒的例子。具体而言,除了使用于形成贯通孔的小孔的孔径比实施例大这一点以外,与实施例1同样地制造多层树脂颗粒。使用该多层树脂颗粒,将发泡条件变更为表3所示的值,除此以外,与实施例1同样地制造堆积倍率为36.7倍的发泡颗粒(一级发泡颗粒)。未进行二级发泡工序。使用该一级发泡颗粒,与实施例1同样地进行操作,得到成形体。

[0269] 由表2、表4可知,根据实施例1~实施例8的发泡颗粒,在进行养护工序的情况下,能够在从低的成形温度到高的成形温度的宽范围的成形范围内成形良好的成形体。另外,即使省略养护工序,也能够通过模内成形制造轻量且具有所期望的形状的、外观以及刚性优异的发泡颗粒成形体。另外,在实施例1~实施例8中,即使省略前处理加压,也能够低的成形温度下制造具有所期望的形状的、外观以及刚性优异的发泡颗粒成形体。

[0270] 另外,由表3、表5可知,在比较例1中,由于发泡颗粒不具有贯通孔,因此可养护成形范围稍窄。另外,在省略了养护工序的情况下,成形体产生显著的收缩、变形(即,恢复性不合格)。

[0271] 在比较例2中,由于发泡颗粒的贯通孔过大,因此可养护成形范围稍窄。另外,成形

体的外观显著变差。进一步地,在比较例2中,成形体的压缩应力、最大弯曲强度低。

[0272] 在比较例3、比较例4、比较例5中,发泡颗粒不具有熔接层。在比较例3中,在与实施例同等的成形压下成形发泡颗粒时,熔接性差,成形体的最大弯曲强度变低。另外,在比较例4中,为了提高熔接性而进行了前处理加压,因此与比较例3相比,最大弯曲强度提高,但在省略了养护工序的情况下,成形体产生了显著的变形、收缩。在比较例5中,为了提高熔接性而提高成形压来进行成形,因此与比较例3相比,最大弯曲强度提高,但在省略了养护工序的情况下,成形体产生了显著的变形、收缩。

[0273] 在比较例6中,由于发泡颗粒中的熔接层的质量比过大,因此在省略了养护工序的情况下,成形体产生了显著的变形、收缩。

[0274] 在比较例7中,由于构成发泡颗粒的发泡芯层的树脂的弯曲弹性模量过小,因此在省略了养护工序的情况下,成形体产生了显著的收缩、变形。

[0275] 另外,在比较例8中,由于构成发泡颗粒的发泡芯层的树脂的弯曲弹性模量以及熔点过大,因此为了在成形时使发泡颗粒彼此充分熔接而得到外观、刚性优异的成形体,需要显著提高成形压。

[0276] 在比较例9中,虽然发泡颗粒的贯通孔的平均孔径比较例2小,但发泡颗粒的贯通孔依然过大,因此可养护成形范围稍窄。另外,成形体的外观显著变差。进一步地,在比较例9中,成形体的压缩应力、最大弯曲强度低。

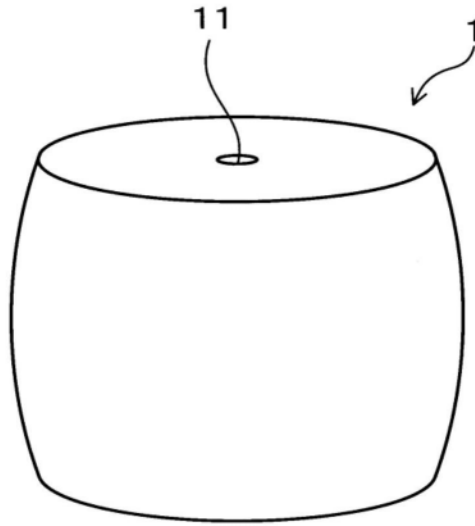


图1

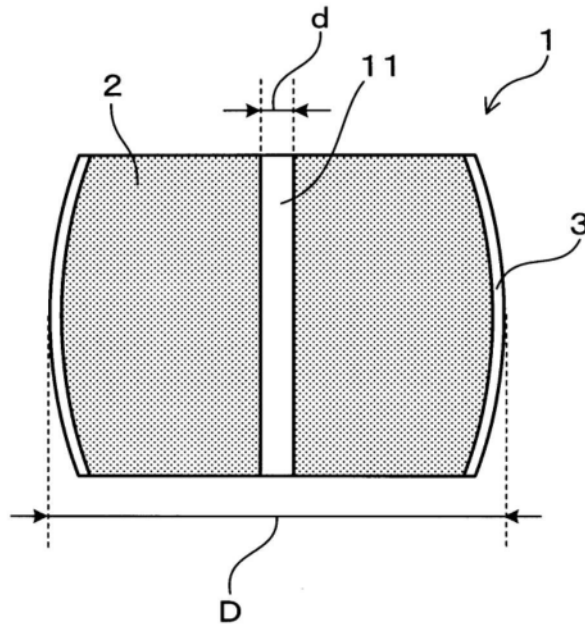


图2

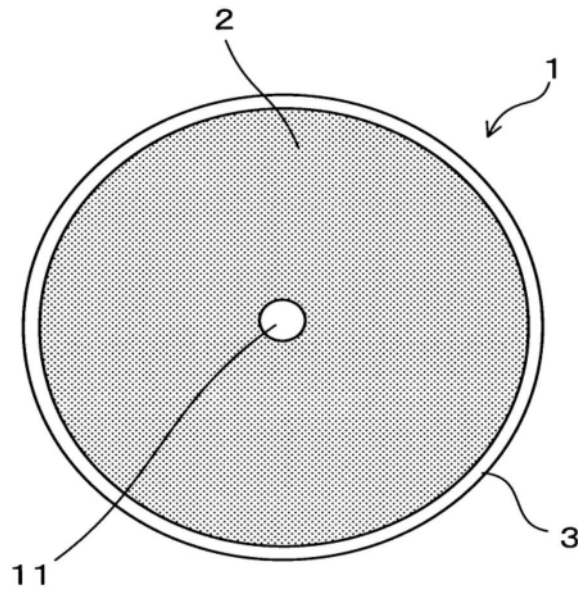


图3

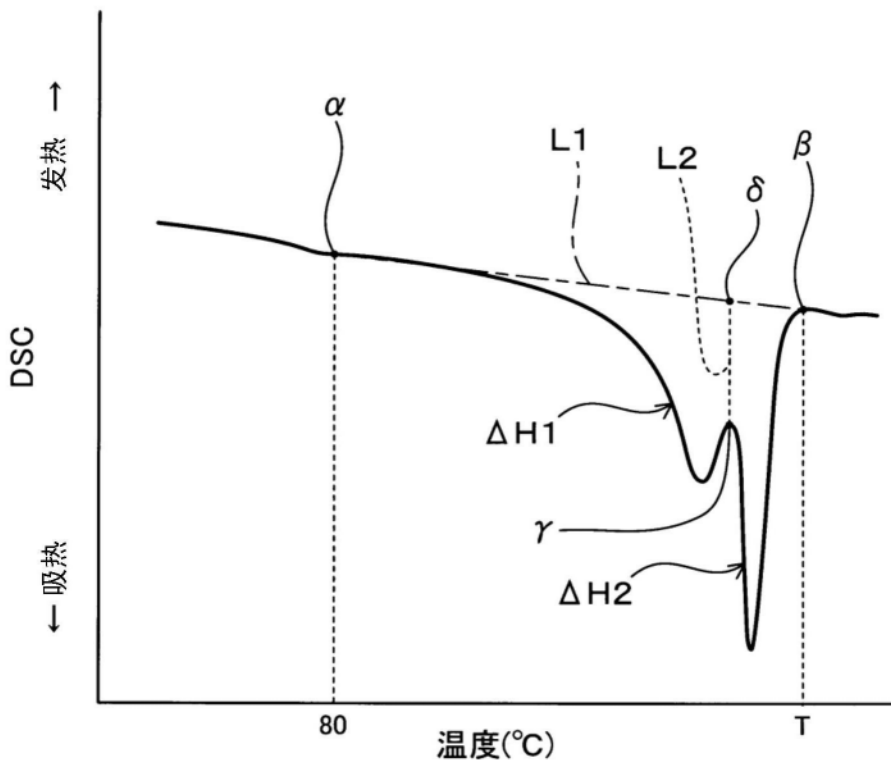


图4