



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699276 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780014835.4

(22)申请日 2017.09.29

(30)优先权数据

2016-194858 2016.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/035566 2017.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/062514 JA 2018.04.05

(71)申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 永井健人 永井麻美 矢原和幸

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 马妮楠 段承恩

(51)Int.Cl.

*G08J 9/10*(2006.01)

*B32B 27/16*(2006.01)

*B32B 27/32*(2006.01)

*G09J 7/26*(2018.01)

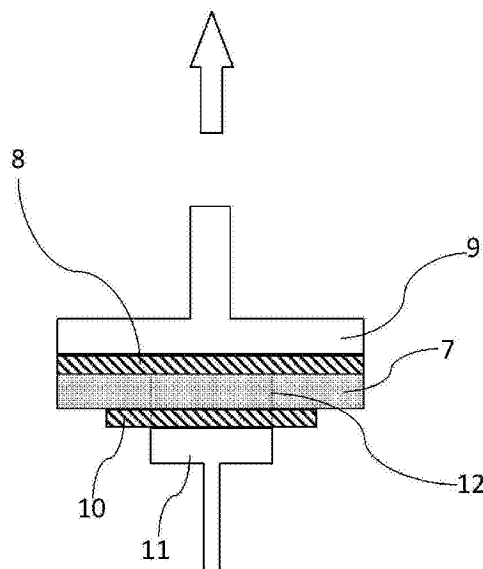
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

聚烯烃系发泡片材、其制造方法及粘合带

(57)摘要

本发明的聚烯烃系发泡片材是使包含聚烯烃树脂、并且发生了交联的发泡性组合物发泡而形成的,前述发泡性组合物中的交联点间平均分子量为15000~30000。通过本发明,即使在将片材减薄的情况下,也能提供具有高柔软性、耐久性的发泡片材。



1. 一种聚烯烃系发泡片材,其是使包含聚烯烃树脂、并且发生了交联的发泡性组合物发泡而形成的,所述发泡性组合物中的交联点间平均分子量为15000~30000。
2. 如权利要求1所述的聚烯烃系发泡片材,所述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂。
3. 如权利要求2所述的聚烯烃系发泡片材,所述聚烯烃树脂是用茂金属化合物的聚合催化剂聚合而得的直链状低密度聚乙烯。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,交联度为20~70质量%。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,耐冲击性评价结果在25~50cm的范围内,并且25%压缩强度为10~2,000kPa。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,厚度为0.02~0.8mm。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,发泡倍率为1.2~8cm<sup>3</sup>/g。
8. 如权利要求1~7中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,其是使还包含热分解型发泡剂的发泡性组合物发泡而形成的。
9. 权利要求1~8中任一项所述的聚烯烃系发泡片材的制造方法,其中,将包含聚烯烃树脂和热分解型发泡剂、并且发生了交联的发泡性组合物加热,而使所述热分解型发泡剂发泡。
10. 一种粘合带,其具备权利要求1~8中任一项所述的聚烯烃系发泡片材、和在所述聚烯烃系发泡片材的至少一面上设置的粘合剂层。

## 聚烯烃系发泡片材、其制造方法及粘合带

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚烯烃系发泡片材、其制造方法及具有聚烯烃系发泡片材的粘合带。

### 背景技术

[0002] 在移动电话、照相机、游戏机、电子记事本、个人电脑等电子设备中,使用了由发泡片材形成的密封材料或冲击吸收材料、以及以发泡片材为基材的粘合带等。例如,对于在上述的电子设备中使用的显示装置而言,通常,具有在LCD等显示面板上设置了保护面板的结构,为了将该保护面板与显示面板外侧的框架部分贴合,使用以发泡片材为基材的粘合带。

[0003] 以往,作为可在电子设备内部使用的发泡片材,已知使包含热分解型发泡剂的发泡性聚烯烃系树脂片材发泡并交联而得到的交联聚烯烃系树脂发泡片材(例如,参见专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2005/007731号

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 另外,现如今,电子设备的小型化进展,另一方面,各种部件的高功能化也进展,电气设备内部的空间的限制逐渐变大。例如,对于显示面板外侧的框架部分而言,由于电子设备的小型化、和显示装置的大型化,导致空间逐渐变窄。因此,对于发泡片材而言,不仅针对较厚的发泡片材要求具有高柔软性、耐久性,而且在将其减薄了的情况下,也要求具有高柔软性、耐久性。

[0009] 本发明是鉴于上述情况而作出的,课题在于提供一种即使在将片材减薄了那样的情况下,也具有高柔软性、耐久性的发泡片材。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明提供下述的[1]~[10]。

[0012] [1]一种聚烯烃系发泡片材,其是使包含聚烯烃树脂、并且发生了交联的发泡性组合物发泡而形成的,前述发泡性组合物中的交联点间平均分子量为15000~30000。

[0013] [2]根据上述[1]所述的聚烯烃系发泡片材,其中,前述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂。

[0014] [3]根据上述[2]所述的聚烯烃系发泡片材,其中,前述聚烯烃树脂是用茂金属化合物的聚合催化剂聚合而得的直链状低密度聚乙烯。

[0015] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,交联度为20~70质量%。

[0016] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,耐冲击性评价结果在25~50cm的范围内,并且25%压缩强度为10~2,000kPa。

[0017] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,厚度为0.02~0.8mm。

[0018] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,发泡倍率为1.2~8cm<sup>3</sup>/g。

[0019] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材,其是使还包含热分解型发泡剂的发泡性组合物发泡而形成的。

[0020] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材的制造方法,其中,将包含聚烯烃树脂和热分解型发泡剂、并且发生了交联的发泡性组合物进行加热,而使前述热分解型发泡剂发泡。

[0021] [10]一种粘合带,其具备上述[1]~[8]中任一项所述的聚烯烃系发泡片材、和在前述聚烯烃系发泡片材的至少一面上设置的粘合剂层。

[0022] 发明的效果

[0023] 通过本发明,能够提供即使在将片材减薄了那样的情况下,也具有高柔软性、耐久性的发泡片材。

### 附图说明

[0024] 图1为耐冲击性试验装置的示意图。

[0025] 图2为层间强度测定方法的说明图。

### 具体实施方式

[0026] 以下,利用实施方式详细地说明本发明。

[0027] [聚烯烃系发泡片材]

[0028] 本发明涉及的聚烯烃系发泡片材(以下,也简称为“发泡片材”)是使包含聚烯烃树脂、并且发生了交联的发泡性组合物发泡而形成的,发生了交联的发泡性组合物中的交联点间平均分子量为15000~30000。

[0029] 本发明中,交联点间平均分子量小于15000或大于30000时,耐冲击性、层间强度等下降,耐久性变得不充分。另外,压缩强度达不到所期望的范围,难以得到具有合适的柔软性的发泡片材。

[0030] 另外,从使耐久性、柔软性优异的观点考虑,交联点间平均分子量优选为20000~29000,更优选为23000~29000。

[0031] (聚烯烃树脂)

[0032] 关于可在发泡片材中使用的聚烯烃树脂,可举出聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等,这些中,优选聚乙烯树脂。

[0033] 作为聚乙烯树脂,可举出用齐格勒-纳塔化合物、茂金属化合物、氧化铬化合物等聚合催化剂聚合而得到的聚乙烯树脂,可优选使用茂金属化合物的聚合催化剂聚合而得到的聚乙烯树脂。

[0034] 另外,作为聚乙烯树脂,优选直链状低密度聚乙烯。通过使用直链状低密度聚乙烯,从而能使得到的发泡片材获得高柔软性,并且使发泡片材的薄片化成为可能。该直链状低密度聚乙烯更优选为使用茂金属化合物等聚合催化剂得到的直链状低密度聚乙烯。另外,直链状低密度聚乙烯更优选为通过将乙烯(例如,相对于全部单体量,为75质量%以上,优选为90质量%以上)与根据需要的少量的 $\alpha$ -烯烃共聚而得的直链状低密度聚乙烯。

[0035] 作为 $\alpha$ -烯烃,具体而言,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、及1-辛烯等。其中,优选碳原子数4~10的 $\alpha$ -烯烃。

[0036] 聚乙烯树脂、例如上述的直链状低密度聚乙烯的密度优选为 $0.870\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选为 $0.875\sim 0.907\text{g}/\text{cm}^3$ ,进一步优选为 $0.880\sim 0.905\text{g}/\text{cm}^3$ 。作为聚乙烯树脂,也可使用多种聚乙烯树脂,另外,也可添加上述的密度范围以外的聚乙烯树脂。

[0037] 本发明中,通过将用茂金属化合物的聚合催化剂聚合而得的聚乙烯树脂、尤其是直链状低密度聚乙烯以后述的交联度进行交联,从而容易将交联点间平均分子量调节至上述的范围。

[0038] (茂金属化合物)

[0039] 作为茂金属化合物,可举出具有用 $\pi$ 电子系的不饱和化合物夹持过渡金属的结构的双(环戊二烯基)金属络合物等化合物。更具体而言,可举出在钛、锆、镍、钪、钎、及铂等四价的过渡金属上,1个或2个以上的环戊二烯基环或其类似物作为配体(配位体)存在的化合物。

[0040] 对于茂金属化合物而言,活性点的性质均匀,各活性点具有相同的活性度。由于使用茂金属化合物合成的聚合物的分子量、分子量分布、组成、组成分布等的均匀性高,因此,将包含使用茂金属化合物合成的聚合物的片材交联的情况下,交联均匀地进行。被均匀地交联了的片材均匀地发泡,因而气泡直径的大小也容易变得均匀。另外,由于能均匀地拉伸,因此,能使发泡片材的厚度均匀。

[0041] 作为配体,可举出例如环戊二烯基环、茛基环等。这些环式化合物可以被烷基、取代烷基或烃-取代准金属(metalloid)基取代。作为烷基,可举出例如甲基、乙基、各种丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、2-乙基己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、各种鲸蜡基、苯基等。需要说明的是,所谓的“各种”,是指包括正、仲、叔、异在内的各种异构体。

[0042] 另外,也可使用使环式化合物聚合而得到的低聚物作为配体。

[0043] 此外,除了 $\pi$ 电子系的不饱和化合物以外,也可使用氯、溴等一价的阴离子配体或二价的阴离子螯合配体、烃、醇盐、芳基酰胺、芳醇盐(aryloxide)、酰胺、芳基酰胺、磷化物、芳基磷化物等。

[0044] 作为包含四价的过渡金属、配体的茂金属化合物,可举出例如环戊二烯基三(二甲基氨基)钛、甲基环戊二烯基三(二甲基氨基)钛、双(环戊二烯基)二氯化钛、二甲基甲硅烷基四甲基环戊二烯基-叔丁基氨基二氯化锆等。

[0045] 对于茂金属化合物而言,通过与特定的共催化剂(助催化剂)组合,从而在各种烯烃的聚合时,发挥作为催化剂的作用。作为具体的共催化剂,可举出甲基铝氧烷(MAO)、硼系化合物等。需要说明的是,相对于茂金属化合物而言的共催化剂的使用比例优选为 $10\sim 100$ 万摩尔倍,更优选为 $50\sim 5,000$ 摩尔倍。

[0046] 关于作为聚烯烃树脂使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,可举出例如含有50质量%以上乙烯的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0047] 另外,作为聚丙烯树脂,可举出例如聚丙烯、含有50质量%以上丙烯的丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等。可单独使用它们中的1种,也可并用2种以上。

[0048] 作为构成丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物的 $\alpha$ -烯烃,具体而言,可举出乙烯、1-丁烯、1-戊烯、

4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯等,这些中,优选碳原子数6~12的 $\alpha$ -烯烃。

[0049] 关于发泡片材中包含的聚烯烃树脂,使用上述的直链状低密度聚乙烯的情况下,可以单独使用上述的直链状低密度聚乙烯,也可与其他聚烯烃树脂并用,例如,可以与上述的其他的聚烯烃树脂并用。

[0050] 含有其他聚烯烃树脂的情况下,相对于直链状低密度聚乙烯与其他聚烯烃树脂的总量而言的其他聚烯烃树脂的比例优选为75质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下。另外,其他聚烯烃树脂优选为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0051] 另外,作为发泡性组合物中含有的树脂,可以单独使用聚烯烃树脂,但也可包含聚烯烃树脂以外的树脂,只要不损害本发明的效果即可。发泡片材中,聚烯烃树脂相对于树脂总量的比例优选为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。

[0052] 作为聚烯烃树脂以外的树脂,可举出苯乙烯系热塑性弹性体、EPDM等乙烯丙烯系热塑性弹性体等。

[0053] (交联度)

[0054] 发泡片材是发生了交联的片材,其交联度优选为20~70质量%。通过使交联度在这样的范围内,从而容易得到具有上述的范围内的交联点间平均分子量的发泡片材。另外,从这样的观点考虑,交联度更优选为30~65质量%,进一步优选为35~60质量%。

[0055] (发泡倍率)

[0056] 发泡片材的发泡倍率优选为 $1.2\sim 8\text{cm}^3/\text{g}$ 。本发明中,通过使上述交联点间平均分子量在上述的规定的范围内,从而能在宽范围的发泡倍率中,在确保柔软性的同时提高耐冲击性等耐久性。

[0057] 另外,对于发泡片材而言,通过在上述的范围内降低发泡倍率,从而使机械强度升高,容易进一步提高耐久性,并且,容易使发泡片材的气泡微细化,容易减小后述的平均气泡直径。从这样的观点考虑,发泡片材的发泡倍率更优选为 $1.3\sim 3\text{cm}^3/\text{g}$ ,进一步优选为 $1.5\sim 2.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。需要说明的是,本发明中,按照JIS K7222求出发泡片材的密度,将其倒数作为发泡倍率。

[0058] (独立气泡率)

[0059] 发泡片材优选气泡为独立气泡。所谓的气泡为独立气泡,是指:相对于全部气泡而言的独立气泡的比例(称为独立气泡率)成为70%以上。独立气泡率优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0060] 独立气泡率可按照ASTM D2856(1998)求出。在市售的测定器中,可举出干式自动密度计アキュピック1330等。

[0061] 更具体而言,独立气泡率可通过下述方法测定。从发泡片材切出边长为5cm的平面正方形、并且具有一定厚度的试验片。测定试验片的厚度,算出试验片的表观体积 $V_1$ ,并且测定试验片的重量 $W_1$ 。接下来,基于下式算出气泡所占的表观体积 $V_2$ 。需要说明的是,构成试验片的树脂的密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0062] 气泡所占的表观体积 $V_2 = V_1 - W_1$

[0063] 接下来,将试验片沉入23℃的蒸馏水中距水面100mm的深度,向试验片施加15kPa的压力3分钟。在水中释放压力,然后将试验片从水中取出,将附着于试验片的表面的水分除去,测定试验片的重量 $W_2$ ,基于下述式算出连续气泡率 $F_1$ 及独立气泡率 $F_2$ 。

[0064] 连续气泡率 $F_1(\%) = 100 \times (W_2 - W_1) / V_2$

[0065] 独立气泡率 $F_2(\%) = 100 - F_1$

[0066] (发泡片材的尺寸)

[0067] 发泡片材的厚度优选为0.02~0.8mm。本发明中,即使在这样的较宽的厚度范围内,通过如上所述地使交联点间平均分子量在规定的范围内,也能不仅确保发泡片材的柔软性,而且提高耐冲击性等耐久性。发泡片材的厚度优选为0.08~0.50mm,进一步优选为0.10~0.40mm。

[0068] 发泡片材没有特别限制,可以是加工成细线状的发泡片材,例如,可使发泡片材的宽度为10mm以下来使用。另外,例如可以是5mm以下,进而可以是1mm以下。若缩窄发泡片材的宽度,则能在小型化了的电子设备内部合适地使用。另外,对于本发明的发泡片材而言,即使缩窄宽度,也能良好地维持耐久性。发泡片材的宽度的下限值没有特别限制,例如可以是0.1mm以上,也可以是0.2mm以上。需要说明的是,发泡片材的平面形状没有特别限制,可以是细长矩形状、框状、L字状、U形状等,除了这些形状以外,可以是通常的四边形、圆形等其他任意形状。

[0069] (机械特性)

[0070] 发泡片材的25%压缩强度优选为10~2000kPa,更优选为4000~2000kPa,进一步优选为800~1500kPa。通过使25%压缩强度为2000kPa以下,从而使发泡片材具有冲击吸收性、密封性,可作为缓冲吸收材料及密封材料而合适地使用。另外,通过提高压缩强度,将会容易使机械强度变得良好。需要说明的是,25%压缩强度是按照JISK6767对发泡片材进行测定而得到的。

[0071] 另外,发泡片材的耐冲击性评价结果优选在25~50cm的范围内。若耐冲击性评价结果为25cm以上,则即使在缩窄了片材宽度的情况下,发泡片材的耐冲击性也变得充分。此外,发泡片材的层间强度优选为4.3MPa以上,进一步优选为4.8MPa以上。需要说明的是,耐冲击性评价及层间强度的值是按照后述的实施例的方法进行测定而得到的。

[0072] (平均气泡直径)

[0073] 发泡片材的气泡是MD及TD的平均气泡直径分别优选为120 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为100 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为80 $\mu\text{m}$ 以下、ZD的平均气泡直径为80 $\mu\text{m}$ 以下、优选为50 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为40 $\mu\text{m}$ 以下的所谓“微泡(microcell)”。本发明中,通过如上所述减小气泡直径,从而使每单位长度的气泡壁的数目变大。因此,对于发泡片材而言,例如,即使在缩窄了宽度的情况下,也会在该狭窄的宽度中存在大量的气泡壁,将会容易提高耐冲击性等。需要说明的是,本发明中,通过使交联点间平均分子量为上述的范围,并且使交联度、发泡倍率为上述的优选的范围,从而容易形成微泡。

[0074] 另外,从制造容易性的观点考虑,MD及TD的平均气泡直径分别优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为20 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为25 $\mu\text{m}$ 以上。另外,ZD的平均气泡直径优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上。

[0075] 另外,优选的是,气泡的MD的平均气泡直径相对于气泡的ZD的平均气泡直径之比(以下,也称为“MD/ZD”)为1~8,并且,TD的平均气泡直径相对于ZD的平均气泡直径之比(以下,也称为“TD/ZD”)为1~8。进而,更优选的是,MD/ZD为2~7,TD/ZD为2~7。

[0076] 平均气泡直径是指利用下述方法进行测定而得到的平均气泡直径。

[0077] 准备将发泡片材切割成50mm见方而得的物质作为测定用的发泡体样品。将其浸在液氮中1分钟,然后用剃刀沿MD方向、TD方向及ZD方向分别在厚度方向上切断。针对该截面,使用数码显微镜(株式会社キーエンス制“VHX-900”)拍摄200倍的放大照片,针对MD方向、TD方向及ZD方向的分别的长度为2mm的切断面中存在的全部气泡,测定气泡直径,反复进行5次该操作。而且,将全部的气泡的平均值作为MD方向、TD方向及ZD方向的平均气泡直径。

[0078] 需要说明的是,MD方向是指Machine direction(纵向),是与挤出方向等一致的方向,TD方向是指Transverse direction(横向),是与MD方向正交的方向,在片材状的发泡体(发泡片材)中,是与片材面平行的方向。另外,ZD方向是发泡体的厚度方向,是与MD方向及TD方向均垂直的方向。

[0079] (热分解型发泡剂)

[0080] 本发明的发泡片材优选通过使除了包含上述树脂以外、还包含热分解型发泡剂的发泡性组合物发泡而形成。

[0081] 作为热分解型发泡剂,可使用有机发泡剂、无机发泡剂。作为有机系发泡剂,可举出偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸金属盐(偶氮二甲酸钡等)、偶氮双异丁腈等偶氮化合物、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺等亚硝基化合物、亚胍基二甲酰胺、4,4'-氧基双(苯磺酰胍)、甲苯磺酰胍等胍衍生物、甲苯磺酰氨基脲等氨基脲化合物等。

[0082] 作为无机系发泡剂,可举出酸铵、碳酸钠、碳酸氢铵、碳酸氢钠、亚硝酸铵、硼氢化钠、无水柠檬酸一钠等。

[0083] 这些中,从得到微细的气泡的观点、及经济性、安全方面的观点考虑,优选偶氮化合物,特别优选偶氮二甲酰胺。这些热分解型发泡剂可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0084] 对于发泡性组合物中的热分解型发泡剂的配合量而言,相对于树脂100质量份,优选为1~10质量份,更优选为1~7质量份,进一步优选为1.5~3.5质量份。

[0085] 另外,发泡性组合物优选除了含有上述树脂和热分解型发泡剂以外,还含有气泡核调节剂。作为气泡核调节剂,可举出氧化锌、硬脂酸锌等锌化合物、柠檬酸、尿素等有机化合物等,这些中,更优选氧化锌。通过除了使用上述的发泡剂以外还使用气泡核调节剂,将会容易进一步减小气泡直径。对于气泡核调节剂的配合量而言,相对于树脂100质量份,优选为0.4~8质量份,更优选为0.5~5质量份,进一步优选为0.8~2.5质量份。

[0086] 对于发泡性组合物而言,根据需要,除了上述以外,还可含有抗氧化剂、热稳定剂、着色剂、阻燃剂、防静电剂、填充材料等通常在发泡体中使用的添加剂。

[0087] [发泡片材的制造方法]

[0088] 发泡片材的制造方法没有特别限制,例如可通过将包含聚烯烃树脂和热分解型发泡剂、并且发生了交联的发泡性组合物进行加热,从而使热分解型发泡剂发泡来制造。更具体而言,该制造方法包括以下的工序(1)~(4)。

[0089] 工序(1):将聚烯烃树脂和包含热分解型发泡剂在内的添加剂混合,成型成片材状的发泡性组合物(树脂片材)的工序

[0090] 工序(2):对片材状的发泡性组合物照射电离性放射线,而使发泡性组合物交联的工序

[0091] 工序(3):对发生了交联的发泡性组合物进行加热,而使热分解型发泡剂发泡而形成微细气泡的工序



[0092] 工序(4):在形成微细气泡后,沿MD方向或TD方向中的任意一方或双方的方向进行拉伸,将微细气泡拉伸,得到发泡片材的工序

[0093] 工序(1)中成型树脂片材的方法没有特别限制,例如,可通过以下方法成型树脂片材:将聚烯烃树脂及添加剂供给至挤出机中,进行熔融混炼,从挤出机将发泡性组合物挤出成片材状。

[0094] 作为工序(2)中将发泡性组合物交联的方法,利用对树脂片材照射电子束、 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线等电离性放射线的方法。对于上述电离放射线的照射量而言,进行调节以使得到的发泡片材的交联度成为上述的所期望的范围即可,优选为5~15Mrad,更优选为6~13Mrad。

[0095] 工序(3)中对发泡性组合物进行加热而使热分解型发泡剂发泡时的加热温度为热分解型发泡剂的发泡温度以上即可,优选为200~300℃,更优选为220~280℃。

[0096] 工序(4)中的发泡片材的拉伸可在使树脂片材发泡而得到发泡片材后进行,也可一边使树脂片材发泡一边进行。需要说明的是,在使树脂片材发泡而得到发泡片材后,对发泡片材进行拉伸的情况下,可以在不将发泡片材冷却的情况下,维持发泡时的熔融状态,然后对发泡片材进行拉伸,也可以在将发泡片材冷却后,再次对发泡片材进行加热而使其成为熔融或软化状态后,对发泡片材进行拉伸。

[0097] 工序(4)中,沿发泡片材的MD方向及TD方向中的一方或两方拉伸的拉伸倍率优选为1.1~5.0倍,更优选为1.5~4.0倍。

[0098] 若使拉伸倍率为上述下限值以上,则发泡片材的柔软性及拉伸强度将会容易变得良好。另一方面,若为上限值以下,则可防止发泡片材在拉伸中断裂、或发泡气体从发泡中的发泡片材中溢出而使发泡倍率显著下降,发泡片材的柔软性、拉伸强度变得良好,品质也容易变得均匀。

[0099] 另外,在拉伸时,将发泡片材加热至例如100~280℃、优选150~260℃即可。

[0100] 另外,优选在沿MD方向及TD方向中的一方或两方对发泡片材进行拉伸后,设置将发泡片材急速冷却的工序。由此,能抑制拉伸后的发泡片材的收缩、膨胀,将会容易使发泡片材的厚度变得均匀,并且,将会容易调节成所期望的气泡直径。进行急速冷却的方法没有特别限制,例如可利用使发泡片材与流通有冷却水的金属辊接触的方法等进行。

[0101] 但是,本制造方法不受上文所述的限制,也可利用上述以外的方法得到发泡片材。例如,可以代替照射电离性放射线,利用预先在发泡性组合物中配合有机过氧化物,对发泡性组合物进行加热而使有机过氧化物分解的方法等进行交联。另外,可将工序(4)即发泡片材的拉伸省略。

[0102] 发泡片材的用途没有特别限制,例如优选在电子设备内部使用。对于本发明的发泡片材而言,即使将其减薄,也具有高耐久性,因此,尤其是,可在配置发泡片材的空间小的各种便携电子设备内部合适地使用。作为便携电子设备,可举出移动电话、照相机、游戏机、电子记事本、个人电脑等。发泡片材可在电子设备内部作为冲击吸收材料、密封材料使用。另外,也可用于以发泡片材为基材的粘合带。

[0103] 粘合带例如是具有发泡片材和设置于发泡片材的至少一面的粘合剂层的粘合带,优选在两面设置有粘合剂层的双面粘合带。

[0104] 构成粘合带的粘合剂层的厚度优选为5~200 $\mu$ m。粘合剂层的厚度更优选为7~150

$\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。粘合剂层的厚度为 $5\sim 200\mu\text{m}$ 的范围时,能使使用粘合带进行固定的结构体的厚度变薄。

[0105] 作为粘合剂层中使用的粘合剂,没有特别限制,可使用例如丙烯酸系粘合剂、氨基甲酸酯系粘合剂、橡胶系粘合剂等。

[0106] 另外,可以在粘合剂层上进一步贴合脱模纸等剥离片材。

[0107] 在发泡片材的至少一面上形成粘合剂层的方法没有特别限制。例如,可举出:使用涂布器等涂布机,在发泡片材的至少一面上涂布粘合剂的方法;使用喷雾器向发泡片材的至少一面喷粘合剂而进行涂布的方法;使用刷毛在发泡片材的至少一面上涂布粘合剂的方法;将在剥离片材上形成的粘合剂层转印至发泡片材的至少一面的方法;等等。

[0108] 实施例

[0109] 通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限制。

[0110] [测定方法]

[0111] 各物性的测定方法及评价方法如下所述。

[0112] <交联点间平均分子量>

[0113] 对于交联点间平均分子量而言,针对发生了交联的发泡性组合物,测定剪切弹性模量 $G'$ ,根据基于经典橡胶弹性理论的下式,求出交联点间平均分子量。

[0114]  $M_c = 2 \times (1 + \mu) \times \rho \times RT / E'$

[0115] (其中, $M_c$ :交联点间平均分子量( $\text{g/mol}$ ), $\mu$ :泊松比(设为0.5), $\rho$ :发泡性组合物的密度( $\text{g/m}^3$ ), $R$ :气体常数 $8.314\text{J/Kmol}$ , $T$ :测定储能模量时的温度(K), $E'$ :储能模量(Pa)。另外,将 $E' = 3G'$ 代入)。

[0116] (剪切弹性模量 $G'$ )

[0117] 对于剪切弹性模量 $G'$ 而言,使用アイティ一計測機器株式会社制动态粘弹性测定装置DVA-200,一边以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度在 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行升温,一边在角频率为 $1\text{Hz}$ 、应变量为 $1\%$ 的条件下进行测定。

[0118] 另外,利用エムアンドケー株式会社制高精度模式(mode1)比重计SD-200L,来测定发泡性组合物的密度( $\text{g/m}^3$ )。

[0119] <平均气泡直径>

[0120] 按照上述的方法进行测定。

[0121] <表观密度及发泡倍率>

[0122] 针对发泡片材,按照JIS K7222测定表观密度,将其倒数作为发泡倍率。

[0123] <交联度>

[0124] 从发泡片材取约 $100\text{mg}$ 的试验片,精密称量试验片的重量 $A(\text{mg})$ 。接下来,将该试验片浸渍于 $120^\circ\text{C}$ 的二甲苯 $30\text{cm}^3$ 中,放置24小时,然后,用200目的金属丝网进行过滤,采集金属丝网上的不溶成分,进行真空干燥,精密称量不溶成分的重量 $B(\text{mg})$ 。由得到的值,利用下式算出交联度(质量%)。

[0125] 交联度(质量%) =  $100 \times (B/A)$

[0126] <独立气泡率>

[0127] 按照上述的方法进行测定。

[0128] <耐冲击性>

[0129] (耐冲击性评价样品的制备)

[0130] 在实施例、比较例中得到的发泡片材的两面上,层叠利用下述方法得到的粘合剂层,利用下述方法制作以发泡片材为基材的双面粘合带。

[0131] (双面粘合带的制作方法)

[0132] 向具有温度计、搅拌机、冷凝管的反应器中,添加丙烯酸丁酯75质量份、丙烯酸2-乙基己酯22质量份、丙烯酸3质量份、丙烯酸2-羟基乙酯0.2质量份、及乙酸乙酯80质量份,进行氮气置换,然后对反应器进行加热,开始回流。接下来,向上述反应器内,添加作为聚合引发剂的偶氮双异丁腈0.1质量份。回流5小时,得到丙烯酸系共聚物(z)的溶液。针对得到的丙烯酸系共聚物(z),使用Water社制“2690Separations Model”作为柱,利用GPC法测定重均分子量,结果为60万。

[0133] 相对于得到的丙烯酸系共聚物(z)的溶液中包含的丙烯酸系共聚物(z)的固态成分100质量份,添加软化点为135℃的聚合松香酯15质量份、乙酸乙酯(不二化学药品株式会社制)125质量份、异氰酸酯系交联剂(東ソー株式会社制,コロネートL45)2质量份,进行搅拌,由此得到粘合剂(Z)。需要说明的是,丙烯酸系粘合剂的交联度为33质量%。

[0134] 准备厚度为150μm的脱模纸,在该脱模纸的脱模处理面上涂布粘合剂(Z),于100℃进行5分钟干燥,由此,形成厚度为50μm的丙烯酸系粘合剂层。将该丙烯酸系粘合剂层与由发泡片材形成的基材的表面贴合。接下来,利用相同方法,在基材的相反的表面上也贴合与上述相同的丙烯酸系粘合剂层。由此,得到用厚度为150μm的脱模纸被覆的双面粘合带。

[0135] (耐冲击性试验装置的制作)

[0136] 图1中示出耐冲击性试验装置的示意图。

[0137] 耐冲击性试验装置利用以下的步骤制作。

[0138] 首先,以外径成为宽度15.0mm、长度15.0mm、内径成为宽度13.6mm、长度13.6mm的方式冲裁上文中得到的双面粘合带,制作各框边的宽度为0.7mm的四边形框状的试验片1。

[0139] 接下来,如图1(a)所示那样,准备在中央设置有方形的孔2的镁制被粘接板3,在镁制被粘接板3的上表面,遍及该孔2的外周侧一周地贴合剥离了脱模纸的试验片1。

[0140] 接下来,将被覆前述的孔2的尺寸的玻璃制被粘接板4叠合贴合于试验片1上,被覆前述的孔2,组装了耐冲击性试验装置。

[0141] 然后,将耐冲击性试验装置上下翻转,在使镁制被粘接板3成为上面的状态下,从镁制被粘接板3侧施加5kgf的压力5秒,将位于上下的镁制被粘接板3与试验片压接,在常温下放置36小时。

[0142] (耐冲击性的判定)

[0143] 如图1(b)所示那样,将制作的耐冲击性试验装置固定于支撑台5,以通过孔2的方式,使通过在镁制被粘接板3上形成的孔2的大小的50g重的铁球6落下。缓缓加高落下铁球的高度,测量通过基于铁球的落下而施加的冲击而使试验片与被粘接板剥离时的落下铁球的高度,对耐冲击性进行评价。将高度大于50cm的情况评价为“S”,将高度为25cm以上50cm以下的情况评价为“A”,将高度小于25cm的情况评价为“B”。

[0144] <层间强度>

[0145] (层间强度测定用样品的制作)

[0146] 如图2所示那样,在发泡片材7的25mm见方范围内涂布底漆(セメダイン株式会社

制“PPX底漆”),然后,在涂布部分的中央滴落直径为5mm左右的粘接剂8(セメダイン株式会社制“PPX”)。然后立即在滴落粘接剂的部分放置25mm见方的铝制的夹具9,利用粘接剂8将发泡片材7与夹具9压接。然后,按照夹具9的大小,切割发泡片材。在切割出的发泡片材7的未粘接夹具9的面上涂布底漆,在涂布部分的中央滴落直径为5mm左右的粘接剂10。然后立即在滴落粘接剂的部分放置10mm见方的铝制的夹具11,利用粘接剂10将发泡片材7与夹具11压接。拭去在夹具11的周边露出的粘接剂,然后按照夹具11的大小,在发泡片材上形成切痕12。通过将其在室温下放置30分钟,来养护粘接剂,制成层间强度测定用样品。

[0147] (层间强度的判定)

[0148] 接下来,以发泡片材7的片材面与提拉方向垂直的方式,将层间强度测定用样品安装于设置了1kN的测力传感器的试验机(株式会社エー・アンド・デイ制“テンシロン万能材料试验机”)。以100mm/分钟的速度垂直向上提拉夹具9,仅将发泡片材的1cm见方的范围层间剥离。测定此时的最大负荷,作为第1次的测定结果。反复进行3次同样的操作,将其平均值作为层间强度。将层间强度为4.8MPa以上的情况评价为层间强度优异,记为“A”。另外,将层间强度为4.3MPa以上且低于4.8MPa的情况评价为层间强度良好,记为“B”。另外,将层间强度低于4.3MPa的情况评价为层间强度不充分,记为“C”。

[0149] <25%压缩强度>

[0150] 针对发泡片材,按照JIS K6767测定25%压缩强度。

[0151] [实施例1]

[0152] 将利用茂金属化合物的聚合催化剂得到的直链状低密度聚乙烯100质量份、作为热分解型发泡剂的偶氮二甲酰胺2.1质量份、作为气泡核调节剂的氧化锌1.0质量份、和抗氧化剂0.5质量份供给至挤出机,于130℃进行熔融混炼,挤出成厚度为290μm的长条状的树脂片材。

[0153] 需要说明的是,作为上述直链状低密度聚乙烯,使用了ダウケミカル社制的商品名“アフィニティーPL1850”(密度:0.902g/cm<sup>3</sup>)。另外,作为上述氧化锌,使用了堺化学工业株式会社制的商品名“OW-212F”。

[0154] 接下来,向上述长条状的树脂片材的两面照射加速电压为500kV的电子束7.4Mrad,将树脂片材交联,然后,将已交联的树脂片材连续地送入利用热风及红外线加热器保持为250℃的发泡炉内而进行加热,使其发泡,得到厚度为300μm的发泡片材。

[0155] 接下来,将得到的发泡片材从发泡炉连续地送出,然后,在将该发泡片材的两面的温度维持为200~250℃的状态下如下所述地对该发泡片材进行拉伸。沿发泡片材的TD方向,以2.0倍的拉伸倍率对发泡片材进行拉伸,并且,以比树脂片材向发泡炉中送入的速度(供给速度)更快的卷绕速度卷绕发泡片材,由此,沿MD方向对发泡片材进行拉伸,使其与流通有冷却水的金属辊的周面接触。按照上述方式,沿TD方向及MD方向对发泡片材的气泡进行拉伸而使其变形,得到发泡片材。需要说明的是,考虑因树脂片材自身的发泡而导致的沿MD方向的膨胀量,而对上述发泡片材的卷绕速度进行了调节。按照上述评价方法对得到的发泡片材进行评价,将其结果示于表1。

[0156] [实施例2]

[0157] 代替实施例1的树脂,使树脂的组成为直链状低密度聚乙烯(ダウケミカル社制,商品名“アフィニティーPL1850”,密度:0.902g/cm<sup>3</sup>)30质量份、及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(東

ソー株式会社制,商品名“ウルトラセン636”)70质量份。另外,使发泡性组合物中的偶氮二甲酰胺的配合量为1.9质量份。除了上述以外,与实施例1同样地实施。将得到的发泡片材的评价结果示于表1。

[0158] [实施例3]

[0159] 使发泡性组合物中的偶氮二甲酰胺的配合量为2.5质量份,并且,使电子束照射量为9.0Mrad,使交联度为57.0质量%,除了上述方面以外,与实施例1同样地实施。将得到的发泡片材的评价结果示于表1。

[0160] [比较例1]

[0161] 使发泡性组合物中的偶氮二甲酰胺的配合量为1.6质量份,并且,使电子束照射量为4.7Mrad,使交联度为16.2质量%,除了上述方面以外,与实施例1同样地实施。将得到的发泡片材的评价结果示于表1。

[0162] [比较例2]

[0163] 代替实施例1的树脂,使树脂的组成为直链状低密度聚乙烯(ダウケミカル社制,商品名“アフィニティーPL1850”,密度:0.902g/cm<sup>3</sup>)30质量份、及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(東ソー株式会社制,商品名“ウルトラセン636”)70质量份。另外,使发泡性组合物中的偶氮二甲酰胺的配合量为1.5质量份,并且,使电子束的照射量为4.7Mrad,使交联度为19.2质量%。除了上述以外,与实施例1同样地实施。将得到的发泡片材的评价结果示于表1。

[0164] [比较例3]

[0165] 向比较例1中得到的发泡片材的两面照射加速电压为500kV的电子束7.4Mrad,将发泡片材交联,使交联度为71.0质量%。将得到的发泡片材的评价结果示于表1。

[0166] [表1]

[0167] 表1

[0168]

			实施例			比较例			
	项目	单位	1	2	3	1	2	3	
组成	树脂	LLDPE	重量份	100	30	100	100	30	100
		EVA		-	70	-	-	70	-
	添加剂	发泡剂		2.1	1.9	2.5	1.6	1.5	1.6
		气泡核调节剂		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		抗氧化剂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
发泡片材性状	厚度	mm	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	
	发泡倍率	cm <sup>3</sup> /g	1.8	1.8	1.7	2.0	1.8	2.0	
	表观密度	g/cm <sup>3</sup>	0.56	0.56	0.59	0.50	0.56	0.50	
	交联度	质量%	41.4	45.7	57.0	16.2	19.2	71.0	
	独立气泡率	%	95	95	95	95	95	95	
	交联点间平均分子量	g/mol	27808	25120	16192	32881	32041	14277	
气泡	平均气泡直径	MD	μm	60	61	49	122	131	122
		TD		83	79	61	165	208	165
		ZD		18	20	17	36	32	36
评价结果	层间强度		A	A	A	C	C	C	
	耐冲击性		A	B	A	B	B	B	
	25%压缩强度	kPa	1009	1050	1300	705	970	1800	

[0169] 如上所示,对于实施例1及3而言,25%压缩强度、层间强度、及耐冲击性均良好,可以理解通过使交联点间平均分子量为规定的范围,从而能在良好地维持柔软性的同时,使耐久性良好。另外,对于实施例2而言,与实施例1及3相比,耐冲击性差,但层间强度良好,柔软性及耐久性良好。与此相对,对于比较例1及2而言,交联点间平均分子量大,因此,难以充分地提高耐久性。对于比较例3而言,交联点间平均分子量小,难以充分地提高耐久性。

[0170] 附图标记说明

[0171] 1 试验片

[0172] 2 孔

[0173] 3 镁制被粘接板

[0174] 4 玻璃制被粘接板

[0175] 5 支撑台

[0176] 6 铁球

[0177] 7 发泡片材

[0178] 8 粘接剂

[0179] 9 夹具

[0180] 10 粘接剂

[0181] 11 夹具

[0182] 12 切痕。

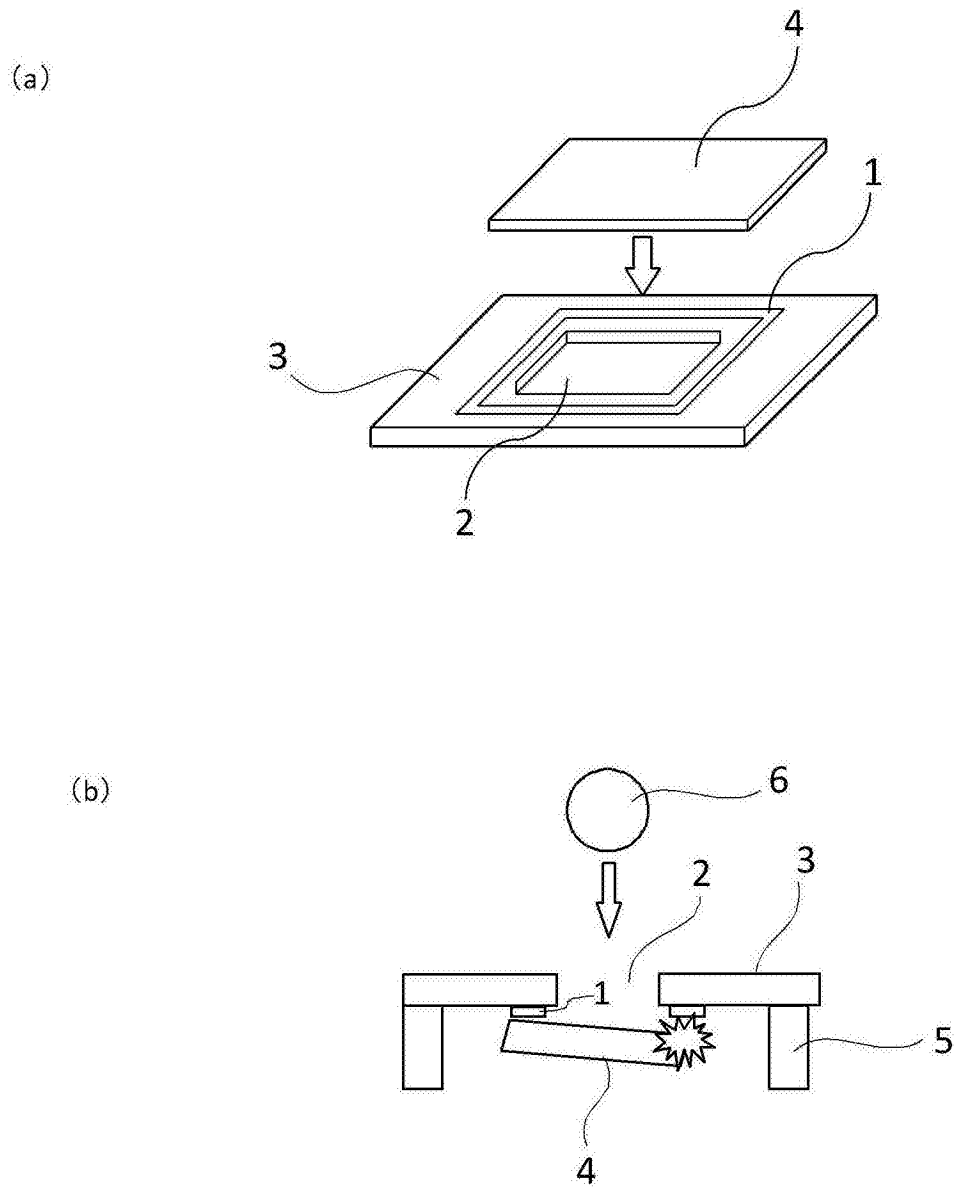


图1

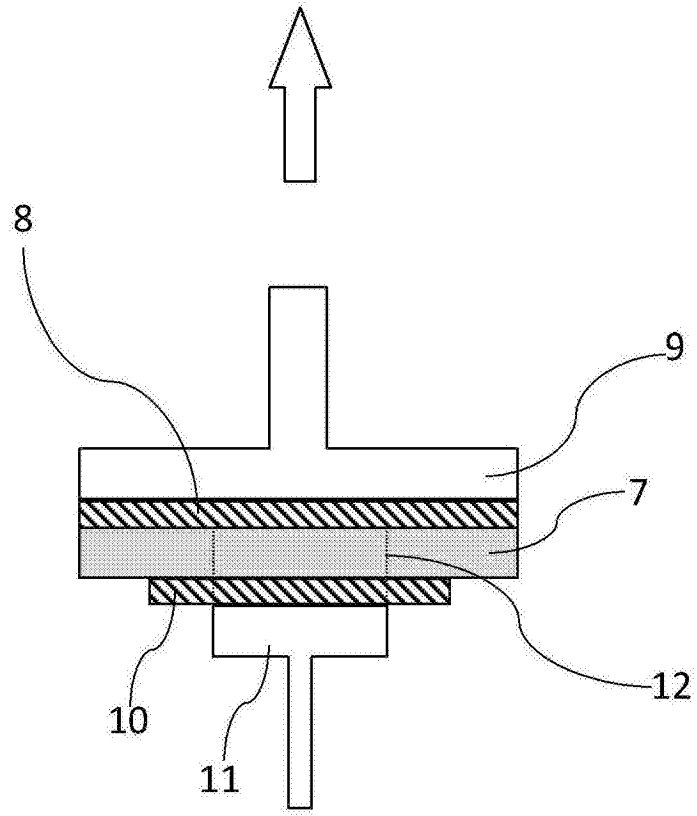


图2