

307784

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1993,3,17 特願平5-82676

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係有關發泡用無交聯聚乙烯粒子及由此聚乙烯粒子所得到之交聯聚乙烯發泡粒子。

於模具內成型由無交聯直鏈低密度聚乙烯(以下簡稱LLDPE)所構成之發泡粒子之方法雖已揭示於特公昭60-10047號公報中,但,以LLDPE等之聚乙烯為基材樹脂的發泡粒子係於成型時,所得到良好成型體之加熱溫度範圍很窄、於適當加熱溫度下充分加熱之調整很難、及聚乙烯之結晶構造造成若不對發泡粒子賦予發泡能,則無法充分二次發泡而很難得到良好之成型體。因此,使用無交聯直鏈低密度聚乙烯發泡粒子成型時,通常,係採用一種先成型再對發泡粒子追加添入發泡劑氣體或空氣等之無機氣體而提高內壓之方法。但,將發泡劑氣體或無機氣體追加添入發泡粒子中之此方法不只設備過大,且因工程增加,故會造成成型體之製造成本過高之問題。而且,一般聚烯烴系樹脂發泡粒子即使藉由追加無機氣體等提高內壓以賦予發泡能,粒子內壓因易消去故很難長時間維持發泡能,此等習知方法中,為得到優異成型品而賦予內壓後,必須短時間內用掉發泡粒子,成型業者從發泡粒子製造業者所供給之發泡粒子僅直接使用,故不可能容易地製造成型體。

為解決此等問題,本發明人乃提出一種方法(特開昭64-1741號),係不施予特別之內壓處理,即可成型之LLDPE發泡粒子,其係具有依示差掃描熱量測定(以下,稱DSC測定)所得到之DSC曲線中可顯現二個吸熱譜峰,且,高溫側之吸熱譜峰的能量為5J/g以上的結晶構造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

然而，如此之LLDPE發泡粒子的製造原料即LLDPE粒子，其適於發泡之適當發泡溫度範圍非常狹窄，於上述之DSC曲線中可出現2個吸熱譜峰，且，高溫側之吸熱譜峰的能量為5J/g以上，要安定獲得如此之發泡粒子乃非常困難。

於是，本案申請人乃利用一種於DSC曲線中具有可出現雙重譜峰之結晶構造的LLDPE粒子作為發泡粒子之原料樹脂粒子，可安定獲得一在DSC曲線具有雙重譜峰之LLDPE發泡粒子的方法（特開平2-43206號）。

但，即使使用一在DSC曲線具有可出現雙重譜峰之結晶構造的LLDPE粒子，為得到在DSC曲線可出現雙重譜峰之發泡粒子的發泡適性溫度範圍並不那麼寬，難謂可製造安定之目的發泡粒子。而且，從以往使用來作為優異發泡粒子之鹵化碘氫化合物系發泡劑因有破壞臭氧層之問題而不能使用，又，以往未被用來作為無交聯LLDPE發泡劑之無機氣體系發泡劑，亦有所謂由於高發泡倍率而很難使具有雙重譜峰之無交聯LLDPE粒子安定而得到的問題存在。

此外，即使發泡粒子為在DSC曲線可出現雙重譜峰、不勻予內壓賦予處理即能成型之LLDPE發泡粒子，仍於成型性方面有應解決之問題。亦即，若雙重譜峰之高溫側吸熱譜峰的能量很大，成型時會變成發泡粒子相互之融接性差，且發泡粒子之發泡力亦低者。因此，為提高發泡粒子之發泡力，若升高成型溫度，會產生發泡成型體表面溶融而表面狀態惡化等問題。另外，若高溫側之吸熱譜峰的能

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

量很小，於通常之成型溫度成型體之表面狀態亦會惡化，而成為收縮很大之成型體。於是，若降低成型溫度，雖可防止表面狀態之惡化，但，發泡粒子相互之融著性變差而不能獲得良好之成型體。

如此，習知之發泡粒子除了很難得到高發泡倍率者外，亦有很難得到表面狀態、融著性佳之良好成型體等的問題存在。

本發明人為解決上述問題，經銳意研究結果，發現藉由一種新穎之無交聯LLDPE 粒子作為發泡粒子製造用原料，可解決上述問題，而該無交聯LLDPE 粒子係於樹脂粒子之DSC 曲線中在 $50^{\circ}\text{C} \sim (\text{融點}-10)^{\circ}\text{C}$ 範圍的吸熱量、與 $50^{\circ}\text{C} \sim$ 溶解終了溫度的全吸熱量之間具有特定關係，且，譜峰之頂點在比 115°C 還高溫側的吸熱譜峰之譜峰高度 $1/$ 。的溫度幅寬為 5°C 以上者。

亦即，本發明之一種發泡粒子製造用無交聯聚乙烯粒子，其特徵在於：為以無交聯聚乙烯為基材樹脂之發泡粒子製造用樹脂粒子，該樹脂粒子之基材樹脂即無交聯聚乙烯係超過 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ，具有 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下之密度，同時在該樹脂粒子之DSC 曲線〔但，將樹脂粒子 $1 \sim 10\text{mg}$ 藉示差掃描熱量計以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C 後，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 40°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C ，測定時所得到之第2次的DSC曲線〕中，滿足 $q_1/q_{\text{total}} \geq 0.5$ 〔但， q_1 為DSC 曲線之 $50^{\circ}\text{C} \sim (\text{融點}-10)^{\circ}\text{C}$ 範圍的吸熱量， q_{total} 為DSC 曲線之 $50^{\circ}\text{C} \sim$ 融解終了溫度的全吸收熱量，單位均為 J/g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

。〕，且，譜峰之頂點在於比115℃還高溫側之吸熱譜峰的譜峰高度 $1/3$ 之溫度幅寬為5℃以上。

又，本發明之一種無交聯聚乙烯發泡粒子，其特徵在於：於密閉容器內使含浸有發泡劑之樹脂粒子分散於分散劑中，於樹脂粒子之軟化溫度以上之溫度下從密閉容器將樹脂粒子及分散劑朝低壓域放出所得之發泡粒子中，該樹脂粒子之基材樹脂即無交聯聚乙烯係超過 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ，具有 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下之密度，同時在該樹脂粒子之DSC曲線〔但，將樹脂粒子1~10mg藉示差掃描熱量計以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C 後，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 40°C ，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C ，測定時所得之第2次的DSC曲線〕中，滿足 $q_1/q_{total} \geq 0.5$ 〔但， q_1 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ （融點 -10) $^\circ\text{C}$ 範圍的吸熱量， q_{total} 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ 融解終了溫度的全吸收熱量，單位均為 J/g 。〕，且，譜峰之頂點在於比115℃還高溫側之吸熱譜峰的譜峰高度 $1/3$ 之溫度幅寬為5℃以上。

於本發明中，於 $50^\circ\text{C} \sim$ （融點 -10) $^\circ\text{C}$ 範圍之吸熱量 q_1 ，如第1圖所示般，係將DSC曲線上之溫度 50°C 時之點、與融解終了溫度時之點相連結而成之線b，與DSC曲線所圍成之部分，且亦比融點（為譜峰之頂點溫度，如第1圖所示，即切線d與切線e之交點的溫度） -10°C 還低溫側之部分的吸熱量。

又， q_{total} 係DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ 融解終了溫度的全吸熱量，相當於第1圖中線b與DSC曲線所圍成之部分的吸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

熱量。

本發明必須使 $q_1/q_{total} \geq 0.5$ ，若 $q_1/q_{total} < 0.5$ ，模內成型時粒子間之融著性差，故若不提高蒸氣壓即不能成型，結果，成型品產生收縮，或成型品表面溶融，或，粒子間之界面過剩地融著，不能得到表面狀態良好之成型品。

其次，表示譜峰頂點在於比 115°C 還高溫側之吸熱譜峰的譜峰高度 h 之求法。例如，如第 1 圖所示，吸熱譜峰為 2 個以上、且 115°C 以上之吸熱譜峰為 1 個時，作出切線 d 與切線 e ，即於接觸 115°C 以上吸熱譜峰的高溫側部分的切線中顯示最大斜率之切線 d 、與、接觸低溫側部分之切線中絕對值顯示最大斜率之切線 e 。從此等之交點 a 朝線 b 作垂直線，以此垂直線與線 b 之交點作為 c 時，線長 ac 即相當於譜峰高度 h 。又，DSC 曲線中吸熱譜峰只有 1 個時，該吸熱譜峰之頂點的溫度若在 115°C 以上，對於該吸熱譜峰乃同於上述方法求取譜峰高度 h 。又，如第 2 圖所示，吸熱譜峰為 2 個以上、且譜峰頂點之溫度為 115°C 以上之吸熱譜峰有 2 個時，作出切線 d 及切線 e ，即於接觸一頂點之溫度為 115°C 以上的吸熱譜峰中之最高溫側譜峰的高溫側部分之切線中可顯示最大斜率的切線 d ，及，於接觸一頂點之溫度為 115°C 以上之吸熱譜峰中最低溫側譜峰的低溫側部分之切線中可顯示絕對值為最大傾斜的切線 e 。除此等切線之交點為 a 之外，其餘均同於上述，即可求出譜峰高度 h 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

又，頂點之溫度為 115°C 以上的吸熱譜峰，在其譜峰高度 h 之 $1/2$ 的溫度幅寬（以下稱為吸熱譜峰之半值幅寬） W ，如第1圖所示，係通過譜峰高度 h 之一半的點，與線 b 平行作出之直線並夾於切線 d 與切線 e 之間的部分之長度。

於本發明中，必須使上述吸熱譜峰之半值幅寬 W 為 5°C 以上，若吸熱譜峰之半值幅寬不足 5°C 時，因適合發泡溫度範圍很窄，故很難獲得模內成型性良好之預備發泡粒子。

本發明之無交聯聚乙烯發泡粒子係以 MI 為 $0.1\sim 5\text{g}/10$ 分為佳，尤以 $0.5\sim 3\text{g}/10$ 分更佳。尤其是 MI 為 $0.8\text{g}/10$ 分以上、未滿 $2.0\text{g}/10$ 分時，以融點超過 120°C 者為佳。 MI 為不足 $0.8\text{g}/10$ 分時，或融點為 120°C 以下時，發泡倍率提昇效果不顯著， MI 為 $2.0\text{g}/10$ 分以上時，易引起獨立氣泡率之降低。又，正己烷萃取物為 $0.3\sim 1.5\%$ 者發泡性優，且，可製造氣泡強度高之發泡粒子。構成本發明之樹脂粒子的無交聯直鏈低密度聚乙烯必須超過 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、且具有 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下之密度。在 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 以下時，易引起發泡粒子或成型體之收縮，若超過 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ ，發泡時之適合發泡溫度範圍不太寬。

本發明之樹脂粒子的基材樹脂即無交聯直鏈低密度聚乙烯可舉例LLDPE、或LLDPE與其他之聚乙烯的混合物。於上述DSC曲線之上述特性可藉由下獲得：①製造由乙烯與 α -烯烴之共聚合體所得到之LLDPE時，可選定一種能使

五、發明說明()

LLDPE 中之乙烯與 α - 烯烴之分布呈不均勻的觸媒或聚合條件，②使融點或密度相異之一般 LLDPE 彼此之間相混合，或，將 LDPE 或 HDPE 混合於 LLDPE 中等。

構成上述 LLDPE 之 $C_4 \sim C_{10}$ 的 α - 烯烴可舉例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3,3-二甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯、1-辛烯等。此等 α - 烯烴於 LLDPE 中之含有率通常以 1~20 重量% 為佳，以 3~10 重量% 尤佳。LLDPE 中之 α - 烯烴的含有率超過 20 重量% 時，有時對於彎曲或壓縮等之強度會降低。

又，混合融點或密度相異之 LLDPE 時，此等 LLDPE 相互間的密度，使一者之 LLDPE 的密度為 $d(g/cm^3)$ 時，則以選擇另一者之 LLDPE 的密度為 $d+0.005(g/cm^3)$ 以上為佳，此外，融點之溫度差以 $5 \sim 15^\circ C$ 者為佳。又，混合於 LLDPE 中之 HDPE，係當 LLDPE 之密度、融點分別為 $d(g/cm^3)$ 、 $T(^\circ C)$ 時，HDPE 之密度、融點以分別選擇 $d+0.02(g/cm^3)$ 以上、 $T+10 \sim T+20(^\circ C)$ 者為佳。

依上述②之方法時，以 LLDPE 為主成分，將此與密度不同之 LLDPE、LDPE、HDPE 等之聚乙烯依乾混法、master-batch 法等習知公知的方法進行混合。此時，較佳之混合比，相對於 LLDPE 100 重量份，LLDPE 的話為 20~60 重量份，HDPE 的話為 2~30 重量份，亦可於此等中進而調配 LLDPE 10 重量份以下作為第 3 成分。上述所混合之各樹脂以 MI 為 $0.5 \sim 3g/10分$ 者為佳，此外，當主成分即 LLDPE 為 $MI = m(g/10分)$ 時，以使用所混合之樹脂為 $MI = m \pm 2(g/$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

10分) 時者為佳。

使用聚乙烯系樹脂之混合物作為基材樹脂時，以密度 0.935g/cm^3 以下之LLDPE 作為其中一成分進行混合者，本發明樹脂粒子的調整變成很容易而較佳。

混合各樹脂時，可以個別之DSC 曲線作為標準來選擇所混合之樹脂、及、簡化至可調整DSC 曲線顯示目的型態之樹脂的過程。亦即，混合具有各種不同性質之複數種樹脂而得到個別的性質之混合樹脂時，經混合之樹脂的DSC 曲線的形狀，大概可再顯現依原來各種樹脂之混合比例的譜峰高度，又，變成從原來各種樹脂所得到之DSC 曲線的形狀經大致重合之形狀。

利用此，為得到具有例如可滿足第3圖之混合樹脂的DSC 曲線即 $q_1/q_{total} \geq 0.5$ 及半值幅寬： $W \geq 0.5(^{\circ}\text{C})$ 的關係之混合樹脂，例如因使 $W \geq 0.5(^{\circ}\text{C})$ ，故選擇融點之溫度差為 5°C 以上之樹脂1及樹脂2。第2，因使 $q_1/q_{total} \geq 0.5$ ，故可選擇一種顯示在低溫側幅寬並拖尾之DSC 曲線、且低溫側之吸熱量大的樹脂3，以適當之比率混合此等樹脂，以使各譜峰之高度接近作為目的之混合樹脂之DSC 曲線的譜峰高度。尚且，本發明之樹脂粒子亦可藉二種類之樹脂混合而進行調整。此時，若使用二種類樹脂之其中一者或兩者於高溫側之吸熱譜峰的溫度幅寬、或、 q_1/q_{total} 之值滿足本案發明之範圍者，即易於調整。本發明之樹脂粒子不限於混合上述二種或三種樹脂之情形，混合調整多少種之樹脂皆無妨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

使樹脂形成粒狀之方法，可採用如於押出機內溶融上述樹脂後，從押出機押出成繩股狀而急速冷卻，然後，將此繩股切斷等之方法。又，本發明之樹脂粒子係以上述調整方法所得到者最後進行DSC測定，再依測定結果進一步選別而得者。

習知所使用之發泡粒子製造用的無交聯LLDPE粒子，係於依DSC測得所得到之第2次DSC曲線中，未滿足上述本發明之樹脂粒子所具有的條件。具體上，係例如第20圖所示般，形成單一之尖譜峰，且，低溫部分之吸熱量很小者，此粒子預備發泡時之發泡溫度範圍很窄，而且，所得到之預備發泡粒子於成型時融著性很差。又，如第12圖所示，即使高溫側譜峰之溫度幅度很寬，而低溫部分之融解吸熱量很小者，發泡溫度範圍雖很廣，但所得到之預備發泡粒子於成型時之融著性很差。又，如第10圖所示般，低溫部分之融解吸熱量雖很大，但高溫側譜峰之溫度幅度很窄者，用以得到具有良好模內成型性之預備發泡粒子的適合發泡溫度範圍很窄，故無法得到安定之預備發泡粒子。

相對於此等習知之無交聯LLDPE，本發明之無交聯聚乙烯粒子，如第4、第5、第13~第15圖所示之各DSC曲線，頂點之溫度為115℃以上之吸熱譜峰的半值幅寬很寬、且低溫部分之吸熱量很大。此理由係無交聯聚乙烯為上述之LLDPE單獨之時，LLDPE分子鏈中或分子鏈間之 α -烯烴的分布不均一，因此，擁有很寬廣之結晶構造。又，LLDPE、與其他之LLDPE或HDPE等之混合物時，係藉由 α -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

烯烴之分布及／或含有率相異之結晶構造不同的樹脂經混合後，可擁有寬廣之擬似性結晶構造。

於本發明之樹脂粒子中，依需要可含有無機物。上述無機物可舉例如：氫氧化鋁、氫氧化鈣、氫氧化鈣等之無機氫氧化物、磷酸鈣、磷酸鎂、磷酸鋇等之無機磷酸鹽、亞硫酸鈣、亞硫酸鎂等之無機亞硫酸鹽、硫酸鈣、硫酸鋁、硫酸錳、硫酸鎳等之無機硫酸鹽、氧化鈣、氧化鋁、氧化矽等之無機氧化物、氯化鈉、氯化鎂、氯化鈣等之無機氯化物、矽砂、滑石、黏土、高嶺土、沸石等之粘度或天然礦物等。

可混合上述無機物 1 種或 2 種以上而使用之，此等無機物係於押出機內經溶融之樹脂從押出機押出而成粒化時，只要預先於押出機內混合於溶融樹脂即可。無機物通常係以粉粒體添加之，但，粒徑只要在一般的範圍內即可，並無特別地限制。然而，通常係使用粒徑 $0.1 \sim 100 \mu$ 者，以 $1 \sim 15 \mu$ 者尤佳。

樹脂粒子中之無機物的含量以 $0.001 \sim 5$ 重量% 為佳，尤其是，無機物為滑石時，以 $0.003 \sim 0.5$ 重量% 為佳，為矽砂、氫氧化鋁、沸石時，以 $0.1 \sim 2$ 重量% 為佳。無機物之含量若超過 5 重量%，則發泡粒子之成型性變差。於本發明中含有無機物之樹脂粒子一般以粒徑為 $0.3 \sim 5 \mu$ 為佳，以 $0.5 \sim 3 \mu$ 者尤佳。

使用本發明之發泡粒子製造用樹脂粒子以製造發泡粒子時，用以使樹脂粒子分散之分散劑，只要為不溶解樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

粒子者即可，可舉例如水、乙二醇、甘油、甲醇、乙醇等，但，通常乃使用水。

又，將發泡劑浸漬於上述樹脂粒子之過程，係在密閉容器內將樹脂粒子分散於發泡劑之過程前、後實施均可，但，一般係於使樹脂粒子分散之過程中同時實施，於使樹脂粒子分散之過程中同時實施時，發泡劑係暫時溶解於分散劑中、或分散後使之含浸於樹脂粒子中，發泡劑係可藉在密閉容器中一面加入樹脂粒子與發泡劑及分散劑並進行攪拌一面加熱、加壓等之方法，而使之含浸於樹脂粒子中。

於本發明之發泡粒子製造方法中所使用之發泡劑只要為丙烷、丁烷、戊烷、己烷、環丁烷、環己烷、三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷等之揮發性發泡劑、或、氮、二氧化碳、氫、空氣等之無機氣體系發泡劑均可，但，其中以二氧化碳、或二氧化碳與揮發性發泡劑之混合物為佳。使用上述無機氣體系發泡劑或無機氣體與揮發性發泡劑之混合物作為發泡劑時，發泡劑以供給至容器內而能夠使容器內壓力成為 $60\text{Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 以下為佳。

於本發明製造方法中，使樹脂粒子分散於發泡劑並加熱至發泡溫度（將樹脂粒子與發泡劑從容器內放出時之溫度）之際，為防止樹脂粒子之融著可使用抗融著劑。抗融著劑只要不溶解於水等之分散劑中、且、受加熱亦不溶解者均可，無機系、有機系之任一者均可，但，一般以無機系為佳。無機系之抗融著劑可舉例如氧化鋁、氧化鈦、氫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

氧化鋁、鹼性碳酸鎂、鹼性碳酸鋅、碳酸鈣、磷酸三鈣、焦磷酸鎂、滑石等。

上述抗融著劑以粒徑 $0.001\sim 100\mu$ 為佳，以 $0.001\sim 30\mu$ 尤佳。抗融著劑之添加量相對於樹脂粒子100重量份通常以 $0.01\sim 10$ 重量份為佳。

添加上述無機系之抗融著劑時，亦可併用乳化劑。上述乳化劑以十二基苯磺酸鈉、油酸鈣等之陰離子系界面活性劑為適宜。乳化劑通常係以樹脂粒子每100重量份添加 $0.001\sim 5$ 重量份為佳。

於本發明方法中，使用無機氣體系發泡劑作為發泡劑時，發泡溫度為上述樹脂粒子之軟化溫度以上的溫度，但以融點附近之溫度為佳，以〔融點 -10°C 〕以上、〔融點 $+5^{\circ}\text{C}$ 〕以下之範圍的溫度為佳。

又，使用無機氣體系發泡劑與揮發性發泡劑之混合氣體作為發泡劑時，上述發泡溫度以在樹脂粒子之〔融點 -15°C 〕以上、〔融點 $+10^{\circ}\text{C}$ 〕以下之範圍的溫度為佳，以〔融點 -10°C 〕以上、〔融點 $+5^{\circ}\text{C}$ 〕以下之範圍的溫度尤佳。

此外，加熱至發泡溫度時之昇溫速度以 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 為佳，以 $2\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 尤佳。

於本發明方法中，從密閉容器內將發泡性之樹脂粒子及分散劑放出時之氣氛壓力只要係比容器內壓力還低之壓力即可，但，一般為大氣壓。又，放出時之氣氛溫度一般為常溫，但，藉由以水蒸氣等之加熱媒體將氣氛溫度加熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

至60~110℃、較佳是80~100℃，與放出至常溫氣氛中比較，所得到之發泡粒子的發泡倍率可提高1.5~2.0倍左右，亦可得到同時產生之氣泡徑擴大的效果，成型性變成良好。

〔實施例〕

以下，舉出實施例更詳細說明本發明。

實施例1~3、比較例1~8

於押出機內溶融表1所示之各樹脂A~I，其後，從模頭押出成繩股狀並於水中急速冷卻後，切斷造粒成約4mg/個之粒狀。藉示差掃描熱量計將此等粒子以10℃/分昇溫至200℃後，以10℃/分降溫至室溫，其次再以10℃/分昇溫至200℃，所測定之第2次DSC曲線則表示於第4~第12圖中。又，從此DSC曲線求得之頂點溫度為115℃以上的吸熱譜峰之半值幅寬 W 、 q_1/q_{total} 之值均一併表示於表1中。且，樹脂A~I之各DSC曲線依次分別對應於第4~第12圖。

其次，使用上述各樹脂粒子製造發泡粒子。發泡粒子係以如下方法得到：即樹脂粒子每100g使用 CO_2 或 CO_2 與異丁烷之混合物作為發泡劑，並以雲母4g作為分散劑，以十二烷基苯磺酸鈉0.4g作為乳化劑，水3升一起調配於密閉容器（容積5升）內，一面攪拌，一面昇溫至表2所示之發泡溫度而不昇溫至樹脂之融點以上的溫度，保持15分鐘後，施加相當於平衡蒸氣壓之背壓，保持其壓力而解放容器之一端，同時放出樹脂粒子與水而使樹脂粒子發泡之方

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

第83101656號專利申請案中文說明書修正頁

修正日期：86年4月

法。於表2中一併表示出所得之發泡粒子的平均體積發泡倍率、該發泡粒子之成型性。又，進行各發泡粒子之DSC測定，求取高溫側譜峰之吸熱量，一併表示於表2中。

實施例4～6、比較例9～11

除使用以表3所示之比率混合（乾混）2～3種樹脂（係選自表1所示之樹脂）而成之混合樹脂A～F以外，其餘同於實施例1～3進行造粒，進行此混合樹脂粒子之DSC測定，將所得之第2次DSC曲線表示於第13～第18圖（又，將使用於混合之樹脂J、K、L單獨之第2次DSC曲線分別表示於第19～第21圖中）。各混合樹脂A～F之DSC曲線依次分別對應於第13～第18圖中。從此DSC曲線求取之頂點溫度為115℃以上之吸熱譜峰的半值幅寬 W 、 q_1/q_{total} 的值一併表示於表3中。使用此粒子以表示於表4之條件並同於實施例1～3的方法製得發泡粒子，將該發泡粒子之平均體積發泡倍率、成型性之評價結果表示於表4中。又，進行各發泡粒子之DSC測定，求得高溫側譜峰之吸熱量而一併表示於表4中。

實施例7～9

實施例7係於從密閉容器內同時放出發泡性樹脂粒子及水而使樹脂粒子發泡之際，除以100℃之蒸氣加熱放出配管以外，其餘均同於實施例8之方法而製造發泡粒子，實施例8係除將發泡劑改變成CO₂以外，其餘同於實施例4而製造發泡粒子，又，實施例9係除將硼砂0.2重量%添加於樹脂粒子以外，同於實施例7而製造發泡粒子。評

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

價各發泡粒子之平均體積發泡倍率、成型性並表示於表 5 中。又，進行所得到之發泡粒子的 DSC 測定，求取高溫側譜峰之吸熱量一併表示於表 5 中。

作為發泡粒子的成型性評價之成型體的尺寸精度、融著性、二次發泡性的評價係依如下所示之評價基準實施。

① 尺寸精度

於 80℃ 之爐中將成型體養生 24 小時後，測定成型體之面方向的收縮率，以如下之基準評價。

- ◎ …… 面方向之收縮率為不足 2.5%
- …… 面方向之收縮率為 2.5% 以上、不足 3%
- △ …… 面方向之收縮率為 3% 以上、不足 4%
- × …… 面方向之收縮率為 4% 以上

② 融著性

將成型體切斷成幅方向垂直斷面為厚 1 cm×幅 5 cm 而所得到之薄板朝縱方向拉伸直至破斷為止，觀察其破斷面，以如下之基準評價。

- ◎ …… 破斷面之材質破壞為 75% 以上
- …… 破斷面之材質破壞為 60% 以上、不足 75%
- △ …… 破斷面之材質破壞為 40% 以上、不足 60%
- × …… 破斷面之材質破壞為不足 40%

③ 二次發泡性

觀察成型體之表面狀態，以如下之基準評價。

- ◎ …… 於表面無凹凸
- …… 於表面幾無凹凸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

△ …… 於表面有部分凹凸

× …… 於表面全體有凹凸

〔發明之效果〕

如以上所述，本發明之發泡粒子製造用無交聯聚乙稀粒子具有超過 0.920g/cm^3 、且 0.940g/cm^3 以下之密度，同時於樹脂粒子的DSC曲線中，具有 $q_1/q_{total} \geq 0.5$ 之關係，且，頂點溫度為 115°C 以上之吸熱譜峰高度的 $1/2$ 之溫度幅寬為 5°C 以上，藉此，可製造一種具有成型性佳之安定發泡粒子，又，因發泡效率優異，故，可使用較少發泡劑而獲得高發泡倍率之發泡粒子，具有可削減發泡劑使用量之效果。

又，即使使用 CO_2 等之價格便宜的無機氣體系發泡劑易可很容易得到高發泡倍率之發泡粒子，故，能夠取代至今一直在使用的鹵化碳氫化物或其他石油系氣體等具有破壞環境擔憂之發泡劑，能夠削減花費在發泡劑之經費，並能夠如使用具有破壞環境之虞的發泡劑時般，不須要用有用以回收發泡劑之設備或回收作業，可大幅削減經費。又，使用本發明之樹脂粒子所得到的發泡粒子即使不實施特別之賦予內壓處理，亦能夠得到良好之成型體，適於成型之溫度範圍很寬廣，特別是與習知相比，可以很低之成型溫度進行成型。因此，發泡粒子之二次發泡性、融著性均良好，可防止成型體之收縮而提高尺寸精度等，發泡粒子之成型性格外提昇，又，所得到之成型品的製造成本可因成型品碎屑之減少或於很低成型溫度下成型之省能源化等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

第83101656號專利申請案中文說明書修正頁

修正日期：86年4月

而大幅降低。

第1圖係模式性地表示本發明發泡粒子製造用無交聯聚乙稀粒子的DSC曲線之說明圖。

第2圖係模式性地表示本發明發泡粒子製造用無交聯聚乙稀粒子的不同形狀之DSC曲線的說明圖。

第3圖係模式性地表示本發明發泡粒子製造用無交聯聚乙稀系樹脂粒子之DSC曲線、與、為調整此樹脂粒子所使用之原料樹脂的DSC曲線說明圖。

第4圖係實施例1、2所使用之樹脂A的第2次DSC曲線。

第5圖係實施例3所使用之樹脂B的第2次DSC曲線。

第6圖係比較例1所使用之樹脂C的第2次DSC曲線。

第7圖係比較例2所使用之樹脂D的第2次DSC曲線。

第8圖係比較例3所使用之樹脂E的第2次DSC曲線。

第9圖係比較例4所使用之樹脂F的第2次DSC曲線。

第10圖係比較例5所使用之樹脂G的第2次DSC曲線。

第11圖係比較例6所使用之樹脂H的第2次DSC曲線。

第12圖係比較例7、8所使用之樹脂I的第2次DSC曲線。

第13圖係實施例4、7~9所使用之混合樹脂A的第2次DSC曲線。

第14圖係實施例5所使用之混合樹脂B的第2次DSC

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

曲線。

第15圖係實施例6所使用之混合樹脂C的第2次DSC
曲線。

第16圖係比較例9所使用之混合樹脂D的第2次DSC
曲線。

第17圖係實施例10所使用之混合樹脂E的第2次DSC
曲線。

第18圖係實施例11所使用之混合樹脂F的第2次DSC
曲線。

第19圖係樹脂J之第2次的DSC曲線。

第20圖係樹脂K之第2次的DSC曲線。

第21圖係樹脂L之第2次的DSC曲線。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

【表1】

	基 材	共單體碳數 、含有率 (mol %)	密度 (g/cm ³)	MI (g/10min)	融 點 (°C)	W (°C)	q ₁ /q _{total}	製品名及製 造商、其他
樹脂A	LLDPE	n-C ₄ (1.7)	0.928	1.9	122	6.5	0.55	特注品
樹脂B	同 上	n-C ₄ (1.4)	0.924	1.1	117	8.5	0.52	出光L0144
樹脂C	同 上	n-C ₄ (3.9)	0.925	1.3	123	4.2	0.53	特注品
樹脂D	同 上	n-C ₄ (4.1)	0.926	2.2	123	4.6	0.52	特注品
樹脂E	同 上	n-C ₄ (1.8)	0.925	1.1	122	3.1	0.53	NUC MF-J1993
樹脂F	同 上	n-C ₄ (1.6)	0.925	1.0	123	3.3	0.40	住友KG012
樹脂G	同 上	n-C ₄ (2.3)	0.920	1.1	122	3.3	0.63	NUC MF-J1602
樹脂H	同 上	n-C ₄ (2.5)	0.916	2.1	122	7.8	0.67	出光 0238
樹脂I	同 上	n-C ₄ (1.0)	0.926	1.1	119	6.8	0.46	特注品
樹脂J	同 上	n-C ₄ (2.3)	0.920	1.0	122	8.2	0.57	出光0134
樹脂K	同 上	n-C ₄ (2.0)	0.939	2.0	129	7.5	0.27	特注品
樹脂L	HDPE	n-C ₄ (-)	0.965	1.9	135	—	—	出光F310

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

【表 2】

	基 材	發泡劑種 類及添加 量(g)	發泡溫度 (°C)	發泡倍率 (倍)	高溫側譜峰 之吸熱量 (J/g)	尺寸精度	融著性	二次發泡性	備 考
實 施 例 1	樹 脂 A	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	119	29.8	38.3	◎	◎	◎	
			120	37.9	26.5	◎	◎	◎	
			121	42.4	16.2	◎	◎	◎	
實 施 例 2	樹 脂 A	CO ₂ (100g)	122	12.5	35.2	◎	◎	◎	發泡放 出時加 熱放出 配管
			123	16.8	28.9	◎	◎	◎	
			124	17.3	19.9	◎	◎	◎	
實 施 例 3	樹 脂 B	CO ₂ (100g)	116	8.4	23.6	◎	○	○	同上
			117	10.9	17.6	◎	◎	◎	
			118	12.2	13.1	○	◎	◎	
比 較 例 1	樹 脂 C	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	119	4.2	31.6	◎	×	×	
			120	4.1	28.4	◎	◎	◎	
			121	5.1	12.1	×	○	◎	
比 較 例 2	樹 脂 D	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	119	4.2	36.2	◎	×	×	
			120	5.5	24.7	◎	◎	×	
			121	4.0	4.1	×	○	◎	
比 較 例 3	樹 脂 E	CO ₂ (100g)	121	4.4	33.4	◎	×	×	發泡放 出時加 熱放出 配管
			122	7.9	20.3	◎	◎	△	
			123	10.6	6.6	×	○	◎	
比 較 例 4	樹 脂 F	CO ₂ (100g)	122	36.9	6.8	◎	×	×	同上
			123	19.3	7.3	○	○	△	
			124	1.6	8.2	×	△	○	
比 較 例 5	樹 脂 G	CO ₂ (100g)	120	22.8	11.6	○	△	△	同上
			121	12.3	16.5	△	◎	◎	
			122	6.7	17.4	×	◎	◎	
比 較 例 6	樹 脂 H	CO ₂ (100g)	120	18.1	15.1	×	○	○	同上
			121	14.3	25.3	×	○	×	
比 較 例 7	樹 脂 I	CO ₂ (100g)	118	7.2	24.7	○	△	×	同上
			119	9.3	17.2	◎	◎	○	
			120	17.9	11.2	△	◎	◎	
比 較 例 8	樹 脂 I	CO ₂ (100g)	118	1.9	25.5	◎	△	×	
			119	2.8	19.2	◎	◎	○	
			120	3.8	13.0	△	◎	◎	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

【表3】

	基材樹脂 及配合 (g)	密度 (g/cm ³)	MI (g/10min)	融點 (°C)	融 解 吸熱量 (J/g)	W (°C)	q ₁ /q _{total}
混 合 樹脂A	樹脂 I (50) 樹脂 H (40) 樹脂 L (10)	0.925	1.4	124.7	113.6	5.8	0.66
混 合 樹脂B	樹脂 I (55) 樹脂 H (40) 樹脂 L (5)	0.923	1.4	122.8	103.9	6.5	0.58
混 合 樹脂C	樹脂 I (50) 樹脂 J (40) 樹脂 L (10)	0.925	1.4	124.4	119.5	5.8	0.58
混 合 樹脂D	樹脂 I (40) 樹脂 H (40) 樹脂 L (20)	0.929	1.3	126.0	110.7	4.6	0.66
混 合 樹脂E	樹脂 I (90) 樹脂 L (10)	0.929	1.0	124.9	121.0	5.1	0.43
混 合 樹脂F	樹脂 K (40) 樹脂 H (60)	0.926	2.0	125.6	103.4	4.2	0.51

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

第83101656號專利申請案中文說明書修正頁

修正日期：86年4月

【表4】

	基 材	發泡劑種 類及添加 量(g)	發泡溫度 (°C)	發泡倍率 (倍)	高溫側譜峰 之吸熱量 (J/g)	尺寸精度	融著性	二次發泡性
實施 例 4	混 合 樹 脂 A	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	120	14.4	27.3	◎	◎	◎
			121	19.3	16.4	◎	◎	◎
			122	14.3	12.1	◎	◎	◎
實施 例 5	混 合 樹 脂 B	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	118	11.4	19.9	◎	◎	◎
			119	18.6	16.5	◎	◎	◎
			120	24.3	10.9	◎	◎	◎
實施 例 6	混 合 樹 脂 C	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	120	13.3	31.0	◎	◎	◎
			121	19.4	24.8	◎	◎	◎
			122	15.2	17.6	◎	◎	◎
比較 例 9	混 合 樹 脂 D	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	122	11.7	41.0	◎	×	△
			123	17.3	23.4	◎	◎	△
			124	6.8	9.2	△	◎	◎
比較 例 10	混 合 樹 脂 E	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	120	11.4	26.8	◎	◎	△
			121	11.3	21.6	◎	◎	◎
			122	8.3	17.6	◎	◎	◎
比較 例 11	混 合 樹 脂 F	異丁烷 (80g) CO ₂ (50g)	119	10.7	33.9	◎	×	×
			120	19.1	16.9	◎	◎	◎
			122	14.2	0.0	×	△	◎

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

【表5】

	基 材	發泡劑種 類及添加 量(g)	發泡溫度 (°C)	發泡倍率 (倍)	高溫側譜峰 之吸熱量 (J/g)	尺寸精度	融著性	二次發泡性	備 考
實施例 7	混 合 樹 脂 A	CO ₂ (100g)	123	10.8	31.1	◎	◎	◎	發泡放 出時加 熱放出 配管
			124	11.4	27.6	◎	◎	◎	
			125	14.1	16.5	◎	◎	◎	
實施例 8	混 合 樹 脂 A	CO ₂ (100g)	123	3.9	32.3	◎	◎	◎	
			124	6.6	24.0	◎	◎	◎	
			125	8.4	16.6	◎	◎	◎	
實施例 9	混 合 樹 脂 A	CO ₂ (100g)	123	12.4	33.3	◎	◎	◎	同於實 施例7、添加 硼砂
			124	15.6	25.6	◎	◎	◎	
			125	19.3	17.9	◎	◎	◎	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造發泡粒子用之無架橋聚乙烯粒子及無架橋聚乙烯發泡粒子)

一種發泡粒子製造用無交聯聚乙烯粒子，其特徵在於：為以無交聯聚乙烯為基材樹脂之發泡粒子製造用樹脂粒子，該樹脂粒子之基材樹脂即無交聯聚乙烯係超過 0.920 g/cm^3 ，具有 0.940 g/cm^3 以下之密度，同時在該樹脂粒子之DSC曲線〔但，將樹脂粒子 $1\sim 10\text{ mg}$ 藉示差掃描熱量計以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C 後，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 40°C ，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C ，測定時所得到之第2次的DSC曲線〕中，滿足 $q_1/q_{\text{total}} \geq 0.5$ 〔但， q_1 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim (\text{融點}-10)^\circ\text{C}$ 範圍的吸熱量， q_{total} 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ 融解終了溫度的全吸收熱量，單位均為 J/g 。〕，且，譜峰之頂點在於比 115°C 還高溫側之吸熱譜峰的譜峰高度 $1/3$ 之溫度幅寬為 5°C 以上。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

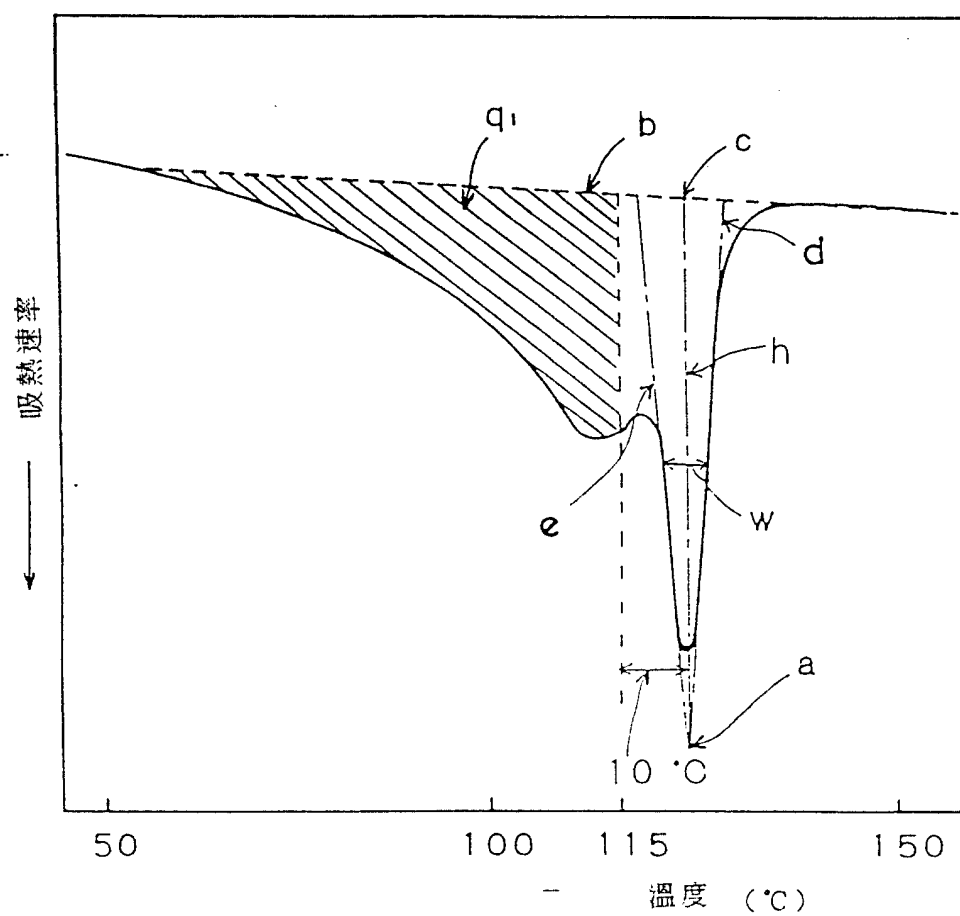
訂

線

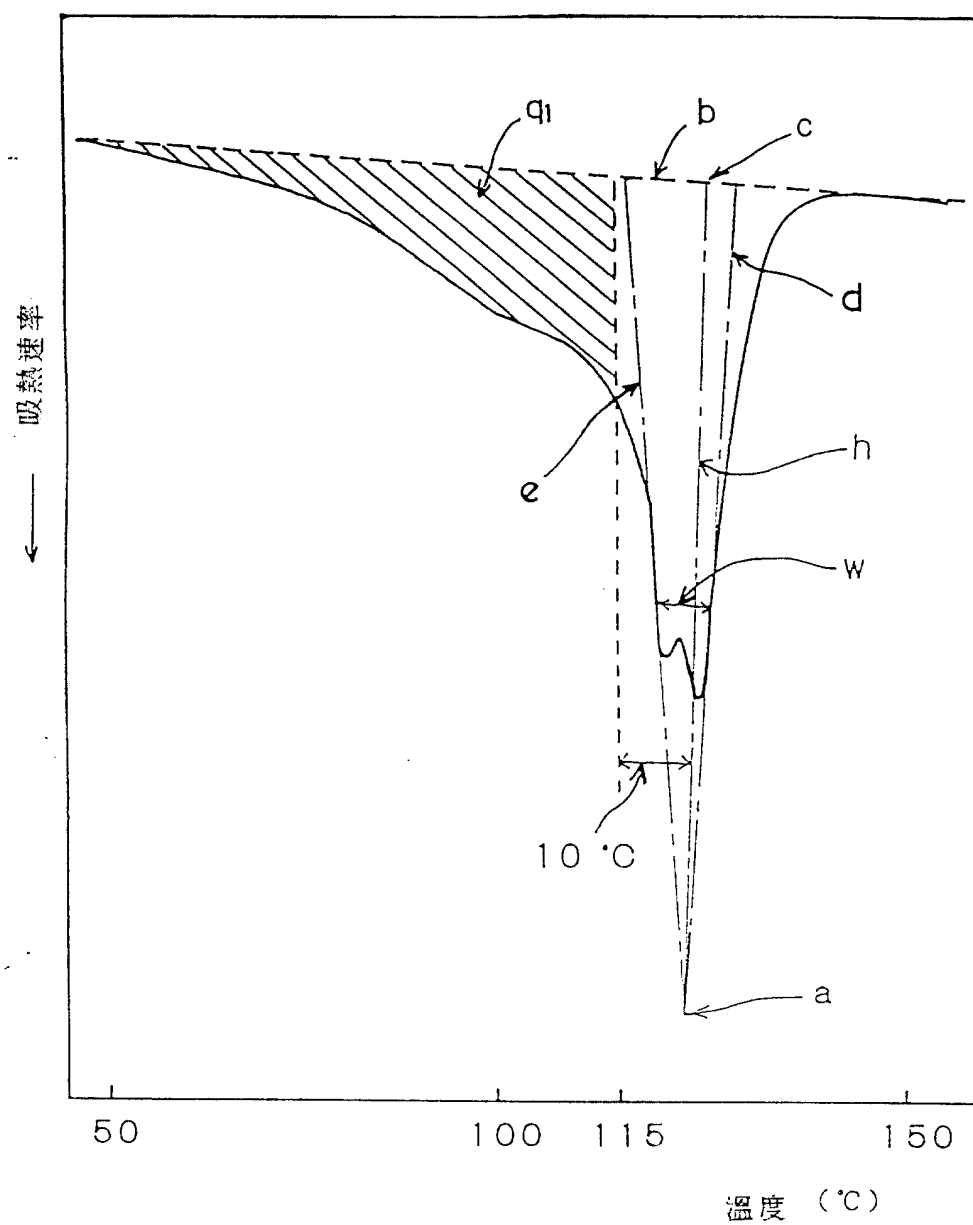
83101656

第 1 圖

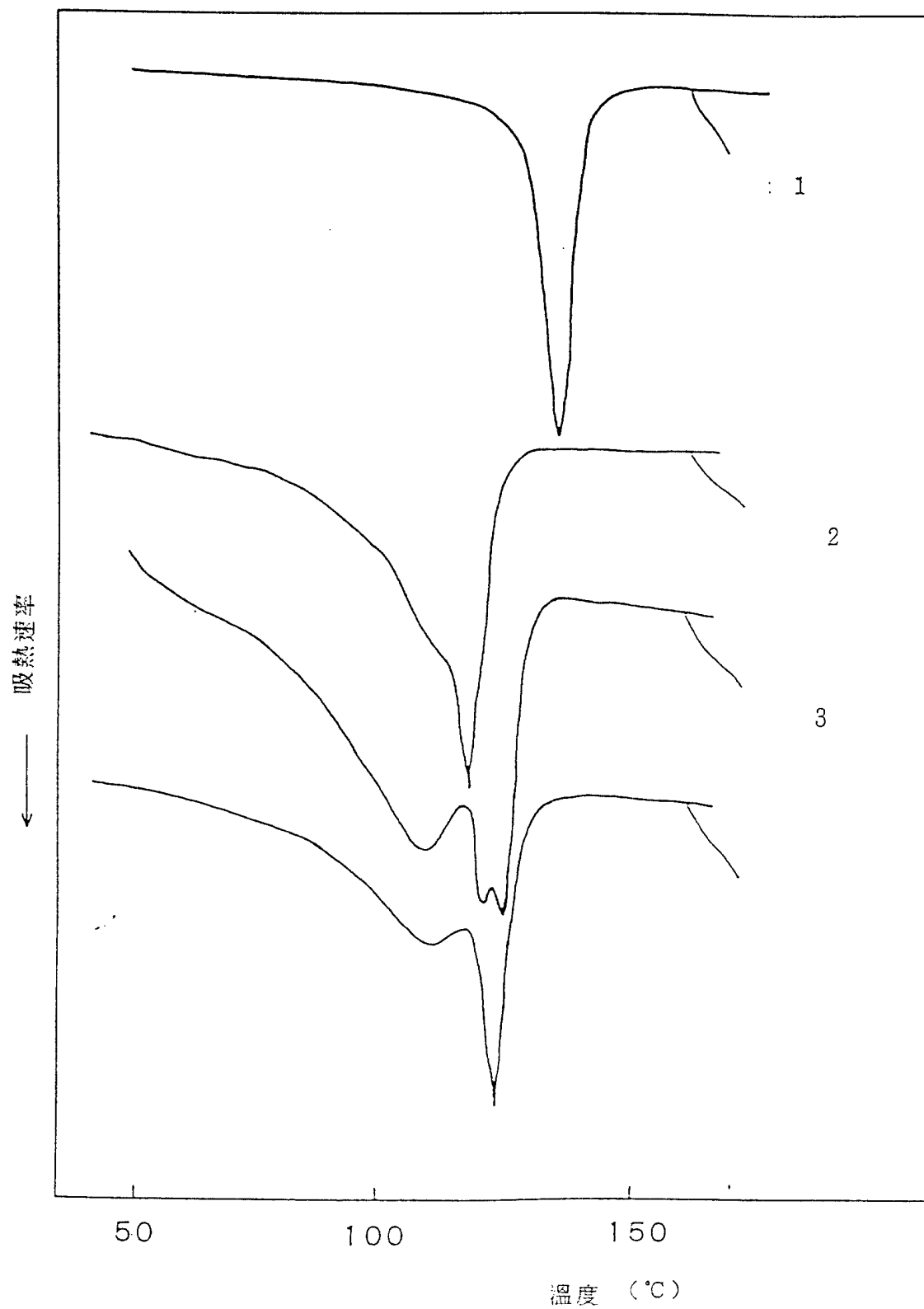
中
譯
圖



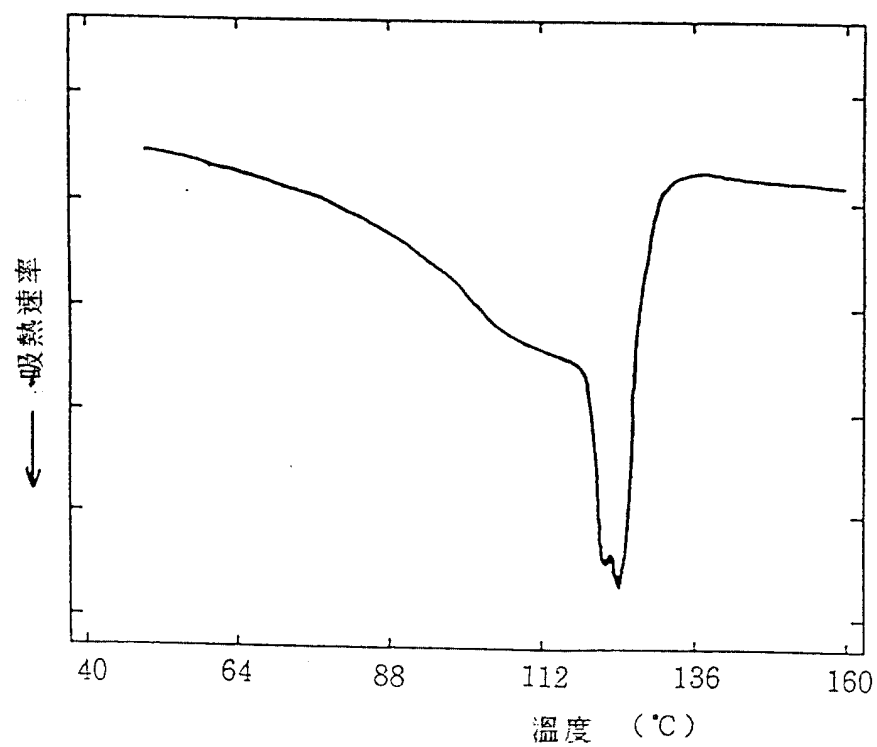
第 2 圖



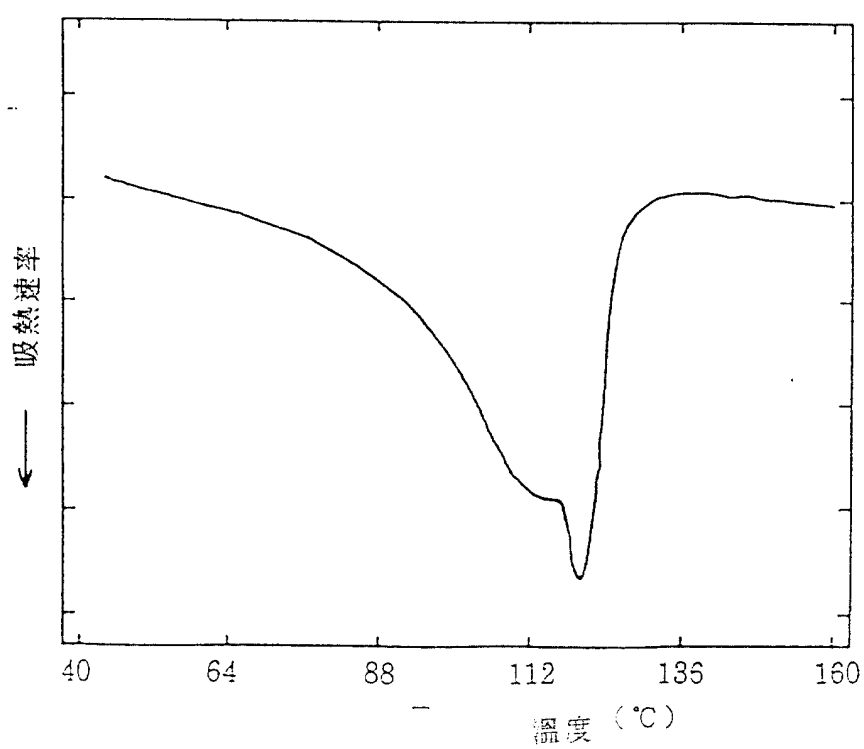
第 3 圖



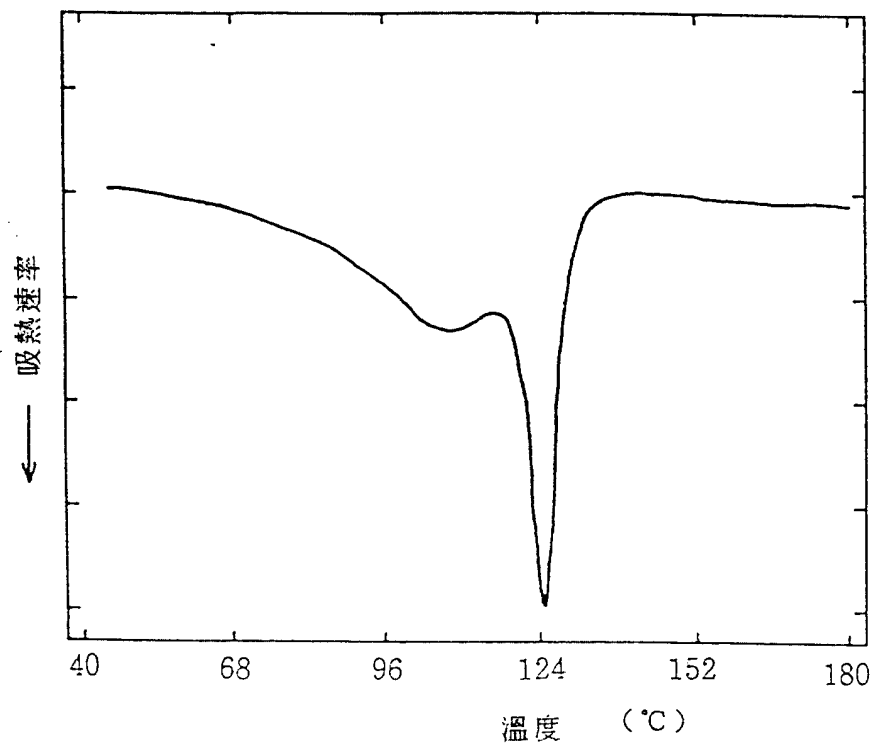
第 4 圖



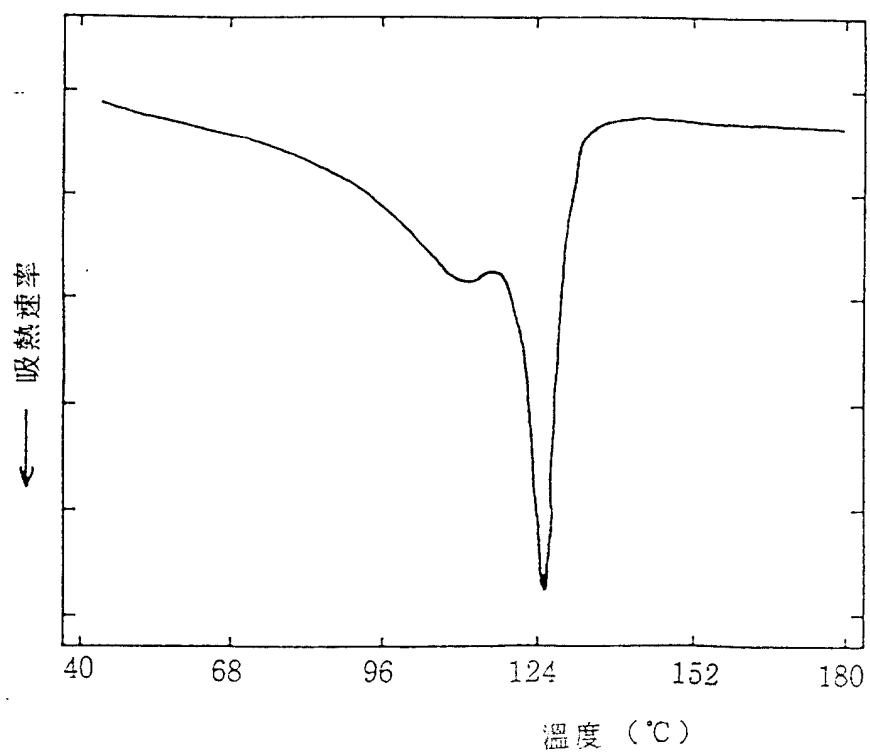
第 5 圖



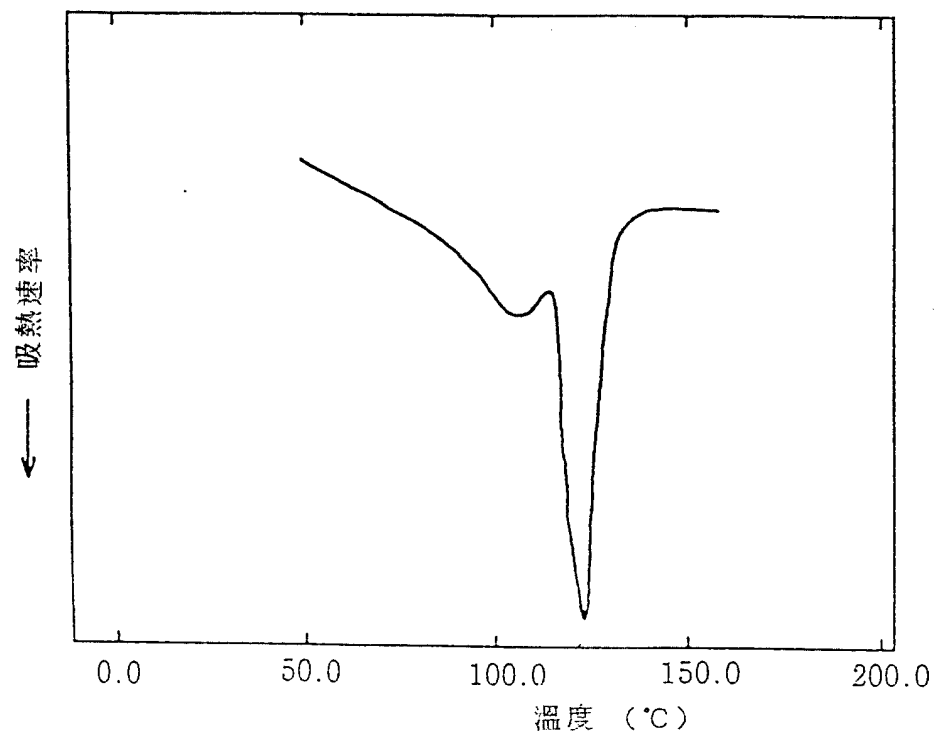
第 6 圖



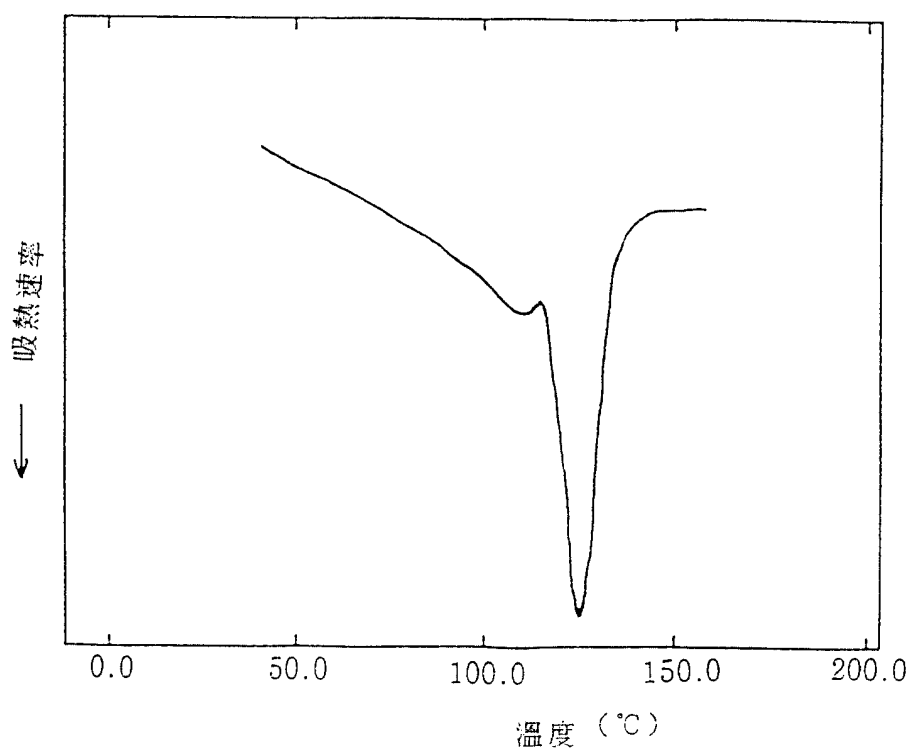
第 7 圖



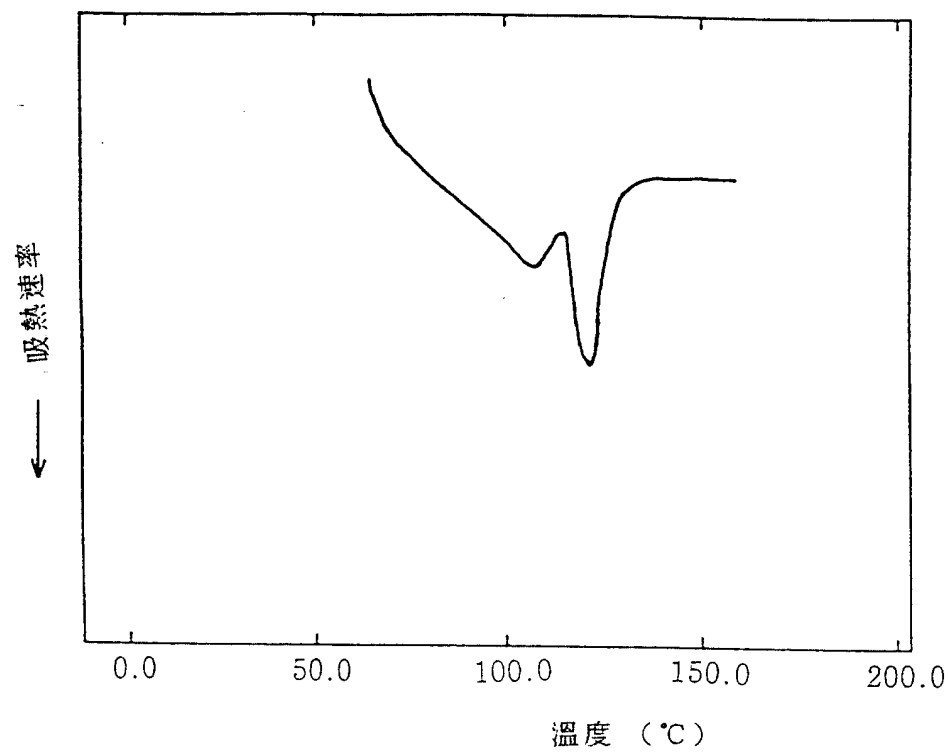
第 8 圖



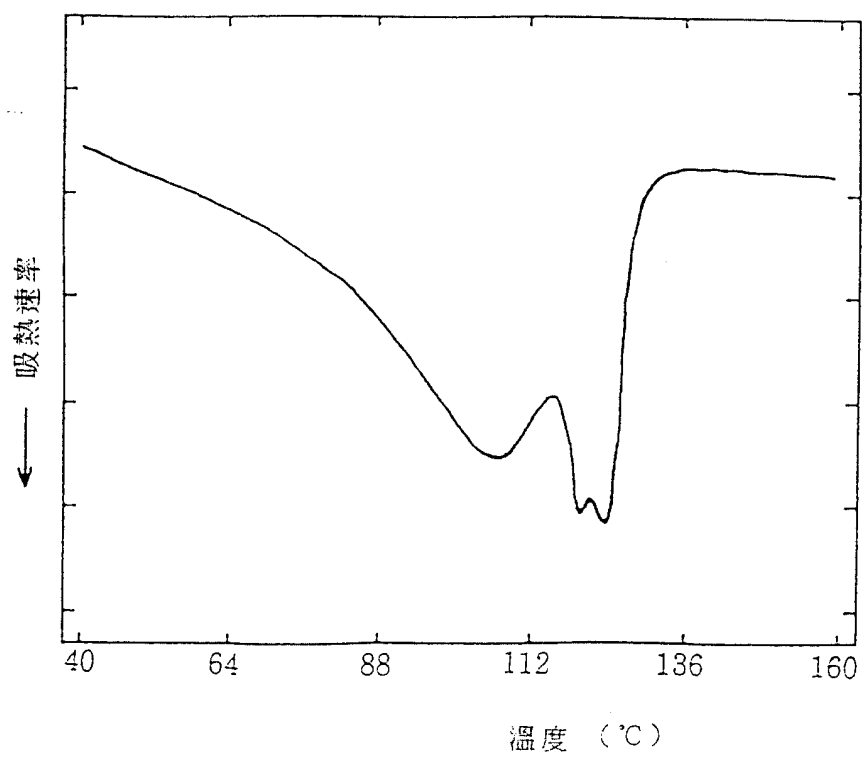
第 9 圖



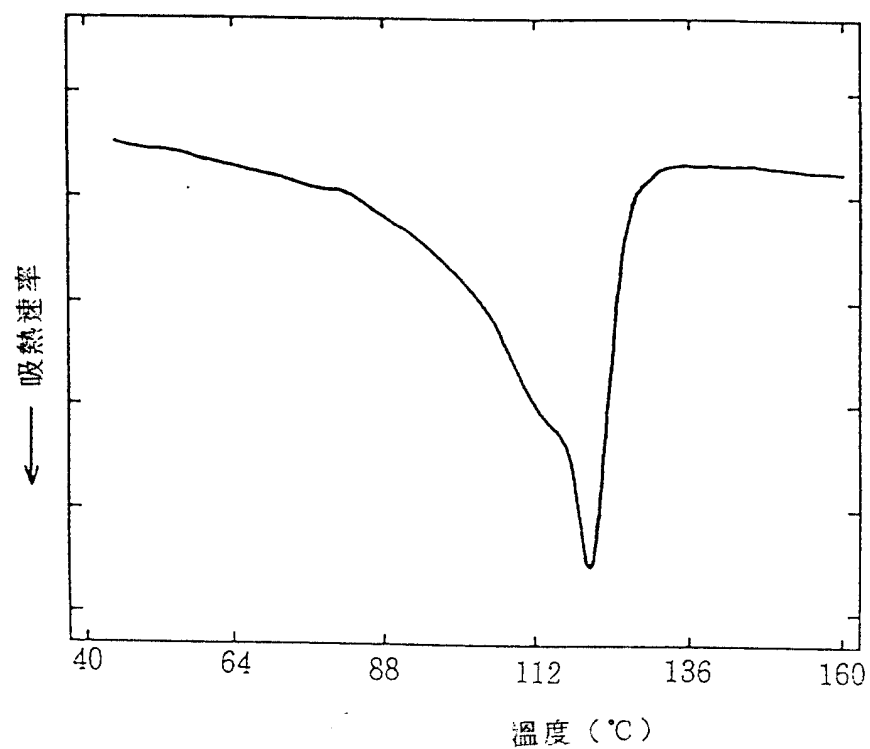
第 10 圖



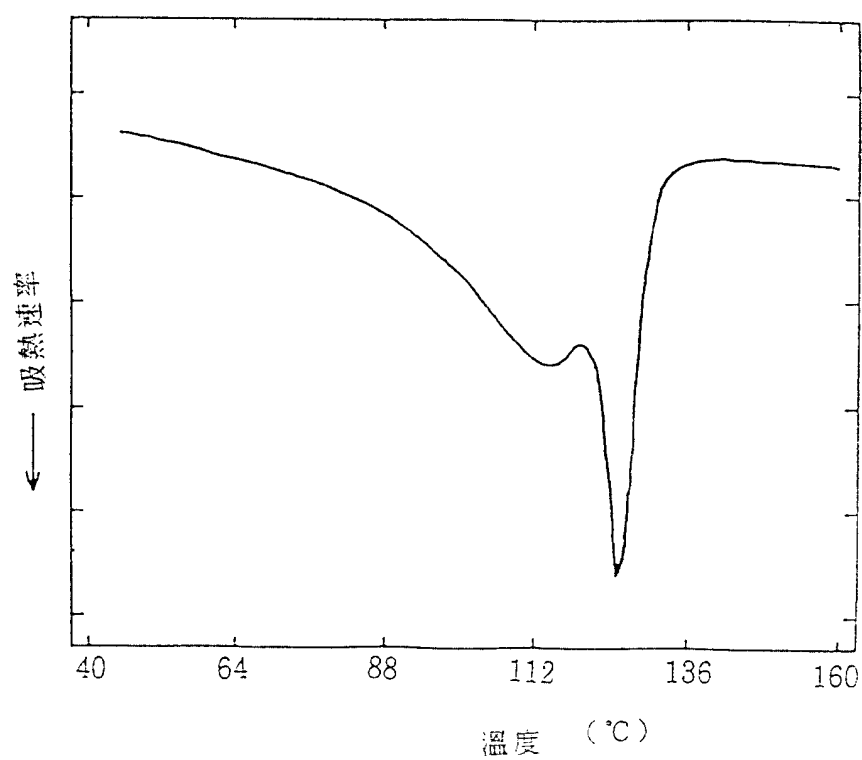
第 11 圖



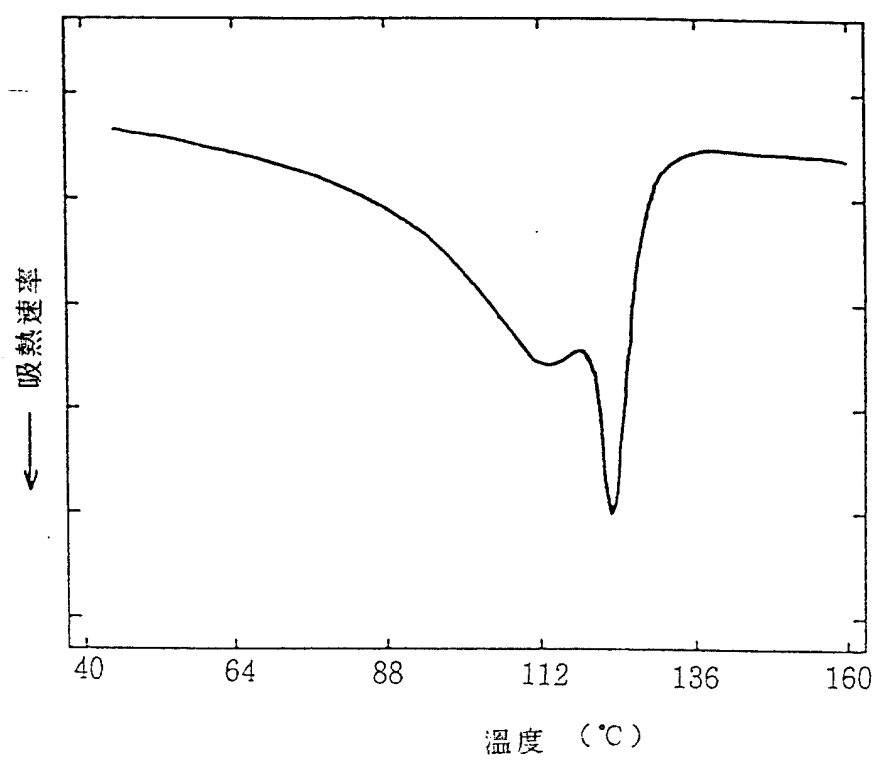
第 12 圖



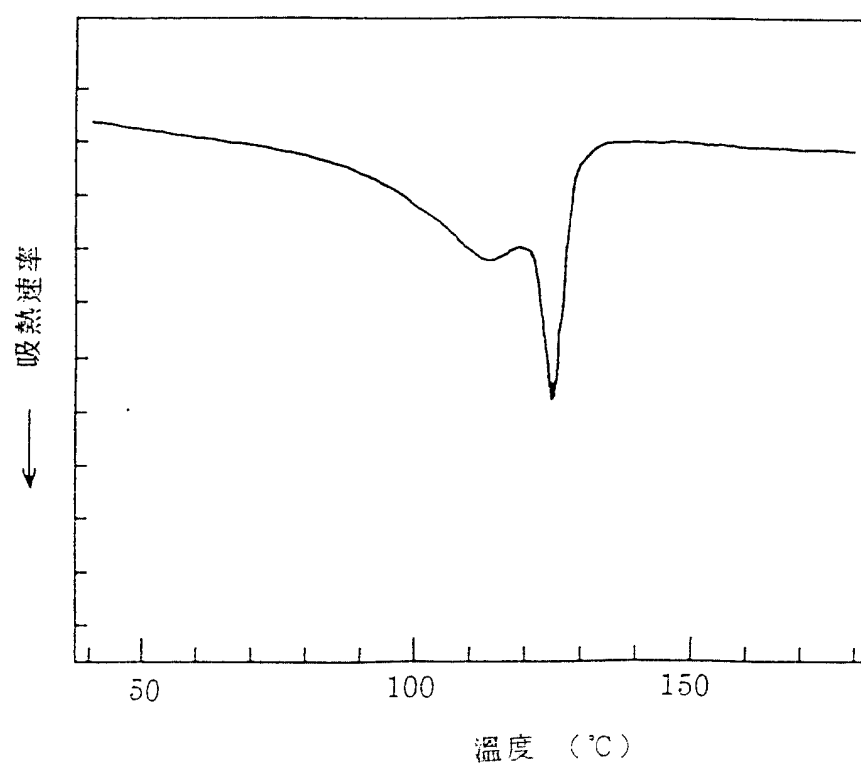
第 13 圖



第 14 圖

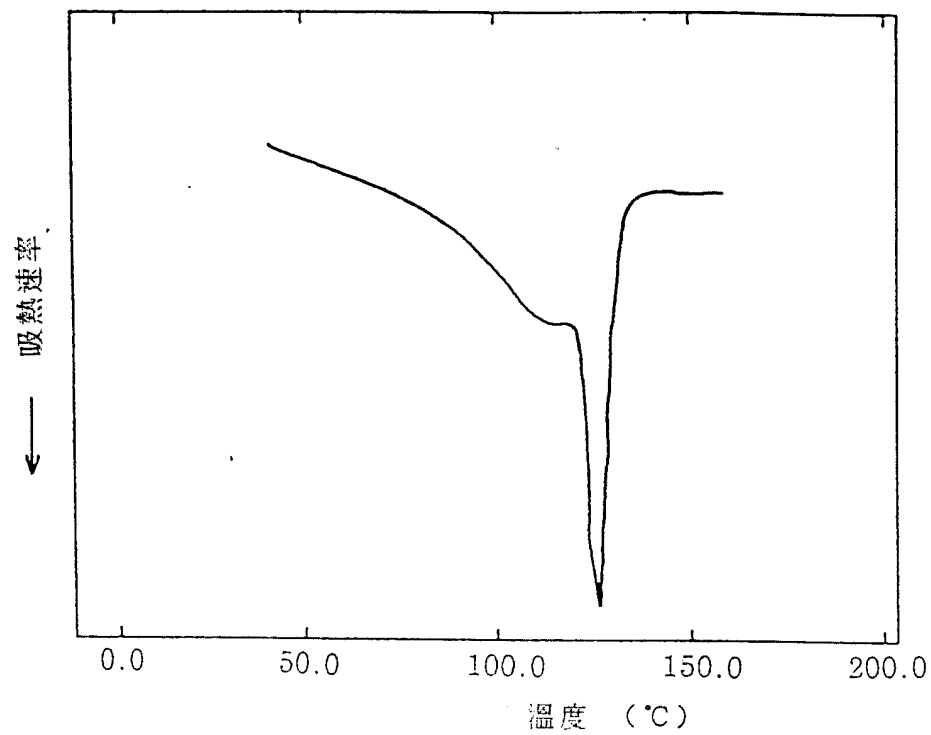


第 15 圖

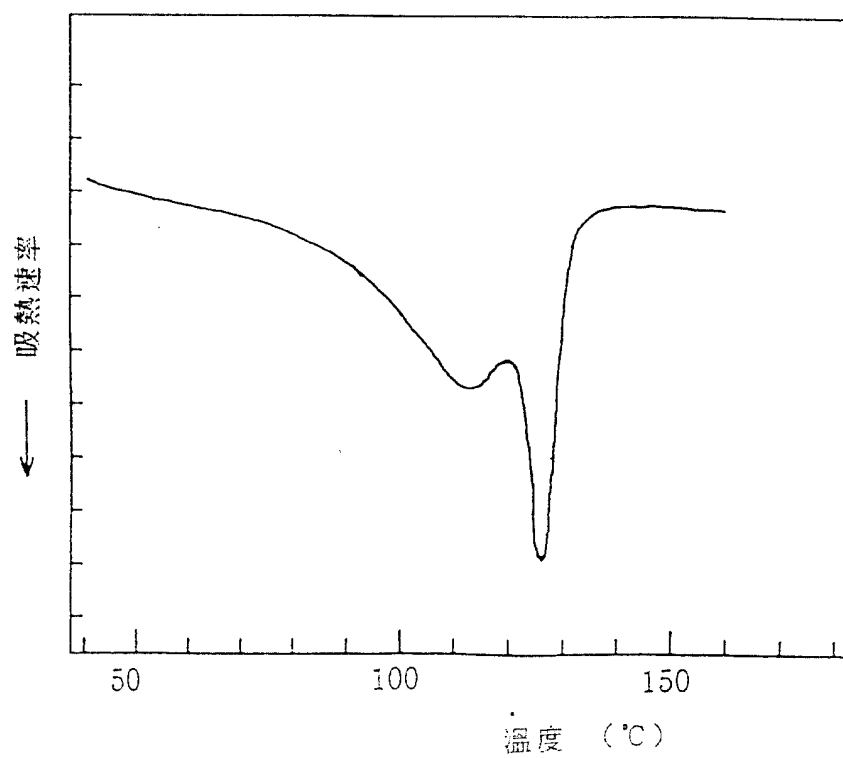


307784

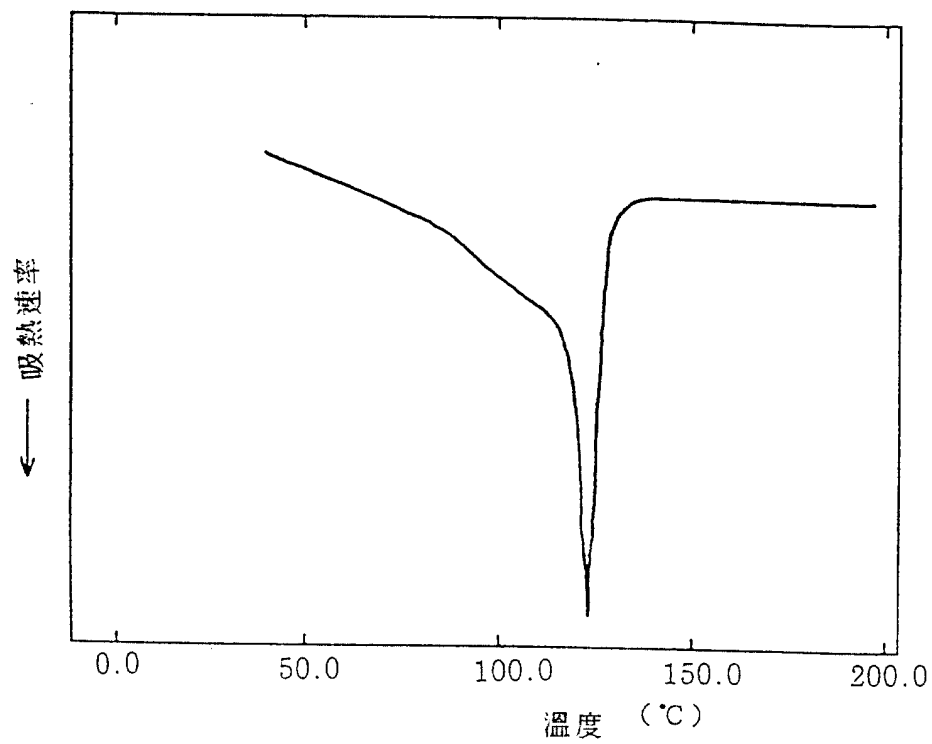
16



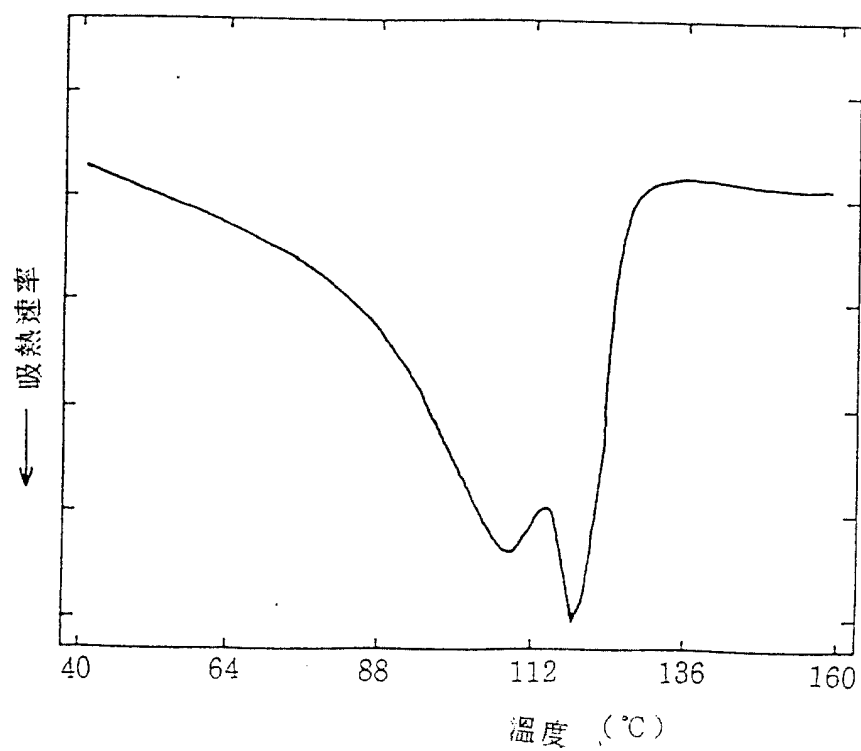
17



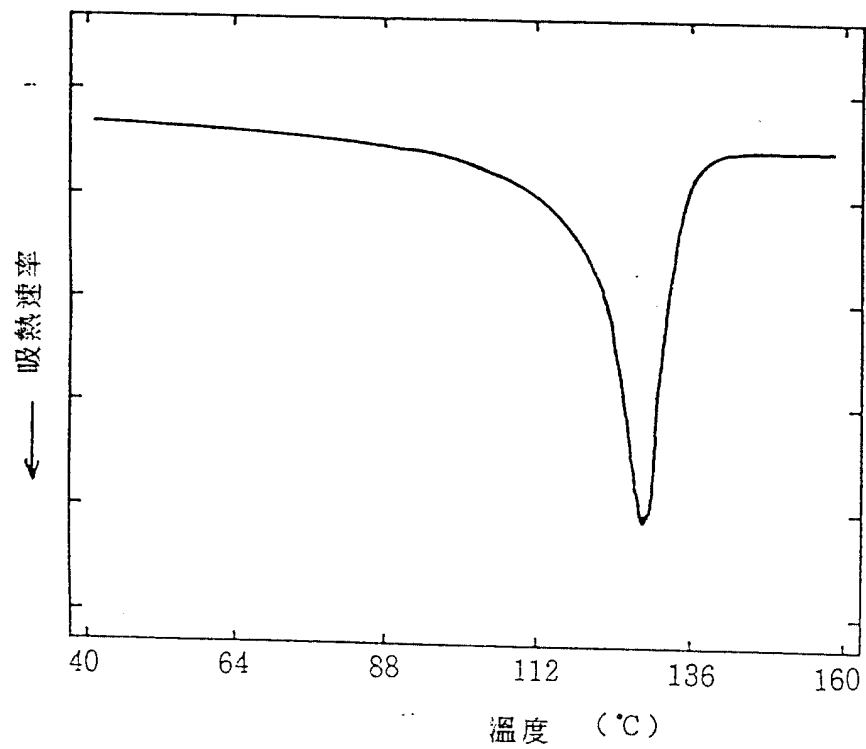
第 18 圖



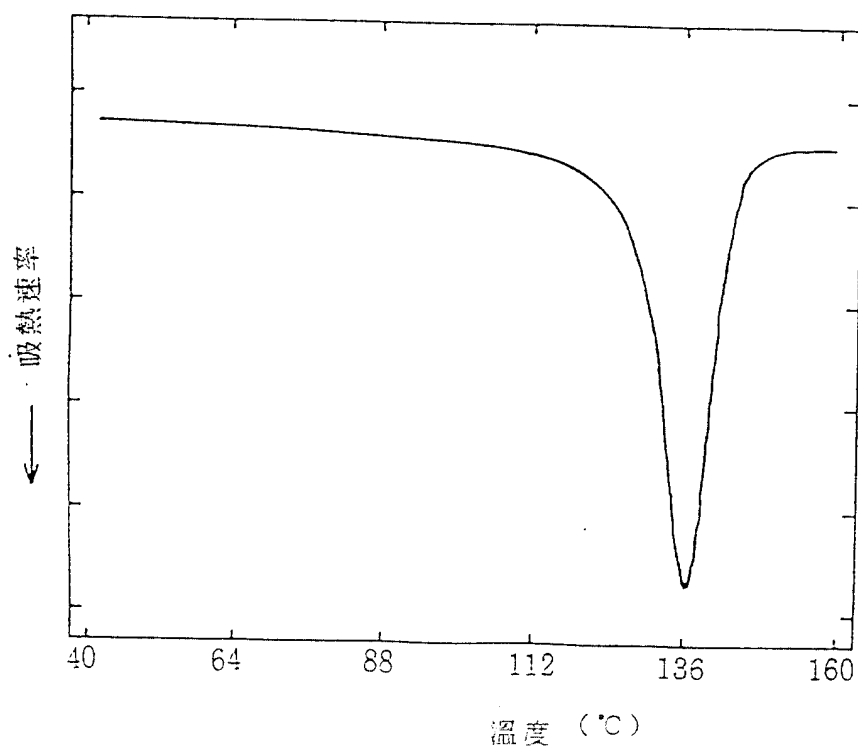
第 19 圖



第 20 圖



第 21 圖

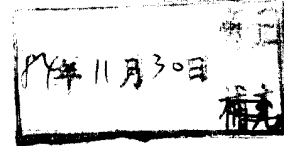


公告本

307784

申請日期	83. 2. 26
案 號	83101656
類 別	C08J 7/16

A4
C4



(以上各欄由本局填註)

307784

第83101656號		發明專利說明書		修正本 修正日期：84年11月
一、發明名稱	中 文	製造發泡粒子用之無架構聚乙烯粒子及無架構 聚乙烯發泡粒子		
	英 文	発泡粒子製造用無架構ポリエチレン粒子及 び無架構ポリエチレン発泡粒子		
二、發明人	姓 名	(1) 所壽男 (2) 鶴飼和男 (3) 佐佐木秀浩 (4) 及川政春		
	國 籍	日 本		
三、申請人	住、居所	(1) 日本國栃木縣河内郡上河内村大字上小倉839 (2) 日本國栃木縣宇都宮市一之澤町263-13 (3) 日本國栃木縣宇都宮市今泉町687 (4) 日本國栃木縣宇都宮市駒生町1078-4		
	姓 名 (名稱)	日商・JSP 股份有限公司		
三、申請人	國 籍	日 本		
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區内幸町2丁目1番1號		
三、申請人	代 表 人 姓 名	內山昌世		

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第83101656號申請專利範圍修正本

修正日期：86年4月

1. 一種無交聯聚乙烯發泡粒子，其特徵在於：於密閉容器內使含浸有發泡劑之樹脂粒子分散於分散劑中，於樹脂粒子之軟化溫度以上之溫度下從密閉容器將樹脂粒子及分散劑朝低壓域放出所得之發泡粒子中，該樹脂粒子之基材樹脂即無交聯聚乙烯係超過 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ ，具有 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下之密度，且其MI為 $0.8\text{g}/10\text{分}$ 以上，同時在該樹脂粒子之DSC曲線〔但，將樹脂粒子 $1\sim 10\text{mg}$ 藉示差掃描熱量計以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C 後，以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 冷卻至 40°C ，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫至 200°C ，測定時所得之第2次的DSC曲線〕中，滿足 $q_1/q_{\text{total}} \geq 0.5$ 〔但， q_1 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ （融點 -10 ） $^\circ\text{C}$ 範圍的吸熱量， q_{total} 為DSC曲線之 $50^\circ\text{C} \sim$ 融解終了溫度的全吸收熱量，單位均為 J/g 。〕，且，譜峰之頂點在於比 115°C 還高溫側之吸熱譜峰的譜峰高度 $1/2$ 之溫度幅寬為 5°C 以上。
2. 如申請專利範圍第1項之無交聯聚乙烯發泡粒子，基材樹脂即無交聯聚乙烯為無交聯直鏈低密度聚乙烯。
3. 如申請專利範圍第1項之無交聯聚乙烯發泡粒子，基材樹脂即無交聯聚乙烯為密度差在 $0.005\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、融點之差在 $5\sim 15^\circ\text{C}$ 的無交聯直鏈低密度聚乙烯二種以上之混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之無交聯聚乙烯發泡粒子，基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

材樹脂即無交聯聚乙烯為無交聯直鏈低密度聚乙烯、
與、具有比該無交聯直鏈低密度聚乙烯還大 0.02g/cm^3
以上之密度及高 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 融點之無交聯高密度聚乙烯
的混合物。

- 5.如申請專利範圍第1項之無交聯聚乙烯發泡粒子，其
係使用無機氣體系發泡劑作為發泡劑，於樹脂粒子（
融點 -10°C ）～（融點 $+5^\circ\text{C}$ ）的發泡溫度下，從容器內
放出樹脂粒子發泡所得之發泡粒子。
- 6.如申請專利範圍第1項之無交聯聚乙烯發泡粒子，其
係使用無機氣體系發泡劑與揮發性發泡劑之混合物作
為發泡劑，樹脂粒子之（融點 -15°C ）～（融點 $+10^\circ\text{C}$ ）
的發泡溫度下，從容器內放出樹脂粒子發泡所得之
發泡粒子。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線