



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102348745 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201080011725. 0

(22) 申请日 2010. 03. 05

(30) 优先权数据

2009-057134 2009. 03. 10 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/001561 2010. 03. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02010/103771 JA 2010. 09. 16

(73) 专利权人 株式会社 JSP

地址 日本东京都

(72) 发明人 坂口正和 西岛浩气 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 吴娟 高旭轶

(51) Int. Cl.

C08J 9/18(2006. 01)

C08L 27/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101195697 A, 2008. 06. 11, 全文.

JP 特表 2007534823 A, 2007. 11. 29, 全文.

JP 特开平 9324066 A, 1997. 12. 16, 全文.

审查员 王舟

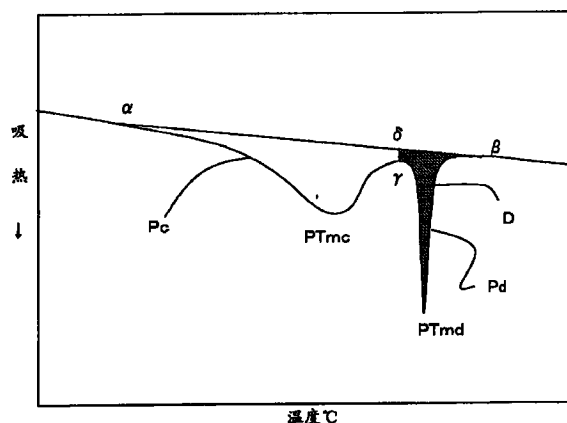
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子以及聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种发泡粒子,其是将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子进行模内成形,可以在不损害聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的优良的特性下,稳定地得到具有优良的机械物性的发泡粒子成形体的发泡粒子。该发泡粒子是聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将该发泡粒子1~3mg以10℃/分的升温速度从25℃加热至200℃时得到的DSC曲线(第1次加热的DSC曲线),具有聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰(固有峰),并在该固有峰的高温侧具有1个以上的吸热峰(高温峰),该高温峰的熔解热量至少为0.5J/g。



1. 一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子 1~3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到的 DSC 曲线即第 1 次加热的 DSC 曲线,具有聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰即固有峰,并在该固有峰的高温侧具有 1 个以上的吸热峰即高温峰,该高温峰的熔解热量至少为 0.5J/g。

2. 权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子 1~3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 后,以 10℃ / 分的冷却速度从 200℃ 冷却至 25℃ 后,再以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到 DSC 曲线即第 2 次加热的 DSC 曲线,在上述第 2 次加热的 DSC 曲线与上述第 1 次加热的 DSC 曲线中,满足下述 (1) 式的条件:

[数 1]

$$0.5 \times B/A - 0.06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0.3 \quad (1)$$

条件是,A 表示第 2 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量,B 表示第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量,C 表示第 1 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量,D 表示第 1 次加热的 DSC 曲线中的高温峰的熔解热量。

3. 权利要求 2 所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,上述第 2 次加热的 DSC 曲线中,吸热峰的总熔解热量 A 与高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量 B 满足下述 (2) 式的条件:

[数 3]

$$0.16 \leq B/A \leq 0.80 \quad (2)。$$

4. 权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,构成聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂为偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物或偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物。

5. 一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成型体,其是将权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子进行模内成形得到的。

聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子以及聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子、以及将其进行模内成形得到的发泡粒子成形体。

背景技术

[0002] 聚偏氟乙烯系树脂作为非污染性原材料用于洁净室或高性能分析仪器的部件等，而且，也具有优良的耐候性，可以在室外用的涂料中使用。另外，聚偏氟乙烯系树脂还具有优良的阻燃性，可以在有效地利用高度的阻燃性的阻燃用途中使用。

[0003] 作为聚偏氟乙烯系树脂发泡体，已知有将原料的聚偏氟乙烯系树脂进行交联处理，混合可在原料树脂的熔融温度分解的分解型发泡剂，成型为片状、棒状等，再进行加热发泡制成发泡体。另外，还已知有在原料的聚偏氟乙烯树脂中含有发泡剂，使成型为片状、棒状等，进行交联处理并进行加热发泡制成发泡体的方法等。

[0004] 例如，专利文献 1 中，公开了在将聚偏氟乙烯系树脂进行电子束交联的原料树脂中，预先在树脂内混合化学发泡剂，成型为片状，并进行加热将发泡剂分解，由此得到发泡体的方法。但是该方法中只能得到预先成形为片状的片状发泡体，缺乏发泡体的形状的自由度。而且由于原料树脂被交联，因此存在缺乏再循环性的问题。另外，专利文献 2 中公开了由不具有交联结构的热塑性氟树脂形成的片状等的发泡体。专利文献 2 中得到的发泡体也为片状，依然缺乏发泡体的形状的自由度。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1：日本特开平 7-11037 号公报

[0008] 专利文献 2：日本特开平 7-26051 号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 但是，这些以往的聚偏氟乙烯系树脂发泡体，均是成形为片状或棒状等进行发泡的发泡体。实际情况是，将发泡粒子填充在成形用模具中制成所期望的形状的发泡成形体的、所谓的使用模内成形的发泡粒子成形体，至今未发现、未进行实施。

[0011] 期望发泡粒子成形体为能制成所期望的形状的成形体，且具有轻量、缓冲性、隔热性这样的优点，是比以前更具实用性的发泡粒子成形体。

[0012] 本发明的目的在于提供一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子，其可以使用成形用模具用于所期望的形状的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体的制造。

[0013] 本发明的目的还在于提供一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体，其是将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子进行模内成形得到的。

[0014] 解决课题的手段

[0015] 本发明人们为了达到上述的本发明的目的,对聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的从熔融状态至固化的过程的热行为、发泡粒子的制造工序中形成的结晶结构,以及发泡粒子的发泡性和成形性,反复进行了深刻研究。其结果,发现聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子通过热通量差示扫描热量测定法得到的 DSC 曲线中检出的、具有以下结晶结构的发泡粒子具有良好的发泡性和成形性:出现原料的聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰(固有峰),并在该固有峰的高温侧出现 1 个以上的吸热峰(高温峰);进而对上述出现高温峰的发泡粒子从各种观点反复进行了研究,完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及:

[0017] (1) 一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子 1 ~ 3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到的 DSC 曲线(第 1 次加热的 DSC 曲线),具有聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰(固有峰)、并在该固有峰的高温侧具有 1 个以上的吸热峰(高温峰),该高温峰的熔解热量至少为 0.5J/g。

[0018] (2) 根据上述(1)中所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将上述聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子 1 ~ 3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 后,以 10℃ / 分的冷却速度从 200℃ 冷却至 25℃ 后,再以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到 DSC 曲线(第 2 次加热的 DSC 曲线),在上述第 2 次加热的 DSC 曲线与上述第 1 次加热的 DSC 曲线中,满足下述(1)式的条件:

[0019] [数 4]

$$[0020] \quad 0.5 \times B/A - 0.06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0.3 \quad (1)$$

[0021] (条件是, A 表示第 2 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量, B 表示第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量, C 表示第 1 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量, D 表示第 1 次加热的 DSC 曲线中高温峰的熔解热量)。

[0022] (3) 一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其特征在于,通过热通量差示扫描热量测定法,将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子 1 ~ 3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到 DSC 曲线(第 1 次加热的 DSC 曲线),上述第 1 次加热后,以 10℃ / 分的冷却速度从 200℃ 冷却至 25℃ 后,再以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到 DSC 曲线(第 2 次加热的 DSC 曲线),在上述第 1 次加热的 DSC 曲线和上述第 2 次加热的 DSC 曲线中,满足下述(1)式的条件:

[0023] [数 5]

$$[0024] \quad 0.5 \times B/A - 0.06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0.3 \quad (1)$$

[0025] (条件是, A 表示第 2 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量, B 表示第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量, C 表示第 1 次加热的 DSC 曲线的吸热峰的总熔解热量, D 表示第 1 次加热的 DSC 曲线中的高温峰的熔解热量)。

[0026] (4) 根据上述(2)或(3)中所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,其中,上述第 2 次加热的 DSC 曲线中,吸热峰的总熔解热量 A 与高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量 B 满足下述(2)式的条件:

[0027] [数 6]

[0028] $0.16 \leq B/A \leq 0.80$ (2)。

[0029] (5) 根据上述 (1) 或 (3) 中所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子, 其特征在于, 构成聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂为偏氟乙烯 - 四氟乙烯共聚物或偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物。

[0030] (6) 一种聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体, 其是将上述 (1) 或 (3) 中所述的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子进行模内成形得到的。

[0031] 发明效果

[0032] 本发明的发泡粒子, 是可以使用模具成形的模内成形的发泡粒子, 能得到基于成形模具形状的形状的发泡粒子成形体, 根据目的不同可以提供所希望的各种形状的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体。

[0033] 另外, 通过使发泡粒子在热通量差示扫描热量测定法中测定的上述第 1 次加热的 DSC 曲线的溶解热量与上述第 2 次加热的 DSC 曲线的溶解热量满足特定的关系, 可以提供外观和机械物性优良的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体。

[0034] 而且, 本申请发明的发泡粒子成形体, 能实质上保持聚偏氟乙烯系树脂具有的优良的耐候性、阻燃性的优点, 同时可以实现成形体的轻量化, 而且可以得到以往无法得到的、各种所希望形状的聚偏氟乙烯系树脂发泡成形体。

[0035] 附图简述

[0036] 图 1 是说明本发明涉及的发泡粒子的第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的溶解热量 B 的图。

[0037] 图 2 表示本发明涉及的发泡粒子的第 1 次加热的 DSC 曲线。

[0038] 图 3 是表示第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的溶解热量 B/ 第 2 次加热的 DSC 曲线中的吸热峰的总溶解热量 A, 以及第 1 次加热的 DSC 曲线的高温峰的溶解热量 D/ 第 1 次加热的 DSC 曲线中的吸热峰的总溶解热量 C 的关系的图。

具体实施方式

[0039] 本说明书中, 有时将聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子简称为“发泡粒子”。有时将发泡粒子模内成形得到的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体简称为“发泡粒子成形体”。另外有时将通过热通量差示扫描热量测定法得到的 DSC 曲线简称为“DSC 曲线”。

[0040] 作为构成本发明的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂, 只要是以偏氟乙烯作为主成份的物质, 其组成、合成方法没有特别的限制, 例如, 可以使用偏氟乙烯均聚物、偏氟乙烯 - 四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯 - 四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物、以及它们的混合物等。

[0041] 聚偏氟乙烯系树脂为偏氟乙烯均聚物时, 树脂熔点会变高, 从后述的发泡粒子的制造工序、发泡粒子的成形工序中需要高温且成本增加的观点考虑, 优选偏氟乙烯 - 四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物或它们与偏氟乙烯均聚物的混合物。

[0042] 这里, 以偏氟乙烯作为主成份, 是指聚偏氟乙烯系树脂为偏氟乙烯与其他的共聚性单体的共聚物时, 偏氟乙烯成分在共聚物中至少含有 50 重量%以上, 优选含有 70 重量%以上。

[0043] 其中,特别是在需要耐候性、阻燃性的性能时,优选偏氟乙烯 主成分为上述范围,且上述偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物中含有较高共聚比率的四氟乙烯或六氟丙烯。

[0044] 构成本发明涉及的发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂,可以是无交联偏氟乙烯系树脂,也可以是例如使用以往公知的方法交联的交联聚偏氟乙烯系树脂,但考虑再循环性、发泡粒子的生产性等,则优选无交联聚偏氟乙烯系树脂。

[0045] 作为聚偏氟乙烯系树脂的密度,大约为 $1.7 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 。

[0046] 本发明中使用的聚偏氟乙烯系树脂,优选含有 50 重量%以上的熔体流动速率 (Melt Flow Rate, MFR) 优选为 $0.1 \sim 100 \text{ g/10 分}$ 、更优选为 $1 \sim 60 \text{ g/10 分}$ 的树脂。如果在上述范围内,则容易通过熔融混练得到树脂粒子。此外,熔体流动速率是在 ASTM D1238 的试验条件 (温度 230°C 、荷重 5 kg) 下测定的值。

[0047] 由于本发明中的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,是根据目的不同可以使用成形模具用于所期望形状的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体的制造的发泡粒子,因此正确把握构成发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂的熔点是必要的。

[0048] 本发明中,构成发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂的熔点,可以通过以下 DSC 曲线求出:通过热通量差示扫描热量测定法,将发泡粒子 $1 \sim 3 \text{ mg}$ 以 10°C/分 的升温速度从 25°C 加热至 200°C 后,以 10°C/分 的冷却速度从 200°C 冷却至 25°C ,再次以 10°C/分 的升温速度加热至 200°C 时得到的 DSC 曲线 (第 2 次加热的 DSC 曲线)。第 2 次加热的 DSC 曲线中最大面积的吸热峰的顶点温度相当于聚偏氟乙烯系树脂的熔点。

[0049] 构成本发明中的发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂,优选上述第 2 次加热的 DSC 曲线中的顶点温度为 170°C 以下的聚偏氟乙烯系树脂,更优选顶点温度为 165°C 以下的聚偏氟乙烯系树脂。此外,该顶点温度的下限没有特别的规定,但若考虑制品的实用耐热性,则优选 120°C 以上,更优选 130°C 以上。

[0050] 此外,上述第 2 次加热的 DSC 曲线中,仅出现构成聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰 (固有峰)。该固有峰也出现在将发泡粒子以 10°C/分 的升温速度从 25°C 加热至 200°C 时得到的上述第 1 次加热的 DSC 曲线中。该固有峰的顶点温度在第 1 次加热和第 2 次加热中有时略有差异,但该吸热峰 (固有峰) 会根据上述聚偏氟乙烯系树脂的聚合物比率等而变化,通常,该差不足 5°C 。

[0051] 本发明的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,在通过热通量差示扫描热量测定法,将发泡粒子 $1 \sim 3 \text{ mg}$ 以 10°C/分 的升温速度从 25°C 加热至 200°C 后,以 10°C/分 的冷却速度从 200°C 冷却至 25°C ,之后再次以 10°C/分 的升温速度从 25°C 加热至 200°C 时得到的 DSC 曲线 (第 2 次加热的 DSC 曲线) 中,上述第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量 B 与总熔解热量 A,优选满足下述 (2) 式的条件,更优选满足 (3) 式的条件。

[0052] [数 7]

[0053] $0.16 \leq B/A \leq 0.80$ (2)

[0054] 优选为

[0055] [数 8]

[0056] $0.16 \leq B/A \leq 0.50$ (3)

[0057] (上述式(2)、(3)中的A、B与上述式(1)相同。)

[0058] 第2次加热的DSC曲线中,低于上述最大面积的吸热峰的顶点温度的低温侧的熔解热量,对成形时的发泡粒子的软化会产生影响。另一方面,高温侧的熔解热量对成形时发泡粒子的熔解、粒子相互的熔接会产生影响。因此,获得发泡粒子成形体时,考虑到上述模内成形时的发泡粒子的热行为,优选使用具有如下树脂特性的聚偏氟乙烯系树脂:上述低温侧的熔解热量与高温侧的溶解热量在上述(2)、优选(3)式所示的特定范围内。如果是具有上述范围内的树脂特性的聚偏氟乙烯系树脂,则可以使用模具成形由发泡粒子比较容易地得到发泡粒子成形体。

[0059] 基于图1来说明上述的顶点温度与高温侧的熔解热量B的部分面积解析法。在图1的第2次加热的DSC曲线中,引入直线 $\alpha-\beta$,该直线连接DSC曲线上对应于80℃的点 α 与对应于树脂的熔解结束温度 T_e 的DSC曲线上的点 β 。然后将吸热峰的顶点作为 T_m ,将该顶点 T_m 的温度作为树脂熔点。此外,DSC曲线中有多个吸热峰时,采用最大面积的吸热峰的顶点温度。

[0060] 进而,从顶点 T_m 引一条与图表的纵轴平行的直线,将与上述直线 $\alpha-\beta$ 的交点作为 δ 。然后,将DSC曲线与线段 $T_m-\delta$ 与线段 $\delta-\beta$ 围成的区域作为B(熔解热量B)。因此,高温侧的熔解热量B与低温侧的熔解热量的各热量,基于如上所述确定的区域的面积通过热通量差示扫描热量测定装置算出。此外,上述测定方法中,为了引入作为基线的直线 $\alpha-\beta$,将DSC曲线上的点 α 作为对应于温度80℃的点的理由,是基于本发明人的以下观点:将对应于80℃的点作为起始点、将熔解结束温度作为终点的基线,在稳定地求得重现性良好的吸热峰的热量上是适合的。

[0061] 通过热通量差示扫描热量测定法,将本发明的发泡粒子1~3mg以10℃/分的升温速度从25℃加热至200℃时得到的DSC曲线(第1次加热的DSC曲线)中的吸热峰,与构成聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰(固有峰)不同,在邻近该吸热峰的高温侧也看到1个以上的吸热峰(高温峰)(图2)。该高温峰是由于聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子制造时的制备方法引起结晶结构改变而出现的,其左右发泡粒子的制造工序中的发泡和成形时的树脂特性。

[0062] 而且,聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,在通过热通量差示扫描热量测定法,以10℃/分的升温速度从25℃加热至200℃时得到的DSC曲线(第1次加热的DSC曲线)中,具有聚偏氟乙烯系树脂固有的吸热峰(固有峰)、并在该固有峰的高温侧具有1个以上的吸热峰(高温峰),该高温峰的熔解热量至少为0.5J/g。该高温峰的熔解热量不足0.5J/g时,无法得到可以模内成形的发泡粒子。这是由于在发泡粒子制造时的发泡工序中,高温峰引起的结晶成分少,因此树脂的熔融粘度小,气泡产生后气泡壁立即熔融,使邻接的气泡彼此一体化。另外,气泡成长速度变得过大,导致气泡破泡也是原因之一。因此,为了得到可以模内成形的发泡粒子,高温峰的熔解热量至少具有0.5J/g的熔解热量是必要的。

[0063] 另外,第1次加热的DSC曲线中出现的高温峰,对发泡粒子的二次发泡性和发泡粒子成形体的机械物性也会产生影响,因此该高温峰的熔解热量,优选为1.0J/g以上,进一步更优选为2.0J/g以上。该高温峰的熔解热量的上限没有特别的规定,但高温峰的熔解热量过大时,会对成形性等产生影响,因此优选大约30J/g以下,进一步优选为11J/g以下。

[0064] 本发明的发泡粒子,在上述通过热通量差示扫描热量测定法得到的第1次加热的

DSC 曲线中,在固有峰的高温侧,出现至少 1 个以上的高温峰,在出现 2 个以上的高温峰时,该高温峰的熔解热量,是指全部的高温峰的熔解热量的合计热量。上述高温峰,可以通过后述的发泡粒子制造中的保持操作,来调整高温峰的熔解热量。

[0065] 通过图 2 来说明本发明中的发泡粒子的高温峰的热量的测定方法。在通过热通量差示扫描热量测定法将发泡粒子 1 ~ 3mg 以 10℃ / 分的升温速度从 25℃ 加热至 200℃ 时得到的 DSC 曲线 (第 1 次加热的 DSC 曲线) 中,出现具有聚偏氟乙烯系树脂固有的顶点温度 PTmc 的固有峰 Pc。另外,在该固有峰的高温侧的温度区域中出现具有顶点温度 PTmd 的 1 个以上的吸热峰 Pd。该吸热峰 Pd 为本发明中的高温峰,与发泡粒子的高温峰的熔解热量 D 相应的是该吸热峰 Pd 的面积。因此,上述高温峰的熔解热量,通过确定高温峰 Pd 的面积使用热通量差示扫描热量测定而算出。此外,上述吸热峰 Pd 的面积可以如下所述确定。

[0066] 例如,如图 2 所示,引入直线 $\alpha - \beta$,该直线连接 DSC 曲线上相应于 80℃ 的 α 点与相应于发泡粒子的熔解结束温度 Te 的 DSC 曲线上的点 β 。然后从位于固有峰 Pc 与高温峰 Pd 之间的波谷部的 DSC 曲线上的点 γ 引出平行于图表的纵轴的直线,将其与上述直线 $\alpha - \beta$ 的交点作为 δ 。高温峰 Pd 的面积,由表示 DSC 曲线的高温峰 Pd 的 DSC 曲线、线段 $\delta - \beta$ 与线段 $\gamma - \delta$ 围成的部分 (图 2 中带斜线的部分) 的面积确定。此外,上述测定方法中,为了引入作为基线的直线 $\alpha - \beta$,将 DSC 曲线上的点 α 作为对应于温度 80℃ 的点的原因,是由于以对应于 80℃ 的点作为起始点、以熔解结束温度作为终点的基线,在稳定地求得重现性良好的高温峰的热量上是适合的。

[0067] 本发明中,按照后述的发泡粒子制造工序的保持操作的调整方法得到的高温峰 Pd,虽然在如上所述测定的发泡粒子的第 1 次加热的 DSC 曲线中出现,但在得到第 1 次加热的 DSC 曲线后,以 10℃ / 分的冷却速度从 200℃ 冷却至 25℃,再以 10℃ / 分的升温速度加热至 200℃ 时得到的第 2 次加热的 DSC 曲线中未出现,第 2 次加热的 DSC 曲线中由于只出现与固有峰 Pc 相同的吸热峰,因此可以容易地辨别固有峰 Pc 和高温峰 Pd。

[0068] 进而,优选本发明的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子满足下述 (1) 式的条件。满足下述 (1) 式的条件时,可以得到具有更好的外观和机械物性的发泡粒子成形体。

[0069] [数 9]

$$[0070] \quad 0.5 \times B/A - 0.06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0.3 \quad (1)$$

[0071] (条件是, A、B、C 和 D 与先前记载的相同。)

[0072] 上述 D/C 的值满足下述 (4) 式的条件时,发泡粒子的收缩变少,或者对外观上良好的模内成形来说必要的独立气泡变多,因此可以得到具有更好的外观的发泡粒子成形体。

[0073] [数 10]

$$[0074] \quad D/C \geq 0.5 \times B/A - 0.06 \quad (4)$$

[0075] 上述 D/C 的值满足下述 (5) 式的条件时,发泡粒子在成形时的加热温度下容易软化,且软化的温度范围变宽。而且,由于发泡粒子的熔解而容易维持模具形状,因此可以得到具有更好的外观和机械物性的发泡粒子成形体。

[0076] [数 11]

$$[0077] \quad D/C \leq 2 \times B/A - 0.3 \quad (5)$$

[0078] 上述 (1) 式是基于图 3 得到的,在 X 轴标绘 (plot) B/A, Y 轴标绘 D/C 时,该绘图 (plot) 存在于特定范围时,表示发泡粒子成形体的外观和机械物性变得更好。图 3 表示,与

构成发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂自身相关的第2次加热的DSC曲线的B/A、以及由发泡粒子的制造工序中形成的结晶结构引起的第1次加热的DSC曲线的D/C,与发泡粒子成形体的外观和机械物性互相关联。

[0079] 使成形体外观和机械物性成为良好的范围,具有以下倾向:上述第2次加热的DSC曲线的B/A的值越大,上述(1)式的范围内规定的D/C的范围越大。另一方面,B/A的值小时,上述(1)式的范围内规定的D/C的范围具有变小的倾向。

[0080] 如上所述的倾向是指:B/A越大,上述第1次加热的DSC曲线的最大面积的吸热峰的顶点温度与高温峰的顶点温度的差越大,发泡粒子的树脂的软化开始温度与形成高温峰的结晶的熔解产生的发泡粒子全体熔解的温度的差越大;能获得更好的成形品的成形范围越宽。

[0081] 上述(1)式表示:上述的B/A的值变大时得到具有良好的外观和机械物性的发泡粒子成形体的D/C的范围变宽的倾向,与由斜率不同的2条直线(式(4)、式(5))围成的区域对应。具体而言,作为上述范围,是将斜率不同的2个式子,以式(4)为下限、以式(5)为上限围成的区域。D/C在上述式(1)的范围内时,发泡粒子成形体具有更好的外观和机械物性。

[0082] 本发明的发泡粒子的表观密度,只要能确保作为发泡体的特性即可,没有特别的限定,但大约为 $18 \sim 1500 \text{g/cm}^3$ 。优选为 $36 \sim 750 \text{g/cm}^3$,更优选为 $54 \sim 500 \text{g/cm}^3$ 。该表观密度过小时,发泡倍率较高,因此有加热膨胀时不能维持充分的膜强度的危险。表观密度过大时,有无法得到作为发泡体的基本特性的危险。

[0083] 将具有上述的表观密度的发泡粒子填充在成形用的模具的空腔(cavity)内、通过加热介质进行加热,进行模内成形,由此得到的发泡粒子成形体的表观密度,大约为 $11 \sim 1100 \text{g/cm}^3$,更优选为 $22 \sim 550 \text{g/cm}^3$,进一步优选为 $33 \sim 400 \text{g/cm}^3$ 。

[0084] 本发明中的发泡粒子的表观密度以及发泡粒子成形体的表观密度,由以下的测定法算出。

[0085] (i) 发泡粒子的表观密度的测定

[0086] 准备装有 23°C 的水的量筒,在该量筒中,使用金属网等沉入在相对湿度50%、 23°C 、1atm的条件下放置2天的约500ml的发泡粒子(发泡粒子群的重量 $W1$),通过由水位上升部分读出的发泡粒子群的体积 $V1$ (L)除以装入量筒的发泡粒子群的重量 $W1$ (g)($W1/V1$)求出。

[0087] (ii) 发泡粒子成形体的密度的测定

[0088] 由发泡粒子成形体不具有成形表皮的部分切出 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的试验片,由其体积 $V2$ (L)和重量 $W2$ (g)算出。

[0089] 本发明的发泡粒子,优选具有平均气泡径为 $35 \sim 800 \mu\text{m}$ 的气泡径的发泡粒子。发泡粒子具有上述范围的气泡径时,加热成形时的二次发泡充分,粒子间的熔接性良好,因此可以得到外观和机械物性更好的该发泡粒子的成形体。发泡粒子的平均气泡径优选 $50 \sim 500 \mu\text{m}$,更优选为 $60 \sim 350 \mu\text{m}$ 。

[0090] 发泡粒子的平均气泡径,可以通过以下方法求出:首先,将发泡粒子切断成约2等分,得到气泡断面,基于显微镜拍摄的该断面的放大照片,进行以下的操作。在上述气泡断面的放大照片中,引出4条、8个方向的直线,这些直线从发泡粒子的表面延伸到另一表面,

且通过气泡断面的中心部。然后,求出与上述 4 条直线相交的气泡数的总数: N (个)。之后,将用上述 4 条各直线的长度的总和: $L(\mu\text{m})$ 除以气泡数的总数: N (个)(L/N)求出的值作为发泡粒子的平均气泡径。

[0091] 本发明的发泡粒子,除了聚偏氟乙烯系树脂以外,在不损害本发明的效果的范围内可以通过压出机等混练方法等添加其他的聚合物成分和添加剂。

[0092] 作为上述的其他的聚合物成分,例如,可以列举:高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链状超低密度聚乙烯、作为乙烯与碳原子数 4 以上的 α -烯烃的共聚物的直链状低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚丙烯系树脂等聚烯烃系树脂,或者聚苯乙烯、苯乙烯-无水马来酸共聚物等聚苯乙烯系树脂,乙烯-丙烯系橡胶、乙烯-1-丁烯橡胶、丙烯-1-丁烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯系橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶等橡胶,苯乙烯-二烯嵌段共聚物或苯乙烯-二烯嵌段共聚物的加氢物等苯乙烯系热塑性弹性体,聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、三氟氯乙烯-乙烯共聚物等。

[0093] 这些聚合物,也可以将 2 种以上组合使用。

[0094] 另外,可以根据需要在聚偏氟乙烯系树脂中适当添加通常使用的气泡调整剂、静电防止剂、导电性赋予剂、润滑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、金属惰性剂、颜料、染料、结晶成核剂或者填充材料等各种添加剂。作为上述的气泡调整剂,除了滑石、氯化钠、碳酸钙、二氧化硅、氧化钛、石膏、沸石、硼砂、氢氧化铝、碳等无机物之外,还可列举:磷酸系成核剂、苯酚系成核剂、胺系成核剂、聚四氟乙烯(PTFE)等有机系成核剂。这些各种添加剂的添加量根据其添加目的而不同,但相对于聚偏氟乙烯系树脂 100 重量份优选为 25 重量份以下,更优选为 15 重量份以下,进一步优选为 8 重量份以下,特别优选为 5 重量份以下。

[0095] 构成本发明的发泡粒子的聚偏氟乙烯系树脂,在使用 2 种聚偏氟乙烯系树脂时或混合其他成分时,通过混练机将它们充分均匀混合是重要的。上述的混合,通常优选加热至两者中树脂熔融的温度并用压出机进行混练。上述混练后,将混练物从安装在压出机前端的口型的小孔挤出成绳状,将其切成适当的长度,进行造粒使其成为大小适于制造发泡粒子的树脂粒子。此外,每 1 个树脂粒子的平均重量,通常为 0.01 ~ 20.0mg,特别优选为 0.1 ~ 10.0mg。

[0096] 在本发明的发泡粒子的制造中,可以使用例如日本特公昭 49-2183 号公报、日本特公昭 56-1344 号公报、日本特公昭 62-61227 号公报等中记载的公知的发泡方法,例如:使通过上述的方法等造粒得到的聚偏氟乙烯系树脂粒子与发泡剂在密闭容器内分散于水等的分散介质中,在搅拌下加热使树脂粒子软化,同时在树脂粒子中浸渍发泡剂后,在树脂粒子的软化温度以上的温度下使树脂粒子与分散介质一起从密闭容器内放出至低压区(通常大气压下)而进行发泡。

[0097] 为了得到发泡粒子,将密闭容器内的内容物从密闭容器放出至低压区时,从得到的发泡粒子的表观密度的均一化的观点考虑,优选使用发泡剂或用氮气、空气等无机气体在密闭容器内施加回压而不使该容器内的压力急剧下降,如此放出内容物。作为制造发泡粒子时使树脂粒子分散的分散介质,不限于上述的水,只要是不使树脂粒子溶解的溶剂均可以使用。作为水以外的分散介质,例如可以列举:乙二醇、甘油、甲醇、乙醇等,但通常使用

水。

[0098] 另外,也可以在上述树脂粒子中浸渍发泡剂后,不放出至低压区而冷却,得到发泡性树脂粒子。该发泡性树脂粒子,可以通过加热进行发泡,制成发泡粒子。

[0099] 上述的方法中,为了使树脂粒子在分散介质中均匀分散,优选根据需要,在分散介质中添加分散剂:氧化铝、磷酸三钙、焦磷酸镁、氧化锌、高岭土、云母、滑石等水难溶性无机物质等分散剂,十二烷基苯磺酸钠、烷烃磺酸钠等阴离子表面活性剂等分散助剂。制造发泡粒子时,添加到分散介质中的分散剂(含分散助剂)的量,优选使树脂粒子的重量和分散剂的重量之比率(树脂粒子的重量/分散剂的重量)为20~2000,更优选为30~1000。另外,分散剂的重量与分散助剂的重量之比率(分散剂的重量/分散助剂的重量)优选为1~500,更优选为5~100。

[0100] 作为上述方法中使用的发泡剂,可以使用有机系物理发泡剂、无机系物理发泡剂或者它们的混合物等。作为有机系物理发泡剂,可以列举:丙烷、丁烷、己烷、戊烷、庚烷等脂肪族烃类,环丁烷、环己烷等脂环式烃类,氯氟甲烷、三氟甲烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、甲基氯、乙基氯、二氯甲烷等卤化烃,二甲醚、二乙醚、甲乙醚等二烷基醚等,它们可以将2种以上混合使用。另外,作为无机系物理发泡剂,可以列举:氮气、二氧化碳(或者也称为碳酸气体)、氩气、空气、水等,它们可以将2种以上混合使用。将有机系物理发泡剂与无机系物理发泡剂混合使用时,可以将自上述的有机系物理发泡剂与无机系物理发泡剂任意选择的化合物组合使用。此外,将无机系物理发泡剂与有机系物理发泡剂并用时,优选至少含有30重量%以上的无机系物理发泡剂。

[0101] 上述发泡剂中,特别是从环境上的观点考虑,优选无机系物理发泡剂,其中优选氮气、空气、二氧化碳、水。此外,得到发泡粒子时在密闭容器内将水作为分散介质与树脂粒子一起使用时,通过使用在该树脂粒子中混练吸水性树脂等的物质,可以使作为分散介质的水有效地作为发泡剂使用。

[0102] 发泡剂的用量,可以考虑作为目的物的发泡粒子的表观密度、聚偏氟乙烯系树脂的种类或发泡剂的种类等决定,通常,每100重量份树脂粒子,优选使用有机系物理发泡剂5~50重量份,无机系物理发泡剂0.5~30重量份。

[0103] 本发明的具有上述高温峰的发泡粒子,可以通过以下方法制得:使聚偏氟乙烯系树脂粒子与发泡剂在密闭容器内分散在水等分散介质中,在搅拌下加热使树脂粒子软化,同时在树脂粒子中浸渍发泡剂后,在树脂粒子的软化温度以上的温度下,使树脂粒子与分散介质一起从密闭容器内放出至低压区(通常大气压下)而进行发泡,在这样的发泡方法中,使树脂粒子在密闭容器内分散于分散介质中并在搅拌下加热时,不升温至树脂粒子的熔解结束温度 T_e 以上,而是比树脂粒子的熔点 T_m 低 15°C 的温度以上、且不足熔解结束温度 T_e 的范围内的任意的温度 T_a ,在该温度 T_a 保持充分的时间,优选10~60分钟左右,之后,调节至比树脂粒子的熔点 T_m 低 15°C 的温度($T_m-15^\circ\text{C}$)~比熔解结束温度 T_e 高 5°C 的温度($T_m+5^\circ\text{C}$)的范围的任意的温度 T_b ,在该温度使树脂粒子与分散介质一起从密闭容器内放出至低压区而进行发泡。此外,在用于形成高温峰的上述($T_m-15^\circ\text{C}$)以上、且不足 T_e 的范围内的保持,也可以在该温度范围内设定为多级,另外,通过在该温度范围内经充分的时间缓慢升温,也可以形成该高温峰。

[0104] 另外,发泡粒子的上述高温峰的形成以及高温峰的热量大小,主要依赖于制造

发泡粒子时的对于树脂粒子的上述温度 T_a 与上述温度 T_a 下的保持时间,以及上述温度 T_b 与在 $(T_m-15^{\circ}\text{C}) \sim (T_m+5^{\circ}\text{C})$ 的范围内的升温速度。温度 T_a 或温度 T_b 在上述各种温度范围内越低, $(T_m-15^{\circ}\text{C})$ 以上、且不足 T_e 的范围内的保持时间越长,继而 $(T_m-15^{\circ}\text{C})$ 以上、且不足 T_e 的范围内的升温速度越慢,发泡粒子的上述高温峰的热量具有变大的倾向。此外,上述升温速度通常采用 $0.5 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。另一方面,温度 T_a 或温度 T_b 在上述各温度范围内越高, $(T_m-15^{\circ}\text{C})$ 以上、且不足 T_e 的范围内的保持时间越短,继而 $(T_m-15^{\circ}\text{C})$ 以上、且不足 T_e 的范围内的升温速度越快, $T_e \sim (T_e+5^{\circ}\text{C})$ 的范围内的升温速度越慢,发泡粒子的上述高温峰的热量具有变小的倾向。考虑到这些方面通过反复进行预备试验,可以获知示出所期望的高温峰热量的发泡粒子的制造条件。此外,与上述的高温峰的形成相关的温度范围,是使用无机系物理发泡剂(例如,碳酸气体)作为发泡剂时的适当的温度范围。因此,发泡剂变为有机系物理发泡剂时,根据其种类和用量,其适当的温度范围是分别向上述温度范围的低温侧移动 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0105] 利用上述的方法通过从密闭容器放出至低压区得到的聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子,在该放出后经过通常进行的大气压下的熟化工序后,通过填充在加压用的密闭容器内的空气等加压气体进行加压处理,将发泡粒子内的压力调整至 $0.01 \sim 0.6\text{MPa (G)}$ 后,从该容器内取出该发泡粒子,通过使用水蒸气或热风进行加热,可以制成具有更低表观密度的发泡粒子(以下,将该工序称为二次发泡。))。

[0106] 本发明的发泡粒子成形体,可以采用以下间歇式模内成形法(例如,日本特公平 4-46217 号公报、日本特公平 6-49795 号公报等中记载的成形方法)制造:根据需要进行与上述的二次发泡中的操作相同的提高发泡粒子内的压力的操作,将发泡粒子内的压力调整至 $0.01 \sim 0.3\text{MPa (G)}$ 后,将发泡粒子填充于可以加热和冷却且能开关密闭的、以往公知的热塑性树脂发泡粒子模内成形用的模具的空腔内,供给饱和蒸汽压为 $0.05 \sim 0.48\text{MPa (G)}$ 、优选 $0.08 \sim 0.42\text{MPa (G)}$ 的水蒸气,加热模具空腔内的发泡粒子使之膨胀,使发泡粒子相互熔接,然后冷却得到的发泡粒子成形体,从空腔内取出。

[0107] 作为上述模内成形法中的水蒸气加热的方法,可以采用将一方加热、相反一方加热、本加热等加热方法适当组合的以往公知的方法,特别优选按照预备加热、一方加热、相反一方加热、本加热的顺序加热发泡粒子的方法。这里,一方加热是指通过向阳模或阴模的任一方的模具的内部(以下,称为腔(chamber))供给加热介质来加热空腔,然后将加热介质从阴模或阳模(与供给加热介质的模相对的另一方的模)的腔排出。相对于上述一方加热,将与上述一方加热时供给加热介质方的模具和排出加热介质方的模具均相反的情况,称为其相反一方加热。

[0108] 此外,发泡粒子成形时的上述 $0.05 \sim 0.48\text{MPa (G)}$ 的饱和蒸汽压,在模内成形工序中,是供给模具内的水蒸气的饱和蒸汽压的最大值。

[0109] 另外,本发明的发泡粒子成形体,也可以通过以下连续式模内成形法(例如日本特开平 9-104026 号、日本特开平 9-104027 号以及日本特开平 10-180888 号等中记载的成形方法)制造:根据需要将发泡粒子内的压力调整至 $0.01 \sim 0.3\text{MPa (G)}$ 后,向由具有加热区域和冷却区域的通路内沿着上下连续移动的传送带和通路形成的模内,连续供给发泡粒子,通过加热区域时向模内供给饱和蒸汽压为 $0.05 \sim 0.42\text{MPa (G)}$ 的水蒸气使发泡粒子膨胀,并使发泡粒子相互熔接,之后使其通过冷却区域进行冷却,然后将得到的发泡粒子成形

体从模内连续取出,顺序切成适当的长度。

[0110] 此外,实际中作为使发泡粒子进行模内成形时的操作条件,可以选择压缩填充成形、对发泡粒子赋予内压等各种条件。

[0111] 实施例

[0112] 以下,通过实施例进一步具体说明本发明。

[0113] (1) 聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子的制造

[0114] 实施例 1 ~ 4

[0115] 作为聚偏氟乙烯系树脂,使用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(Arkema 公司制造 KYNAR FLEX#2850、熔点 158℃、结晶化温度 135℃、MFR3g/10 分(温度 230℃、荷重 5kg)),添加相对于上述树脂 100 重量份为 1500 重量 ppm 的表中记载的气泡调整剂,一起使用 40mm ϕ 的单轴压出机进行熔融混练,将得到的混练物从安装在压出机前端的口型的小孔压出成线状,冷却,将线状的树脂粒子切断成重量约为 1.8mg,进行干燥,得到树脂粒子。

[0116] 将上述树脂粒子 1kg 与作为分散介质的水 3.5 公升一起放入具备搅拌机的 5 公升的密闭容器内,进一步在分散介质中加入作为分散剂的高岭土 0.3 重量份、作为分散助剂的表面活性剂烷基苯磺酸钠 0.004 重量份以及硫酸铝 0.01 重量份,在密闭容器内导入作为发泡剂的碳酸气体至总压为 0.3MPa,在搅拌下升温至表中所示的发泡温度。到达发泡温度后,进一步追加投入碳酸气体,使总压为 0.4MPa,在该温度保持 15 分钟,进行等温结晶化操作得到规定的高温峰吸热量后,在大气压下放出内容物,得到表中所示的发泡粒子。此外,表示上述气泡调整剂、分散剂、表面活性剂、硫酸铝以及发泡剂的使用量的重量份,是相对于树脂粒子 100 重量份的比例。

[0117] (2) 发泡粒子成形体的制造

[0118] 将上述得到的发泡粒子填充于长 150mm $\times$ 宽 60mm $\times$ 厚 50mm 的模具空腔内,通过表中所示的成形压(饱和蒸汽压、表中的蒸汽压的表述表示表压。)的水蒸气加热进行模内成形,得到发泡粒子成形体。将该发泡粒子成形体在 80℃的烘箱中熟化 12 小时得到聚偏氟乙烯系树脂发泡粒子成形体。

[0119] 将得到的发泡粒子成形体的密度与该发泡粒子成形体的评价结果表示在表 1 中。

[0120] 实施例 5 ~ 7

[0121] 除了使用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(Arkema 公司制造 KYNARFLEX#2800、熔点 146℃、结晶化温度 122℃、MFR4g/10 分(温度 230℃、荷重 5kg))作为聚偏氟乙烯系树脂以外,与实施例 1 同样操作,得到树脂粒子以及发泡粒子、发泡粒子成形体。将该发泡粒子成形体的评价表示在表 2 中。

[0122] 实施例 8 ~ 11 以及比较例 1

[0123] 除了使用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(Arkema 公司制造 KYNARFLEX#2800、熔点 143℃、结晶化温度 117℃、MFR5g/10 分(温度 230℃、荷重 5kg))作为聚偏氟乙烯系树脂以外,与实施例 1 同样操作,得到树脂粒子以及发泡粒子、发泡粒子成形体。将该发泡粒子成形体的评价表示在表 3 中。此外,比较例 1 的发泡粒子的表观密度以及气泡径,由于破泡无法正确地测定。

[0124] 实施例 12 ~ 17

[0125] 除了使用偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(Solvay Solexis 公司制造 SOLEF21508、熔

点 133℃、结晶化温度 94℃、MFR24g/10 分（温度 230℃、荷重 5kg）作为聚偏氟乙烯系树脂以外，与实施例 1 同样操作，得到树脂粒子以及发泡粒子、发泡粒子成形体。将该发泡粒子成形体的评价表示在表 4 中。但是，实施例 15 是在表 4 所示的条件下进行二次发泡用于成形。

[0126] 得到的发泡粒子成形体的评价按照以下进行。

[0127] (1) 成形体外观

[0128] 通过目视判定发泡粒子成形体并按照下述进行评价。

[0129] *1 表示成形体中可见略微收缩。

[0130] *2 表示成形体中可见略微溶解。

[0131] *3 表示 2 次发泡不充分，一部分表面上出现不平滑的部分。

[0132] (2) 成形体的发泡粒子间的熔接

[0133] 在长 150mm×宽 60mm×厚 50mm 的模具空腔内成形的成形体的长 150mm×宽 60mm 的表面的一个表面上，用切割刀沿该成形体的厚度方向切入约 10mm 的切口将该成形体的长度 2 等分后，通过从切入部开始将该成形体折弯并断裂的实验，算出存在于断裂面的发泡粒子的个数 (n) 与材料破坏的发泡粒子的个数 (b) 的比 (b/n) 的值。

[0134] 发泡粒子间的熔接越牢固，断裂测试的 (b/n) 的值越大。此外，(b/n) 的值越大，发泡粒子间的熔接越完全，成形体的弯曲强度和拉伸强度这种机械物性越好，因此是优选的。上述发泡粒子的个数 (n)，是发泡粒子间剥离的发泡粒子的个数与发泡粒子内材料破坏的发泡粒子的个数 (b) 的总和。

[0135] [表 1]

[0136]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
发泡粒子	表观密度	g/cm ³	134	199	121	585
	平均气泡径	μm	100	63	105	71

[0137]

第 1 次加热的 DSC 曲线	总溶解热量 C	J/g	46.4	45.4	43.4	44.3
	高温峰热量 D	J/g	1.3	2.0	0.7	4.8
第 2 次加热的 DSC 曲线	总溶解热量 A	J/g	46.0	46.0	46.0	46.0
	吸热峰(最大面积)的顶点温度	°C	158.2	158.2	158.2	158.2
	高温侧的溶解热量 B	J/g	8.0	8.0	8.0	8.0
发泡条件	发泡温度	°C	153.0	152.0	154.0	151.0
	碳酸气体	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0
	气泡调整剂	-	PTFE	PTFE	PTFE	-
二次发泡	前处理(赋予内压)	MPa	-	-	-	-
	二次发泡蒸汽压	MPa	-	-	-	-
	体积密度	g/cm ³	-	-	-	-
模内成形	成形前处理(赋予内压)	MPa	0	0	0	0
	最低成形蒸汽压	MPa	0.38	0.46	0.36	0.46
	成形体密度	g/cm ³	115	157	114	479
评价	成形体外观	-	良好	良好	*1	*3
	发泡粒子间的熔接	-	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上

[0138] [表 2]

[0139]

			实施例 5	实施例 6	实施例 7
发泡粒子	表观密度	g/cm ³	146	462	415
	平均气泡径	μm	50	108	32
第 1 次加热的 DSC 曲线	总溶解热量 C	J/g	36.7	32.7	32.6
	高温峰热量 D	J/g	5.3	9.0	11.9
第 2 次加热的 DSC 曲线	总溶解热量 A	J/g	32.0	32.0	32.0
	吸热峰(最大面积)的顶点温度	°C	146.1	146.1	146.1
	高温侧的溶解热量 B	J/g	9.6	9.6	9.6
发泡条件	发泡温度	°C	149.0	143.0	143.0
	碳酸气体	MPa	4.0	4.0	4.0
	气泡调整剂	-	PTFE	-	PTFE
二次发泡	前处理(赋予内压)	MPa	-	-	-

[0140]

	二次发泡蒸汽压	MPa	-	-	-
	体积密度	g/cm ³	-	-	-
模内成形	成形前处理(赋予内压)	MPa	0	0	0
	最低成形蒸汽压	MPa	0.32	0.42	0.46
	成形体密度	g/cm ³	105	350	400
评价	成形体外观	-	良好	良好	*3
	发泡粒子间的熔接	-	0.9 以上	0.9 以上	0.1 以下

[0141] [表 3]

[0142]

			实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1
发泡粒子	表观密度	g/cm ³	245	354	241	502	-
	平均气泡径	μm	141	169	249	97	-
第 1 次加热的 DSC 曲线	总熔解热量 C	J/g	27.4	31.3	26.2	31.5	26.1
	高温峰热量 D	J/g	3.6	4.6	1.2	5.9	0.4
第 2 次加热的 DSC 曲线	总熔解热量 A	J/g	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8
	吸热峰(最大面积)的顶点温度	℃	143.1	143.1	143.1	143.1	143.1
	高温侧的熔解热量 B	J/g	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
发泡条件	发泡温度	℃	140.0	139.0	145.0	138.0	148.0
	碳酸气体	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	气泡调整剂	-	NaCl	-	NaCl	氢氧化铝	氢氧化铝
二次发泡	前处理(赋予内压)	MPa	-	-	-	-	-
	二次发泡蒸汽压	MPa	-	-	-	-	-
	体积密度	g/cm ³	-	-	-	-	-
模内成形	成形前处理(赋予内压)	MPa	0	0	0	0	-
	最低成形蒸汽压	MPa	0.24	0.30	0.22	0.38	-
	成形体密度	g/cm ³	157	254	226	408	-
评价	成形体外观	-	良好	良好	*1	*3	不能成形
	发泡粒子间的熔接	-	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	-

[0143] [表 4]

[0144]

			实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17
发泡粒子	表观密度	g/cm ³	231	253	245	60	286	434
	平均气泡径	μm	143	36	259	114	385	75
第 1 次加热的 DSC 曲线	总熔解热量 C	J/g	26.4	26.1	24.5	24.8	25.0	24.6
	高温峰热量 D	J/g	4.2	7.2	3.8	5.6	2.0	8.9
第 2 次加热的 DSC 曲线	总熔解热量 A	J/g	23.8	23.8	21.7	21.7	23.8	21.7
	吸热峰(最大面积)的顶点温度	°C	133.3	133.3	133.6	133.6	133.3	133.6
	高温侧的熔解热量 B	J/g	7.9	7.9	5.9	5.9	7.9	5.9
发泡条件	发泡温度	°C	131.0	128.0	131.0	129.0	134.0	126.0
	碳酸气体	MPa	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	气泡调整剂		NaCl	PTFE	氢氧化铝	NaCl	-	NaCl
二次发泡	前处理(赋予内压)	MPa	-	-	-	0.06	-	-
	二次发泡蒸汽压	MPa	-	-	-	0.086	-	-
	体积密度	g/cm ³	-	-	-	63.0	-	-
模内成形	成形前处理(赋予内压)	MPa	0.08	0.08	0.07	0.08	0	0
	最低成形蒸汽压	MPa	0.16	0.20	0.16	0.13	0.16	0.24
	成形体密度	g/cm ³	88	187	101	47	268	434
评价	成形体外观	-	良好	良好	良好	良好	*1	*2
	发泡粒子间的熔接	-	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上	0.9 以上

[0145] 产业实用性

[0146] 本发明的发泡粒子,是可以使用模具成形进行模内成形的发泡粒子,能得到基于成形模具形状的形状的发泡粒子成形体,实质上保持聚偏氟乙烯系树脂具有的优良的耐候性、阻燃性的优点,同时 可以实现成形体的轻量化,能用于以下用途:作为非污染性原材料用于洁净室内的隔热材料用途,有效利用耐候性的室外的隔热、防音、缓冲材料等用途,以及作为有效利用阻燃性的高度的阻燃用途中的软质发泡体,用于铁道车辆用途或航空、宇

宙领域等的隔热材料、缓冲材料的用途。

[0147] 符号说明

[0148] B 第 2 次加热的 DSC 曲线中高于最大面积的吸热峰的顶点温度的高温侧的熔解热量。

[0149] D 第 1 次加热的 DSC 曲线中高于树脂的固有峰的高温侧的吸热峰（高温峰）的熔解热量。

[0150] T_m 第 2 次加热的 DSC 曲线中的最大面积的吸热峰的顶点温度。

[0151] PT_{mc} 第 1 次加热的 DSC 曲线中的树脂的固有峰的顶点温度。

[0152] PT_{md} 第 1 次加热的 DSC 曲线中的高温峰的顶点温度。

[0153] P_c 第 1 次加热的 DSC 曲线中的固有峰。

[0154] P_d 第 1 次加热的 DSC 曲线中的高温峰。

[0155] α DSC 曲线中相应于树脂的熔解开始温度的点。

[0156] β DSC 曲线中相应于树脂的熔解结束温度的点。

[0157] γ DSC 曲线中位于固有峰与高温峰之间的波谷部的 DSC 曲线上的点。

[0158] δ 平行于图表的纵轴的直线、与连接点 α 和点 β 的直线的交点。

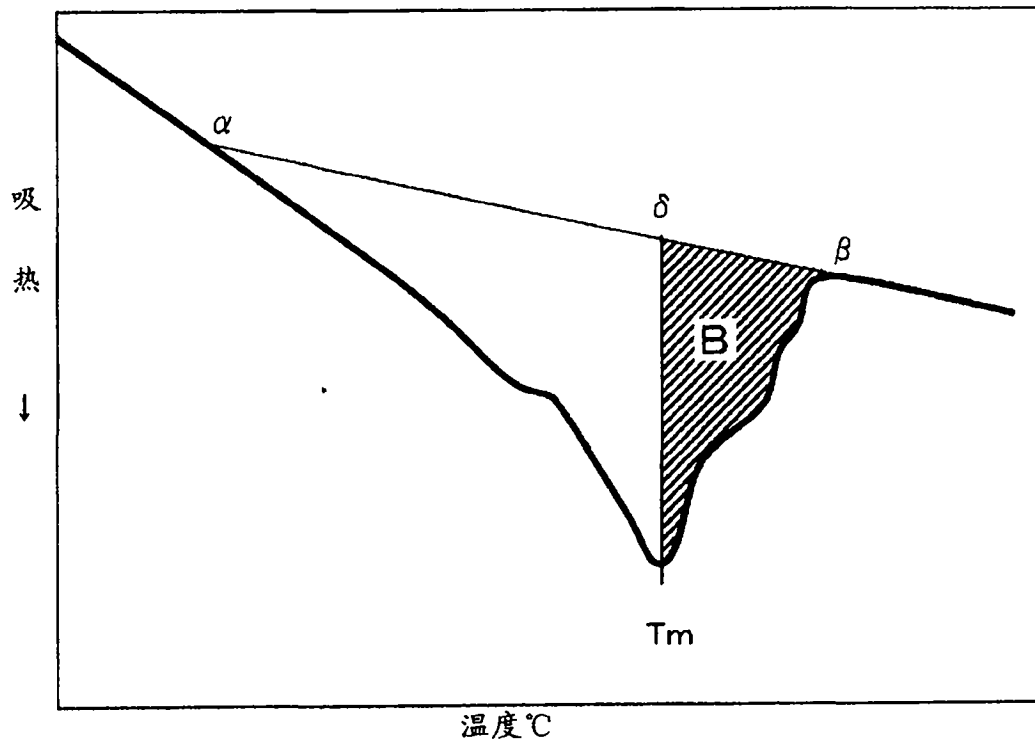


图 1

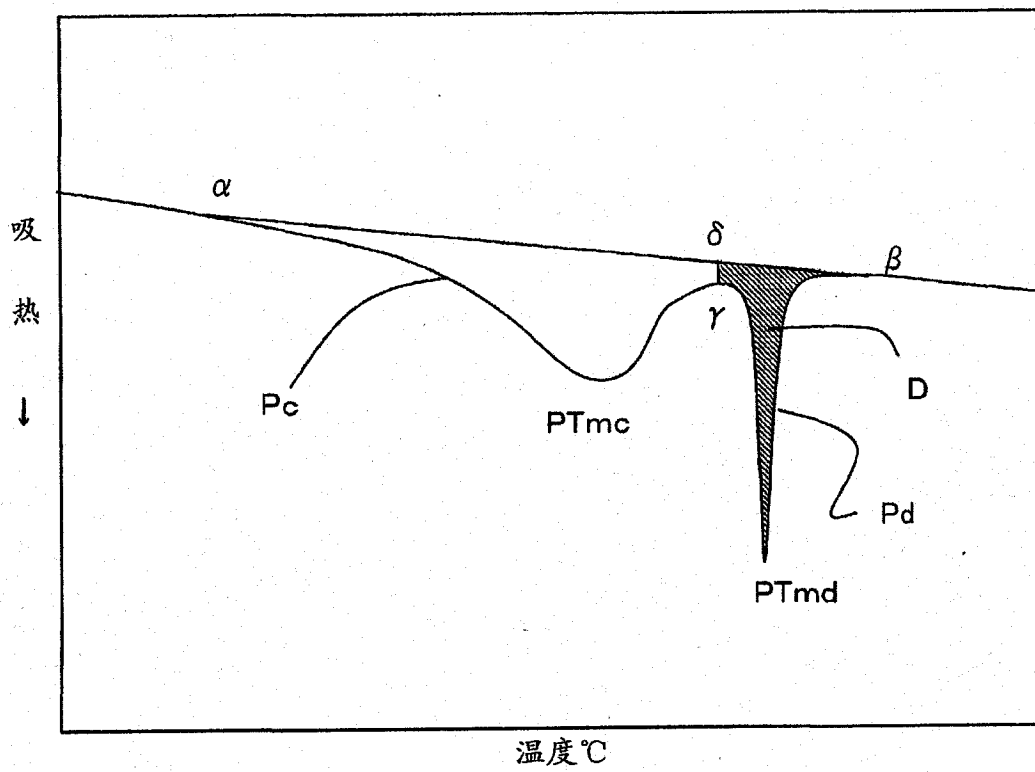


图 2

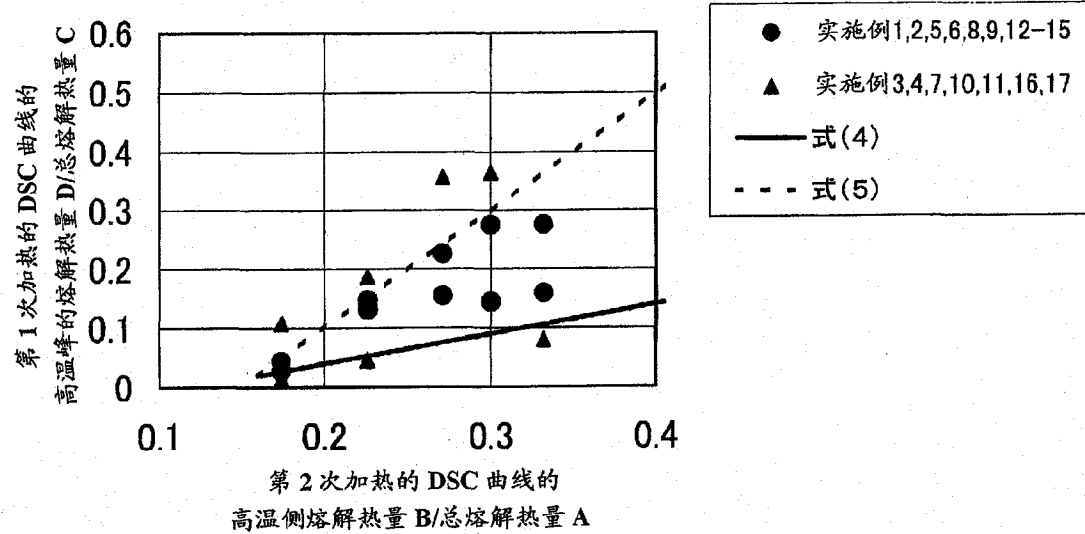


图 3