



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115427487 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202180012755.1

(22) 申请日 2021.01.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115427487 A

(43) 申请公布日 2022.12.02

(30) 优先权数据  
2020-017127 2020.02.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/001991 2021.01.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/157369 JA 2021.08.12

(73) 专利权人 株式会社JSP  
地址 日本东京都

(72) 发明人 岛田智仁 太田肇

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 陈巍 梅黎

(51) Int.Cl.  
C08J 9/16 (2006.01)  
B29K 23/00 (2006.01)  
B29C 44/00 (2006.01)  
B29C 44/44 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 105269745 A, 2016.01.27  
JP 2015137061 A, 2015.07.30  
WO 2012081490 A1, 2012.06.21  
WO 2016111017 A1, 2016.07.14  
WO 2017010494 A1, 2017.01.19  
US 2012100376 A1, 2012.04.26

审查员 郝妮妮

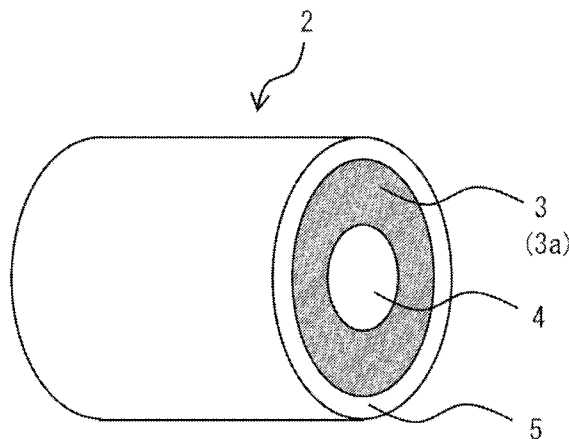
权利要求书1页 说明书28页 附图5页

## (54) 发明名称

聚丙烯系树脂发泡珠粒和聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品

## (57) 摘要

发泡珠粒,其具有通孔并且包括发泡芯层和覆盖层,所述发泡芯层在其中限定通孔并且其由树脂组合物构成,所述树脂组合物包含两种类型的具有不同熔点的聚丙烯系树脂,所述覆盖层覆盖发泡芯层并且由聚烯烃系树脂构成。发泡珠粒提供了DSC曲线,其中树脂组合物固有的吸热峰和在其较高温度侧的另一个吸热峰以特定的熔化热比例出现。



1. 具有通孔的聚丙烯系树脂发泡珠粒, 所述发泡珠粒包括发泡芯层和覆盖层, 所述发泡芯层在其中限定通孔并且包括聚丙烯系树脂组合物, 所述覆盖层覆盖发泡芯层并且包括聚烯烃系树脂,

其中所述聚丙烯系树脂组合物包括70至97wt%的具有高于140°C并且不高于150°C的熔点的聚丙烯系树脂PP1, 和3至30wt%的具有不低于145°C并且不高于160°C的熔点的聚丙烯系树脂PP2, 条件是树脂PP1和树脂PP2的总量是100wt%,

其中聚丙烯系树脂PP2的熔点和聚丙烯系树脂PP1的熔点之差[(PP2的熔点) - (PP1的熔点)]不小于5°C并且小于15°C,

所述发泡珠粒具有这样的晶体结构, 使得当通过其中将所述发泡珠粒以10°C/min的加热速率从30°C加热到200°C的热流式差示扫描量热法测量时, 提供第一次DSC曲线,

其中所述第一次DSC曲线具有聚丙烯系树脂组合物固有的主要吸热峰和位于主要吸热峰的较高温侧的高温侧吸热峰,

其中所述高温侧吸热峰具有12至20J/g的熔化热, 和

其中所述主要吸热峰的熔化热与所述高温侧吸热峰的熔化热的比值为3.5或更大,

其中聚丙烯系树脂PP1和聚丙烯系树脂PP2各自是使用齐格勒-纳塔催化剂通过聚合获得的聚丙烯系树脂。

2. 根据权利要求1的聚丙烯系树脂发泡珠粒, 其中聚丙烯系树脂PP1的熔点高于140°C并且不高于145°C, 和聚丙烯系树脂PP2的熔点不低于150°C并且不高于155°C。

3. 根据权利要求1或2的聚丙烯系树脂发泡珠粒, 其中聚丙烯系树脂PP2具有在230°C和2.16kg的载荷的2至18g/10min的熔体流动速率(MFR)。

4. 根据权利要求1或2的聚丙烯系树脂发泡珠粒, 其具有15至50kg/cm<sup>3</sup>的堆积密度。

5. 根据权利要求1或2的聚丙烯系树脂发泡珠粒, 其具有平均外径D[mm], 通孔的平均孔径d[mm]和定义为(D-d)/2的平均壁厚t[mm],

其中t是0.8至2mm并且t/d是0.4至1。

6. 聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品, 其包括多个根据权利要求1至5中任一项的发泡珠粒, 所述发泡珠粒彼此熔融结合, 所述发泡珠粒模制品形成有相互连通的孔隙并且具有20%或更大的孔隙率。

## 聚丙烯系树脂发泡珠粒和聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有通孔的聚丙烯系树脂发泡珠粒和具有相互连通的孔隙的并且通过在模具中模制发泡珠粒获得的聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品。

### 背景技术

[0002] 因为具有相互连通的孔隙的聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品(以下有时简称为“具有孔隙的发泡珠粒模制品”或“发泡珠粒模制品”)具有优异的透水性、透气性和吸音性能,并且还具有优异的缓冲性能,它被用于排水材料、建筑物的墙壁材料、机动车内部材料等。此外,近年来,由于其对聚氨酯泡沫的优异的粘附性能,具有孔隙的发泡珠粒模制品已被用作机动车的座椅构件。这样的用作机动车的座椅构件的发泡模制品可以是例如专利文献1中公开的发泡模制品。

[0003] 近年来,已要求具有孔隙的发泡珠粒模制品具有更高的刚性,同时保持其孔隙率。作为获得具有优异刚性的发泡珠粒模制品的方法,可以想到使用具有高熔点的聚丙烯系树脂。然而,具有高熔点的聚丙烯系树脂发泡珠粒的模内模制需要使用高蒸气压。因此,引起难以以低压蒸气压进行模内模制的问题。

[0004] 为解决这样的问题,专利文献2公开了具有柱状形状的且处于发泡状态的芯层和覆盖发泡芯层的覆盖层的丙烯系树脂发泡珠粒。芯层由其中以特定比例混合具有低熔点的丙烯系树脂和具有高熔点的丙烯系树脂的树脂构成,而覆盖层由具有比芯层熔点低的熔点的烯烃系树脂构成。通过这种构成,发泡珠粒被描述为能够在低压模内模制刚性优异的具有孔隙的发泡珠粒模制品。

[0005] 现有技术文件

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1 特开平JP2019-30597

[0008] 专利文献2 美国专利No. 10,487,188。

### 发明内容

[0009] 本发明待解决的问题

[0010] 然而,专利文献2中公开的发泡珠粒涉及允许模内模制具有高孔隙率发泡珠粒模制品的蒸气压范围的限制。更具体地说,对于专利文献2中描述的发泡珠粒,当模内模制中使用的蒸气压高时,所获得的发泡珠粒模制品的孔隙率可能降低。

[0011] 鉴于上述问题,本发明的目标问题是提供具有通孔的聚丙烯系树脂发泡珠粒,其能够模制具有孔隙且刚性优异的发泡珠粒模制品,其允许使用低蒸气压的模内模制,即使使用如此高的以致于向来会导致孔隙率降低的蒸气压也能够模内模制具有高孔隙率发泡珠粒模制品,并且允许用较宽的压力范围模内模制。作为其目的,本发明还提供一种聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品,其通过发泡珠粒的模内模制获得并且具有优异刚性和高孔隙率。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 根据本发明,提供了具有通孔的发泡珠粒和具有相互连通的孔隙的发泡珠粒模制品,如下。

[0014] [1] 具有通孔的发泡珠粒,所述发泡珠粒包括发泡芯层,和覆盖层,所述发泡芯层在其中限定通孔并且包括聚丙烯系树脂组合物,所述覆盖层覆盖发泡芯层并且包括聚烯烃系树脂,

[0015] 其中所述聚丙烯系树脂组合物包括70至97wt%的具有高于140°C并且不高于150°C的熔点的聚丙烯系树脂PP1,和3至30wt%的具有不低于145°C并且不高于160°C的熔点的聚丙烯系树脂PP2,条件是树脂PP1和树脂PP2的总量是100wt%,

[0016] 其中聚丙烯系树脂PP2的熔点和聚丙烯系树脂PP1的熔点之差[(PP2的熔点)-(PP1的熔点)]不小于5°C并且小于15°C,

[0017] 所述发泡珠粒具有这样的晶体结构,使得当通过其中将所述发泡珠粒以10°C/min的加热速率从30°C加热到200°C的热流式差示扫描量热法测量时,提供第一次DSC曲线,

[0018] 其中所述第一次DSC曲线具有聚丙烯系树脂组合物固有的主要吸热峰和位于主要吸热峰的较高温侧的高温侧吸热峰,其中所述高温侧吸热峰具有12至20J/g的熔化热,和

[0019] 其中所述主要吸热峰的熔化热与所述高温侧吸热峰的熔化热的比值是3.5或更大。

[0020] [2] 根据以上[1]的聚丙烯系树脂发泡珠粒,其中聚丙烯系树脂PP1的熔点高于140°C并且不高于145°C,和聚丙烯系树脂PP2的熔点不低于150°C并且不高于155°C。

[0021] [3] 根据以上[1]或[2]的聚丙烯系树脂发泡珠粒,其中聚丙烯系树脂PP2在230°C和2.16kg的载荷下具有2至18g/10min的熔体流动速率(MFR)。

[0022] [4] 根据以上[1]-[3]中任一项的聚丙烯系树脂发泡珠粒,其中聚丙烯系树脂PP1和聚丙烯系树脂PP2各自是使用齐格勒-纳塔催化剂通过聚合获得的聚丙烯系树脂。

[0023] [5] 根据以上[1]-[4]中任一项的聚丙烯系树脂发泡珠粒,其中发泡珠粒具有15至50kg/cm<sup>3</sup>的堆积密度。

[0024] [6] 根据以上[1]-[5]中任一项的聚丙烯系树脂发泡珠粒,具有平均外径D[mm],通孔的平均孔径d[mm]和定义为(D-d)/2的平均壁厚t[mm],

[0025] 其中t是0.8至2mm并且t/d是0.4至1。

[0026] [7] 聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品,其包括多个根据以上[1]至[6]中任一项的发泡珠粒,所述发泡珠粒彼此熔融结合,所述发泡珠粒模制品形成有相互连通的孔隙并且具有20%或更大的孔隙率。

[0027] 本发明的效果

[0028] 根据本发明,提供了聚丙烯系树脂发泡珠粒,其能够在比以前的更宽压力范围模内模制,和具有优异刚性和高孔隙率的发泡珠粒模制品。

## 附图说明

[0029] 图1是图示本发明的发泡珠粒的一个实施方案的透视图。

[0030] 图2(a)是显示本发明的发泡芯层的实例的示意剖视图。

[0031] 图2(b)是显示发泡芯层的另一个实例的示意剖视图。

- [0032] 图2(c)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0033] 图2(d)是显示本发明的发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0034] 图2(e)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0035] 图2(f)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0036] 图2(g)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0037] 图2(h)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0038] 图3(a)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0039] 图3(b)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0040] 图3(c)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0041] 图3(d)是显示发泡芯层的又一个实例的示意剖视图。
- [0042] 图4是显示具有相互连通的孔隙的本发明的发泡珠粒模制品的表面的状态的实例的示意图。
- [0043] 图5是显示本发明的发泡珠粒的热流式差示扫描量热法中的第一次DSC曲线的实例的示意图。

### 具体实施方式

[0044] 以下将详细描述根据本发明的具有通孔的聚丙烯系树脂发泡珠粒和具有相互连通的孔隙的聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品(以下,有时简称为“发泡珠粒模制品”或“模制品”)。在本说明书中,表示数值范围的“A至B”与“A或更多且B或更少”同义,表示包含作为该数值范围的端点的A和B的数值范围。此外,在说明书和权利要求书中,单数形式(a、an、the)包括复数形式,除非上下文另有明确指示。因此,例如,“发泡珠粒”旨在包括“两个或更多个发泡珠粒”。除非在说明书中有明确的指示或除非与上下文有明显的矛盾,否则单数形式包括复数形式。

[0045] 本发明的具有通孔的聚丙烯系树脂发泡珠粒(以下,有时简称为“发泡珠粒”)是多层发泡珠粒,每个都具有发泡芯层和覆盖发泡芯层的覆盖层。可以在发泡芯层和覆盖层之间提供中间层,但优选不提供这样的中间层,因为出于后述的原因希望降低覆盖层的厚度。由于其优异的可再循环性、生产效率等原因,发泡珠粒优选是非交联的。

[0046] 图1是显示具有管状发泡芯层和覆盖发泡芯层的覆盖层的聚丙烯系树脂发泡珠粒的实例的示意图。由附图标记2表示的发泡珠粒通常是具有通孔4的柱状泡沫体。发泡珠粒2包括发泡芯层3和覆盖层5,所述发泡芯层3在其中限定通孔4,所述覆盖层5覆盖发泡芯层3。

[0047] 覆盖层5可以或未必是发泡的。为了实现提高发泡珠粒模制品的刚性的目的,然而,优选覆盖层5是未发泡的。如本文中所用的,“是未发泡的”不仅是指其中在覆盖层中根本不存在泡孔的情况(包括其中曾经形成的泡孔被熔融和被破碎以致泡孔消失的情况),而且还包括其中少量存在非常细小的泡孔,即其中基本上没有发泡发生的情况。此外,“覆盖发泡芯层3”不意味着应当覆盖整个发泡芯层3;即,允许发泡芯层3的一部分被暴露。优选地,柱状的发泡芯层3的侧面上的整个外周表面被覆盖,因为可以更可靠地改善发泡珠粒的熔融性能。其中通孔4敞开的发泡芯层3的每个端面的全部或大部分未被覆盖层5覆盖。

[0048] 接下来将描述构成发泡芯层3的树脂。

[0049] 发泡芯层包括聚丙烯系树脂组合物(a)(以下有时简称为“树脂组合物(a)”)。

[0050] 在本说明书中,聚丙烯系树脂是指具有作为主要构成单元的衍生自丙烯的构成单元的树脂。如本文中所述的,术语“主要构成单元”是指大于50wt%,优选地80wt%或更大,更优选90wt%或更大的在聚合物中丙烯组分单元的含量百分比。

[0051] 聚丙烯系树脂可以是丙烯均聚物或包含衍生自丙烯的结构单元和其它结构单元的丙烯系共聚物。作为丙烯系共聚物,可以提到的是丙烯和乙烯或/和具有4至20碳原子的 $\alpha$ -烯烃的共聚物。其具体的实例包括丙烯与一种或多种选自乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等的共聚单体的共聚物。进一步,丙烯系共聚物可以是二元共聚物如丙烯-乙烯无规共聚物,丙烯-1-丁烯无规共聚物等,或三元共聚物如丙烯-乙烯-丁烯无规共聚物等。包含这些无规共聚物作为主要成分的发泡珠粒在模内模制时在二次发泡(expansion)性能方面是优异的并且在机械性能方面也是优异的。

[0052] 在丙烯系共聚物中乙烯或/和共聚单体组分如具有4至20碳原子的 $\alpha$ -烯烃的总含量优选地是25wt%或更少,并且更优选10wt%或更少。

[0053] 构成本发明的发泡芯层的聚丙烯系树脂组合物(a),作为其主要组分,包含满足以下必要条件(i)和(ii)的聚丙烯系树脂PP1(以下有时简称为“树脂PP1”或“PP1”)和聚丙烯系树脂PP2(以下有时简称为“树脂PP2”或“PP2”):

[0054] (i)聚丙烯系树脂组合物(a)包括70wt%至97wt%的具有熔点MP1的丙烯系树脂PP1,和3wt%至30wt%的具有熔点MP2的聚丙烯系树脂PP2,熔点MP1高于140°C并且不高于150°C,熔点MP2不低于145°C并且不高于160°C[条件是树脂PP1和树脂PP2的总量是100wt%],

[0055] (ii)树脂PP2的熔点MP2和树脂PP1的熔点MP1之差(MP2-MP1)不小于5°C并且小于15°C;换句话说,MP1和MP2满足以下关系:

[0056]  $5^{\circ}\text{C} \leq \text{MP2} - \text{MP1} < 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0057] 以下将详细描述必要条件(i)和(ii)的含义及其效果。

[0058] 如本文中所述的,术语“作为其主要组分,包含树脂PP1和树脂PP2”意图是指树脂组合物(a)中PP1和PP2的总量超过50wt%。树脂组合物(a)中的树脂PP1和PP2的总量优选地是80wt%或更大,更优选90wt%或更大。

[0059] 在上述聚丙烯系树脂中,作为树脂PP1和PP2,以下聚丙烯系树脂是更优选的。

[0060] 树脂PP1优选地是丙烯系无规共聚物,更优选丙烯-乙烯无规共聚物。考虑到树脂PP1的熔点和发泡性,在树脂PP1中共聚单体组分的总含量优选地是0.5wt%或更大,更优选1.0wt%或更大,更优选1.0wt%或更大,仍更优选1.5wt%或更大。处于同样理由,在树脂PP1中共聚单体组分的总含量优选地是10wt%或更少,更优选8.0wt%或更少,仍更优选5.0wt%或更少。

[0061] 由于其与树脂PP1的优异兼容性以及所获得的发泡珠粒的机械性能和二次发泡性的所期待的改善的原因,树脂PP2优选地是丙烯系无规共聚物。在它们之中,丙烯和乙烯或/和1-丁烯的无规共聚物是更优选的。考虑到树脂PP2的熔点,机械性能等,在树脂PP2中共聚单体组分的总含量优选地是0.3wt%或更大,更优选0.5wt%或更大,仍更优选0.8wt%或更大。处于同样理由,在树脂PP2中共聚单体组分的总含量优选地是5.0wt%或更少,更优选3.0wt%或更少,仍更优选1.0%或较少。

[0062] 为更可靠地实现能够在宽压力范围内模制具有优异刚性和高孔隙率的模制品的本发明的目的效果,更优选的是在树脂PP2中共聚单体组分的总含量低于在树脂PP1中共聚

单体组分的总含量。

[0063] 优选的是用于本发明的树脂PP1和树脂PP2是通过在齐格勒-纳塔聚合催化剂的存在下聚合获得的聚丙烯系树脂。相比于使用茂金属催化剂生产的聚丙烯树脂,使用齐格勒-纳塔聚合催化剂生产的聚丙烯树脂趋向具有更宽的分子量分布。因此,由使用齐格勒-纳塔聚合催化剂聚合的聚丙烯树脂制成的发泡珠粒,与由使用茂金属聚合催化剂聚合的聚丙烯树脂制成的发泡珠粒相比,在二次发泡性能方面优越,并且显示出优越的在从低压到高压的范围的宽范围的蒸气压下的二次发泡性能。

[0064] 齐格勒-纳塔系聚合催化剂是包含作为核心要素的钛,铝,镁等并且部分地或完全地用烷基改性的有机金属络合物。

[0065] 在实现本发明的效果的效果程度上,聚丙烯系树脂组合物(a)可以包含其它树脂,聚合物如橡胶和弹性体,添加剂等。

[0066] 作为其它树脂组分,可以提到的是,例如,乙烯系树脂如高密度聚乙烯,低密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,线性超低密度聚乙烯,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物,苯乙烯系树脂如聚苯乙烯和苯乙烯-马来酸酐共聚物,和聚酰胺树脂。橡胶和弹性体可以是橡胶如乙烯-丙烯橡胶,乙烯-1-丁烯橡胶,丙烯-1-丁烯橡胶,乙烯-丙烯-二烯橡胶,异戊二烯橡胶,氯丁橡胶,丁腈橡胶等和热塑性弹性体如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢产物,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢产物,等。

[0067] 这些聚合物可以以两种或更多种组合使用。当树脂组合物(a)包含这样的其它聚合物组分时,其总量优选地是20重量份或更少,优选地15重量份或更少,更优选10重量份或更少,和特别优选5重量份或更少,基于100重量份的全部的树脂组合物(a)。

[0068] 添加剂的实例包括各种类型的添加剂如泡孔控制剂,例如硼酸锌,抗静电剂,阻燃剂,传导赋予剂,润滑剂,抗氧化剂,紫外线吸收剂,金属钝化剂,颜料,染料,结晶成核剂和无机填料。这些可以依照要求被掺入树脂组合物(a)。严格来说,添加剂的量取决于添加的目的而改变,但是它优选地是0.5至25重量份,更优选1至15(重量)份,仍更优选3至15重量份,基于100重量份的树脂PP1和树脂PP2的总和。

[0069] 因为发泡性,可模制性,机械性能等之间的优异平衡,优选的是树脂PP1的熔体流动速率(MFR)是1g/10min或更大,更优选3g/10min或更大,仍更优选6g/10min或更大,并且优选地是30g/10min或更少,更优选20g/10min或更少,仍更优选15g/10min或更少。

[0070] 因为改善在宽的压力范围下的发泡性的优异效果和改善机械物理性能的优异效果,优选的是树脂PP2的熔体流动速率(MFR)是2g/10min或更大,更优选3g/10min或更大,仍更优选5g/10min或更大,并且优选地是18g/10min或更少,更优选15g/10min或更少,仍更优选12g/10min或更少。

[0071] 如本文中所述的,聚丙烯系树脂PP1和PP2和聚丙烯系树脂组合物(a)的MFR是如在JIS K7210(2014)的测试条件M(230℃的温度,2.16kg的载荷)下测量的值,而聚乙烯系树脂的MFR是如在JIS K7210(2014)的测试条件D(190℃的温度,2.16kg的载荷)下测量的值。

[0072] 根据本发明具有通孔的发泡珠粒具有特定的晶体结构,其满足以下必要条件(1)和(2)。

[0073] 即,发泡珠粒具有这样的晶体结构,使得当通过其中将发泡珠粒以10℃/min的加

热速率从30℃加热到200℃的热流式差示扫描量热法测量时,提供第一次DSC曲线。第一次DSC曲线具有聚丙烯系树脂组合物(a)固有的主要吸热峰和位于主要吸热峰的较高温度侧的高温侧吸热峰,其中:

[0074] (1) 高温侧吸热峰的熔化热  $\Delta H_h$  (高温峰发热值) 是12至20J/g, 和

[0075] (2) 固有的主要吸热峰的熔化热  $\Delta H_m$  (固有峰发热值) 与高温侧吸热峰的熔化热  $\Delta H_h$  的比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  是3.5或更大。

[0076] 本发明的发泡珠粒,其包括包含聚丙烯系树脂PP1和聚丙烯系树脂PP2作为主要组分的树脂组合物(a)并且还具有满足必要条件(1)和(2)的晶体结构,显示出优异的熔融性能和二次发泡性能并且允许即使用低蒸气压模内模制优良的发泡珠粒模制品。进一步,即使当在如此高的以致于使用常规方法会引起孔隙率的降低的蒸气压进行模内模制时,有可能抑制孔隙率的降低。而且,所获得的发泡珠粒模制品具有优异的刚性。

[0077] 以下将详细描述必要条件(1)和(2)的含义及其效果。

[0078] 接下来,将详细描述发泡珠粒的必要条件(i)和(ii)的含义及其效果。

[0079] 构成本发明的发泡芯层的聚丙烯系树脂组合物(a)是(i)混合树脂,其包含作为主要成分的具有大于140℃并且150℃或更低的熔点MP1的低熔点树脂PP1,和作为辅助组分的具有145℃或更高并且160℃或更低的熔点MP2的高熔点树脂。进一步,(ii)树脂PP2的熔点MP2和树脂PP1的熔点MP1之差(MP2) - (MP1)是5℃或更高并且低于15℃。

[0080] 因为构成本发明的发泡珠粒的树脂组合物(a)包含作为辅助组分的具有高熔点的树脂PP2,根据例如对于机动车座椅构件的需要,所获得的发泡珠粒模制品具有高刚性。

[0081] 进一步,因为树脂组合物(a)包含作为主要成分的具有低熔点的树脂PP1,本发明的发泡珠粒允许在低蒸气压的模内模制。另外,虽然发泡珠粒包含,作为辅助组分,具有高于树脂PP1的熔点的熔点的树脂PP2,但有可能获得如此效果,使得在几乎与用树脂PP1本身模内模制所需要的蒸气压相同的蒸气压或在低于这样的所要求的蒸气压下能够进行模内模制。

[0082] 其原因被认为如下。在本发明的发泡珠粒中,发泡芯层由混合树脂构成,其中将低熔点树脂PP1与具有高于树脂PP1的熔点的熔点的树脂PP2以特定的比率混合,使得在第一次DSC曲线中的固有峰发热值  $\Delta H_m$  与高温峰发热值  $\Delta H_h$  的比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  趋向于变大。也就是说,在低温侧显示出峰的低潜能晶体以巨大量存在于本发明的发泡珠粒中并且能够在低蒸气压模内模制的期间有助于贡献其发泡。结果,发泡珠粒被认为显示出改善的二次发泡性能。

[0083] 因为,在本发明的发泡珠粒中,将具有在上述范围内的熔点的低熔点树脂PP1与高熔点树脂PP2混合,例如,将发泡温度设置得高变得容易。因而推断,为此,可以容易获得具有显示出大比例的主要吸热峰发热值比例的晶体结构的发泡珠粒。下面将描述晶体结构和将发泡温度设置为高。

[0084] 进一步,使用本发明的发泡珠粒,即使当在高蒸气压进行模内模制时,抑制所获得的发泡珠粒模制品的孔隙率的降低。结果,获得了其中具有高孔隙率的模制品是可获得的蒸气压的范围朝着高蒸气压侧被加宽的效果。即使当在高压模内模制发泡珠粒时,发泡珠粒模制品的孔隙率的降低也被抑制的原因被认为是如下的。

[0085] 通常已知多层发泡珠粒模制品的孔隙率随着模制压力的增加而降低。其原因如



下。在低蒸气压模内模制中,在芯层的二次发泡完成之前(同时充分保持通孔的孔径),覆盖层熔化并熔融结合,使得具有高孔隙率的模制品是可容易地获得的。在用高蒸气压模内模制中,另一方面,芯层的二次发泡发生并且熔融结合以其中通孔被压碎的状态进行。为此,孔隙率趋向于减小。

[0086] 在本发明的发泡珠粒中,因为发泡芯层由其中具有特定的熔点范围的树脂PP1和树脂PP2以特定的比率混合的混合树脂构成,因为具有高熔点的树脂PP2用作辅助组分,并且因为具有高于140°C但不高于150°C的高熔点的聚丙烯系树脂还用作具有较低熔点的为主要的树脂PP1,全部的芯层的熔点能够被调节至高水平。据认为,由于上述的结果,具有高孔隙率的模制品可以在包括从低蒸气压至高蒸气压的宽的蒸气压范围中模内模制。

[0087] 聚丙烯树脂PP1的熔点MP1是高于140°C并且不高于150°C或更低。当熔点MP1超过150°C时,存在这样的可能性:发泡珠粒的模内模制所需要的蒸气压增加。为此,熔点MP1优选地是148°C或更低,更优选146°C或更低,仍更优选145°C或更低,特别优选地144°C或更低。当熔点MP1是140°C或更低时,如果当在模内模制期间的蒸气压增加时,存在这样的可能性:模制品的孔隙率降低。为此,熔点MP1优选地是141°C或更高,更优选142°C或更高。

[0088] 聚丙烯树脂PP2的熔点MP2是145°C或更高并且160°C或更低。当熔点MP2超过160°C时,在必要条件(1)的范围内发泡珠粒的高温峰发热值的调整是困难的,使得存在这样的可能性:发泡珠粒的可模制性和所获得的模制品的刚性降低。为此,熔点MP2优选地是158°C或更低,更优选156°C或更低,仍更优选155°C或更低,特别优选地153°C或更低。当熔点MP2小于145°C时,存在这样的可能性:所获得的模制品的刚性降低。进一步,控制发泡珠粒的固有峰发热值 $\Delta H_m$ 与高温峰发热值 $\Delta H_h$ 的比值 $\Delta H_m/\Delta H_h$ 变得困难,使得存在这样的可能性:不能充分地获得降低模制压力的效果。根据上述理由,熔点MP2优选地是146°C或更高,更优选148°C或更高,仍更优选150°C或更高,特别优选地151°C或更高。

[0089] 树脂PP2的熔点MP2和树脂PP1的熔点MP1之差(MP2-MP1)是5°C或更高并且低于15°C。当熔点差过小时,存在这样的可能性:允许形成具有高孔隙率的模制品的蒸气压的范围变窄。为此,熔点差(MP2-MP1)优选地是6°C或更高,更优选8°C或更高。当熔点差过大时,难以控制发泡性,使得存在这样的可能性:不能实现本申请的目的和效果。为此,熔点差(MP2-MP1)优选地是13°C或更低,更优选12°C或更低。

[0090] 熔点MP1和MP2可以根据JIS K7121 (2012)测量。更具体地,将用作样品的树脂片以10°C/min的加热速率从30°C加热到200°C。其后,将温度以10°C/min的冷却速率降低至30°C,然后以10°C/min的加热速率再次从30°C升高至200°C,而获得DSC曲线。所获得的DSC曲线中熔融峰的顶点的温度代表熔点。当出现两个或多个熔融峰时,具有最大面积的熔融峰的顶点的温度代表熔点。

[0091] 在树脂组合物(a)中树脂PP1的含量是70wt%至97wt%,而树脂PP2的含量是3wt%至30wt%。这里,树脂PP1和树脂PP2的总量是100wt%。当树脂PP1和树脂PP2的含量在上述范围之内时,具有高孔隙率和优异刚性的发泡珠粒模制品可以通过在宽的蒸气压范围中模内模制获得。

[0092] 当树脂PP2的含量过小时,存在这样的可能性:没有获得所期望的改善刚性的效果。另一方面,当树脂PP2的含量过大时,具有高熔点的树脂PP2的性能基本上被反映,使得存在这样的可能性:在低蒸气压侧的可模制性被降低。

[0093] 根据上述理由,树脂PP1的含量的下限优选地是75wt%,更优选80wt%,仍更优选85wt%。其上限优选地是95wt%,更优选93wt%,仍更优选90wt%。另一方面,树脂PP2的含量的下限优选地是5wt%,更优选7wt%,仍更优选10wt%,而其上限优选地是25wt%,更优选20wt%,仍更优选15wt%。

[0094] 下面将描述本发明的发泡珠粒的DSC曲线。在上述特定的DSC测量条件下获得的发泡珠粒的第一次DSC曲线具有聚丙烯系树脂组合物(a)固有的主要吸热峰和位于主要吸热峰的较高温侧的高温侧吸热峰,另外,满足以下必要条件(1)和(2):

[0095] (1) 高温侧吸热峰的熔化热  $\Delta H_h$  是12至20J/g;和

[0096] (2) 主要吸热峰的熔化热  $\Delta H_m$  与高温侧吸热峰的熔化热  $\Delta H_h$  的比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  是3.5或更大。

[0097] 当高温峰发热值  $\Delta H_h$  在上述范围之内时,发泡珠粒具有优异的可模制性。进一步,所获得的发泡珠粒模制品的刚性被改善。根据上述理由,发热值  $\Delta H_h$  优选地是13至18J/g。

[0098] 当比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  是3.5或更大时,在低温侧显示峰的晶体(低潜能晶体)增加,使得在低蒸气压模内模制时的二次发泡性能特别地被改善。

[0099] 为此,比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  优选地是3.6或更大,更优选3.7或更大。比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  的上限通常是4.2。比值  $\Delta H_m / \Delta H_h$  可以通过调整在产生发泡珠粒时的发泡温度和发泡剂注入压力,或在结晶步骤中的温度和保持时间等来控制。在本发明的发泡珠粒中,因为混合具有在上述(i)中限定的范围内的熔点的低熔点树脂PP1和高熔点树脂PP2,例如,将发泡温度设置得高变得容易,使得可以容易地获得具有拥有大  $\Delta H_m / \Delta H_h$  比例的晶体结构的发泡珠粒。

[0100] 通过如下的基于JIS k7122(2012)的测量方法测量发泡珠粒的高温峰发热值  $\Delta H_h$  和固有峰发热值  $\Delta H_m$  (低温峰发热值)。将数量1至3mg的发泡珠粒取样并用热流式差扫描量热法装置以10°C/分钟从30°C至200°C加热并测量。通过这样的测量获得的第一次DSC曲线的实例示于图6中。

[0101] 在图6的DSC曲线中,在低温侧出现主要吸热峰A(固有峰A),在固有峰A的高温侧出现高温峰B。固有峰A和高温峰B的热的量对应于各自峰区域的面积,其可以如下具体确定。

[0102] 画出发泡珠粒的连接在DSC曲线上在80°C的点 $\alpha$ 和在DSC曲线上在熔化的最终温度T的点 $\beta$ 的直线( $\alpha$ - $\beta$ )。熔化的最终温度T是这样的交叉点,在该点高温峰B的高温侧的DSC曲线满足基线。接下来,画出这样的直线,其与纵坐标平行且经过在固有峰A和高温峰B之间的凹部的底部在DSC曲线上的点 $\gamma$ 。将这个点,在该点处这条线与直线( $\alpha$ - $\beta$ )相交,称为 $\sigma$ 。

[0103] 高温峰B的面积是由DSC曲线的高温峰B的曲线,线段( $\sigma$ - $\beta$ )和线段( $\gamma$ - $\sigma$ )限界的面积,并且对应于高温峰发热值  $\Delta H_h$ 。固有峰的面积是由DSC曲线的树脂固有峰A的曲线,线段( $\alpha$ - $\beta$ )和线段( $\gamma$ - $\sigma$ )限界的面积,并且对应于固有峰发热值  $\Delta H_m$ 。

[0104] 高温峰在如上所述在以10°C/min从30°C加热发泡珠粒的样品至200°C中获得的第一次DSC曲线中被观察到,但是在第二次DSC曲线中没有出现,所述第二次DSC曲线是通过在第一次DSC测量后,随后将温度以10°C/min从200°C降低至30°C并且再次以10°C/min将温度提高至200°C获得的。因此,通过在第一次DSC测量之后进行第二次DSC测量以获得第二次DSC曲线,可以容易地确定第一次DSC曲线中是否存在高温峰。也就是说,在第一次DSC曲线中出现但在第二次DSC曲线中不存在的在第一次DSC曲线中的吸热峰被认为是高温峰。

[0105] 聚丙烯系树脂PP1的熔化热优选地是30至100J/g,更优选40至80J/g,仍更优选50

至75J/g,以便进一步提高可发泡性、可模制性、机械强度等。

[0106] 树脂PP2的熔化热优选地高于树脂PP1的熔化热。当树脂PP2的熔化热高于树脂PP1的熔化热,发泡珠粒被认为能够用较低的蒸气压模内模制。为此,树脂PP2的熔化热优选地是40至120J/g,更优选60至100J/g,仍更优选75至90J/g。

[0107] 使用热通量差示扫描量热计,使用树脂片作为样品,基于JIS k7122:2012,可以测量树脂PP1和树脂PP2的熔化热。当在DSC曲线上出现多个熔融峰时,多个熔融峰的总面积代表熔化热。

[0108] 优选的是树脂PP1具有600至1200MPa,更优选800至1,000MPa的弯曲模量,由于可发泡性,可模制性,机械性能等之间的优异平衡的原因。

[0109] 树脂PP2的弯曲模量优选地是1,000至1,800MPa,更优选1,200至1,500MPa,由于改善机械性能等的优异效果的原因。

[0110] 根据JIS k7171(2008),可以测量树脂PP1和树脂PP2的弯曲模量。

[0111] 下面将描述发泡珠粒的覆盖层。

[0112] 覆盖层是覆盖芯层的层并且由聚烯烃树脂(b)构成。

[0113] 聚烯烃系树脂(b)是指包含衍生自乙烯或 $\alpha$ -烯烃如丙烯和1-丁烯的构成单元作为主要构成单元的树脂。这里,主要构成单元是指这样的构成单元,其在聚合物中的含量大于50wt%,优选地大于80wt%。

[0114] 作为聚烯烃系树脂(b)的实例,可以提及以下(b1)、(b2)、和(b3)。

[0115] (b1)可以提及的是乙烯或 $\alpha$ -烯烃的均聚物如乙烯均聚物和丙烯均聚物。

[0116] (b2)可以提及的是选自乙烯和 $\alpha$ -烯烃的两种或更多种类型的单体组分的共聚物。共聚物优选地是包含衍生自乙烯的构成单元和衍生自丙烯的构成单元中的至少一种的共聚物。乙烯共聚物的实例包括乙烯-1-戊烯共聚物,乙烯-1-己烯共聚物和乙烯-4-甲基-1-戊烯共聚物。丙烯共聚物的实例包括丙烯-乙烯共聚物,丙烯-1-丁烯共聚物和丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物。这些共聚物可以是嵌段共聚物,无规共聚物或接枝共聚物。

[0117] (b3)可以提及的是乙烯或/和 $\alpha$ -烯烃和其它单体组分如苯乙烯的共聚物。共聚物优选地是其衍生自乙烯或/和 $\alpha$ -烯烃的构成单元是衍生自乙烯的构成单元或/和衍生自丙烯的构成单元的共聚物。例如,可以提及的是乙烯-苯乙烯共聚物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

[0118] 作为构成本发明中的覆盖层的树脂,由于发泡珠粒的优异的熔融可结合性的原因,聚乙烯系树脂是优选的。聚乙烯系树脂是指上述(b1)至(b3)的聚合物或共聚物,其中衍生自乙烯的构成单元是其主要结构单元。首先,(b2)的共聚物是优选的。具体地,线性低密度聚乙烯和线性超低密度聚乙烯是更优选的。

[0119] 聚烯烃系树脂(b)可以是结晶的或无定形的。树脂(b)是结晶的还是无定形的可以由通过其中将树脂(b)用作样品的热流差示扫描量热法获得的DSC曲线来确定。在结晶树脂的情况下,DSC曲线上出现吸热峰,而在无定形树脂的情况下,DSC曲线上没有吸热峰出现。

[0120] 当聚烯烃系树脂(b)是结晶聚烯烃系树脂时,优选的是树脂(b)具有低于聚丙烯系树脂组合物(a)的熔点( $T_{mA}$ )的熔点( $T_{mB}$ )并且熔点( $T_{mA}$ )和熔点( $T_{mB}$ )之差 $[T_{mA}-T_{mB}]$ 大于0 $^{\circ}\text{C}$ 并且不高于80 $^{\circ}\text{C}$ 。当满足该条件时,发泡珠粒具有优异的熔融结合性能。为此,差值 $[T_{mA}-T_{mB}]$ 更优选是5 $^{\circ}\text{C}$ 或更高并且60 $^{\circ}\text{C}$ 或更低,仍更优选7 $^{\circ}\text{C}$ 或更高并且50 $^{\circ}\text{C}$ 或更低,特别优选

地10℃或更高并且40℃或更低。

[0121] 当烯烃系树脂(b)是无定形聚烯烃树脂时,优选的是树脂(b)具有低于聚丙烯树脂组合物(a)的熔点(T<sub>m</sub>A)的软化点(T<sub>s</sub>B)并且熔点(T<sub>m</sub>A)和软化点(T<sub>s</sub>B)之差[T<sub>m</sub>A-T<sub>s</sub>B]是大于0℃并且100℃或更低。当满足该条件时,发泡珠粒具有优异的熔融结合性能。为此,差值[T<sub>m</sub>A-T<sub>s</sub>B]更优选是10℃或更高并且80℃或更低,仍更优选15℃或更高并且75℃或更低,特别优选地20℃或更高并且70℃。

[0122] 树脂(b)可以使用各种聚合催化剂进行聚合。聚合催化剂的实例包括齐格勒-纳塔系聚合催化剂和茂金属系聚合催化剂。在这些聚合催化剂中,优选茂金属系聚合催化剂。当使用茂金属系聚合催化剂时,可以获得熔融性能更优异并且具有低熔点或低软化点的烯烃系树脂。

[0123] 在实现本发明的效果的程度上,构成本发明的发泡珠粒的覆盖层的树脂(b)可以包含允许被包含在上述树脂组合物(a)中的其它聚合物组分。

[0124] 在覆盖层中这样的其它聚合物组分的总量优选地是约20重量份或更少,更优选15重量份或更少,仍更优选10重量份或更少,特别优选地5重量份或更少,基于100重量份的树脂(b)。

[0125] 此外,树脂(b)可以包含各种添加剂。添加剂的实例包括与树脂(a)中使用的添加剂类似的那些。添加剂的量取决于添加的目的而改变,但是优选地是约25重量份或更少,更优选20重量份或更少,仍更优选15重量份或更少,特别优选地8重量份或更少。树脂(b)可以包含这样的添加剂而不抑制可发泡性。

[0126] 优选的是发泡芯层与覆盖层的重量比(wt%)是99.5:0.5至75:25,更优选98:2至80:20,仍更优选96:4至90:10。当发泡芯层和覆盖层之间的重量比在上述范围之内时,进一步改善覆盖层的改善熔融结合的效果,并且所获得的发泡珠粒模制品的刚性变得更优异。

[0127] 在本发明的发泡珠粒中,覆盖层的厚度优选地是1微米至50微米,更优选2微米至20微米,仍更优选3微米至10微米。当覆盖层的厚度在上述范围之内,改善了在模内模制时的熔融可结合性,并且进一步改善了所获得的发泡珠粒模制品的刚性。

[0128] 接下来,将描述本发明的发泡珠粒的形状和尺寸。

[0129] 如图1所示,本发明的发泡珠粒2具有发泡芯层3和覆盖层5,所述发泡芯层3具有通孔4,所述覆盖层5覆盖发泡芯层3。其整体形状通常是柱状的。发泡芯层3可以以各种形式3a至3m体现,例如,如图2(a)至2(h)和图3(a)至3(d)所示。发泡芯层3通常是具有圆形横截面的发泡芯层3a,如图2(a)所示。如有必要,可以采用如图2(b)所示的具有三角形横截面的芯层3b,如图2(c)所示的具有六角形横截面的芯层3c,如图2(d)所示的具有二等分圆形横截面的芯层3d,如图2(e)和2(f)所示的具有其中多个圆形被合并的横截面的芯层3e和3f,如图2(g)所示的具有拥有部分切去的部分的圆形横截面的芯层3g和如图2(h)所示的具有拥有部分切去的部分的矩形横截面的芯层3h。进一步可能采用如图3(a)所示的具有拥有其中三个肢状部分e从圆形圆周延伸出的形状的横截面的芯层3i,如图3(b)所示的具有其中三个肢状部分e从三角形的各边延伸出的横截面的芯层3j,如图3(c)所示的具有其中六个肢状部分e从圆形圆周延伸出的横截面的芯层3k,和如图3(d)所示的具有其中总共六个肢状部分从三角形的顶点和各边延伸出的横截面的芯层3m。芯层3的横截面形状不局限于上述的横截面形状,并且可以是不确定的横截面形状。类似地,发泡芯层3的通孔4的横截面形状

通常为圆形,但根据需要具有各种形状,如图2(a)至2(h)和3(a)至3(d)所示。

[0130] 优选的是本发明的发泡珠粒的通孔的平均孔径 $d$ 是1至3毫米。当平均孔径 $d$ 在该范围内时,将发泡珠粒模制品的孔隙率调整至所需范围变得更容易。为此,平均孔径 $d$ 更优选是1.2至2.5毫米。

[0131] 还优选的是发泡珠粒的平均外径 $D$ 优选地是1.5至7毫米。当平均外径 $D$ 在该范围内时,优异的填充性能是可获得的,使得可以获得优良的发泡珠粒模制品。为此,发泡珠粒的平均外径 $D$ 更优选是2至6毫米,仍更优选3至5毫米。

[0132] 如下确定发泡珠粒的通孔的平均孔径 $d$ 。首先,在切割面的面积最大的位置处垂直于通孔的穿透方向切割发泡珠粒。拍摄发泡珠粒的所获得的切割面的照片。确定照片中的通孔部分的面积(即,通孔的横截面积)。计算具有与确定面积相同面积的虚拟完美圆形的直径。计算值代表发泡珠粒的通孔的孔径。对50个发泡珠粒进行上述测量,算术平均值是发泡珠粒的平均孔径 $d$ 。

[0133] 如下确定发泡珠粒的平均外径 $D$ 。首先,在切割面的面积最大的位置处垂直于通孔的穿透方向切割发泡珠粒。拍摄所获得的发泡珠粒的切割面的照片。确定照片中的发泡珠粒的面积(即,包括通孔的横截面积的发泡珠粒的横截面积)。计算具有与确定面积相同面积的虚拟完美圆形的直径。计算值代表发泡珠粒的外径。对50个随机选择的发泡珠粒进行上述测量,算术平均值是发泡珠粒的平均外径 $D$ 。

[0134] 优选的是本发明的发泡珠粒的平均壁厚 $t$ 是0.8至2毫米。当平均壁厚 $t$ 在该范围内时,由于发泡珠粒的壁厚是厚的,发泡珠粒不太可能被外力压碎。因此,位于模制品的表面上的发泡珠粒不太可能被切碎(chipped)。为此,发泡珠粒2的平均壁厚 $t$ 更优选是0.9至1.5毫米,仍更优选1.0至1.4毫米。

[0135] 按照惯例,在厚的发泡珠粒的情况下,通孔的孔径易于变小,使得趋向于难以获得具有高孔隙率的模制品。根据本发明的发泡珠粒,即使发泡珠粒是厚的,有可能在宽的模制压力范围中获得具有高孔隙率的模制品。

[0136] 发泡珠粒的平均壁厚 $t$ 由下式确定:

$$[0137] \quad t = (D - d) / 2$$

[0138] 其中 $d$ 和 $D$ 是如上面定义的。

[0139] 还优选的是平均壁厚 $t$ 与通孔的平均孔径 $d$ 的比例 $t/d$ 为0.4至1,更优选0.6至0.9。当比例 $t/d$ 在该范围内时,在通孔的穿透方向和垂直于通孔的方向之间的发泡珠粒的压缩特性的差异变小,使得可以获得具有整体上均衡的压缩特性的发泡珠粒模制品。

[0140] 进一步优选的是发泡珠粒的平均长度 $L$ 为2至7毫米。如下计算发泡珠粒的平均长度 $L$ 。随机选择五十个发泡珠粒并各自使用卡尺在穿透方向上测量它的通孔的最大长度。平均长度 $L$ 是所获得的50个测量值的算术平均值。进一步优选的是发泡珠粒2的平均长度 $L$ 与平均外径 $D$ 的比值 $L/D$ 为0.5至2,更优选1至1.5,这是因为其在模内模制时向模具中的填充效率是优异的,使得发泡珠粒之间的熔融可结合性是优异的。

[0141] 顺便提及,即使当将发泡珠粒成形为发泡珠粒模制品时,也可以以与发泡珠粒的测量方法相同的方式确定发泡珠粒的平均孔径 $d$ 、平均外径 $D$ 和平均壁厚 $t$ 。具体地,对形成发泡珠粒模制品的发泡珠粒进行取样,拍摄与通孔垂直的方向的横截面的照片。可以使用图像分析软件等由照片进行必要的测量。

[0142] 下面将描述本发明的发泡珠粒的堆积密度和平均泡孔直径。在本发明中,发泡珠粒的堆积密度优选地是15至50kg/m<sup>3</sup>,更优选20至40kg/m<sup>3</sup>,这是因为容易实现模制品的轻量化和刚性。

[0143] 堆积密度如下测量。从给定的发泡珠粒组中随机选择发泡珠粒,并放置在体积为1L的量筒中,使得在其中容纳大量发泡珠粒,直至自然沉降状态下的1L刻度,同时去除静电。接下来,测量所容纳的发泡珠粒的重量。发泡珠粒的堆积密度(kg/m<sup>3</sup>)是通过将发泡珠粒的重量(g)除以容纳的体积(1L)并适当转换单位来计算的。测量在23℃和50%相对湿度在大气压下进行。

[0144] 从优异的可模制性、刚性、尺寸稳定性等观点来看,优选的是本发明的发泡珠粒具有50微米至900微米的平均泡孔直径。为此,平均泡孔直径更优选是80微米至500微米,仍更优选100微米至250微米。

[0145] 如本文中所述的,发泡珠粒的平均泡孔直径以下列方式测量。将发泡珠粒二等分,并用显微镜对横截面进行拍照,使得可以看到整个横截面。在所获得的照片上画一条直线,使得横截面几乎被二等分。并且通过将发泡珠粒的周边到其相对的周边(不包括通孔部分)的其线段的长度除以与该线段相交的全部泡孔的数量而获得的值被定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。对随机选择的20个发泡珠粒进行上述操作,将20个发泡珠粒的平均泡孔直径进行算术平均而获得的值被定义为发泡珠粒的平均泡孔直径。

[0146] 下面将描述制造本发明的发泡珠粒的方法。本发明的发泡珠粒可以通过制备多层树脂颗粒(或粒料)来制造,所述多层树脂颗粒(或粒料)各自具有拥有柱状形状的芯层和覆盖层,然后使所获得的多层树脂颗粒的柱状层发泡。在这种情况下,通过使多层树脂颗粒的覆盖层的厚度小于上述发泡珠粒的平均泡孔直径,可以抑制多层树脂颗粒的发泡步骤中的覆盖层的发泡。

[0147] 多层树脂珠粒可以通过已知方法来制造,例如,这样的方法,其中,如日本未审专利公开号H08-108441所述的,其中使用具有类似于本说明书的图2和3中所示的横截面形状的喷嘴形状的模头的树脂颗粒制造方法,结合具有芯层和覆盖层的树脂珠粒的制造方法,其中使用共挤出方法,如日本经审专利公开号S41-16125,日本经审专利公开号S43-23858B,JP44-29522B,日本经审专利公开号S60-185816A等所描述的。

[0148] 例如,通过以下方式制造多层树脂颗粒。使用形成芯层的挤出机和形成覆盖层的挤出机。两个挤出机的出口都连接到共挤出模头。将所期望的树脂和根据需要待掺合的添加剂在形成芯层的挤出机中熔化并捏合,并且还将所期望的树脂和根据需要使用的添加剂在形成覆盖层的挤出机中熔化并捏合。将各自的熔融-捏合的材料在安装在挤出机前端部的模头中合并以形成具有由芯层和覆盖芯层的外表面的覆盖层构成的多层结构的树脂,然后将该树脂从装备有具有所期望的横截面形状的头部的模头共挤出成股线。将股线用制粒机切割,从而制造各自具有预定重量的管状形状的、多层树脂颗粒。

[0149] 作为用于本发明的多层树脂颗粒的形状,可以提及的是管状形状如柱状形状,椭圆的管状形状,矩形的管状形状,或多个管的共轭形状。通过使这样的多层树脂颗粒发泡而获得的发泡珠粒具有通常相当于发泡前的树脂颗粒的形状的形状。

[0150] 多层树脂颗粒的每一个颗粒的平均重量优选地是0.05毫克至10.0毫克,特别优选地0.1毫克至5.0毫克。关于发泡珠粒的每一个珠粒的平均重量,优选的是发泡珠粒的每一

个珠粒的平均重量是0.05毫克至10.0毫克,特别地0.1毫克至5.0毫克以便在模内模制时改善向模具中的填充效率和发泡珠粒之间的熔融性能。可以通过将其制造发泡珠粒的多层树脂颗粒的每一个颗粒的平均重量调整到目标的发泡珠粒的每一个珠粒的平均重量,可以控制发泡珠粒的每一个珠粒的平均重量。

[0151] 在本发明的多层树脂颗粒中,芯层与覆盖层的重量比(芯层:覆盖层)优选地是99.5:0.5至75:25,更优选98:2至80:20,仍更优选96:4至90:10。当多层树脂颗粒的覆盖层的重量比在上述范围之内时,确保在模内模制时所获得的发泡珠粒的熔融性能,使得所获得的发泡珠粒模制品的机械性能变好。

[0152] 关于本发明的多层树脂颗粒的覆盖层的厚度,优选的是厚度是薄的,这是因为在多层树脂颗粒发泡时防止在覆盖层中形成气泡,使得改善最终获得的发泡珠粒模制品的机械性能。另一方面,考虑到改善所获得的发泡珠粒的熔融性能的效果,合意的是设定其下限。具体地,多层树脂颗粒的覆盖层的厚度优选地是1微米至50微米,更优选2微米至20微米,仍更优选3微米至10微米。

[0153] 以如下方式测量多层树脂颗粒的覆盖层的厚度。将多层树脂颗粒二等分,使得所获得的横截面的整个周边由覆盖层围绕。对照片进行测量,其中将横截面放大并用显微镜拍摄,使得可以看见整个横截面。具体地,在所获得的照片上,绘制直线,使得横截面被几乎二等分,并绘制与该直线垂直并通过树脂颗粒的中心部分的另一条直线。测量通过覆盖层的这些直线的四个部分的长度。所测量的长度的算术平均值代表多层树脂颗粒的覆盖层的厚度。对10个随机选择的多层树脂颗粒进行上述操作,将10个多层树脂颗粒的覆盖层的厚度进行算术平均而获得的值是本说明书中的多层树脂颗粒的覆盖层的厚度。发泡珠粒的覆盖层的厚度也可以通过类似的方法测量。当难以确定多层树脂颗粒或发泡珠粒的覆盖层的厚度时,可以通过使用其中已经预先向构成其覆盖层的树脂中添加着色剂的多层树脂颗粒进行测量。

[0154] 本发明的发泡珠粒可以通过包括在可加压的密闭容器(例如,高压釜)中将上述的由芯层和覆盖层构成的多层树脂颗粒分散在水性介质(通常水)中,向其中添加分散剂,向其中注射所要求量的发泡剂,在高温和高压下搅拌而用发泡剂浸渍多层树脂颗粒以便形成可发泡的多层树脂颗粒,和将可发泡的多层树脂颗粒与水性介质一起释放入具有比容器的内部压力(通常在大气压力下)更低压力的区域以使颗粒发泡和膨胀的方法(这种方法以下简称为分散介质释放发泡法)来制造。

[0155] 获得本发明的发泡珠粒的方法不局限于分散介质释放发泡法。例如,有可能采用包括使由用于形成芯层的树脂组合物(a)构成的基材的树脂颗粒发泡和膨胀而获得发泡珠粒,和用由树脂(b)形成的树脂粉末涂敷所获得的发泡珠粒的方法。

[0156] 进一步,在其中将要获得具有特别低表观密度(高发泡比)的发泡珠粒的情况中,这样的低表观密度发泡珠粒可以通过包括在大气压力下以通常采用的方式老化通过上述方法获得的发泡珠粒,然后将它们放置在可加压的容器中,通过在压力下将气体如空气进料到容器中使它们经受加压处理,由此增加发泡珠粒的内部压力,从容器中取出所获得的发泡珠粒,并用蒸汽或热空气加热它们以使它们再次发泡的方法(这种方法以下简称为两阶段发泡法)获得。

[0157] 发泡剂优选地是物理发泡剂。对物理发泡剂没有特别限制,但可以是例如有机物

理发泡剂如脂肪族烃,例如,正丁烷,异丁烷,其混合物,正戊烷,异戊烷和正己烷和卤代烃,例如,氯乙烷,2,3,3,3-四氟-1-丙烯和反-1,3,3,3-四氟-1-丙烯;和无机物理发泡剂如二氧化碳,氮气,空气和水。这些可以单独使用或两种或更多种混合使用。当使用有机物理发泡剂或无机物理发泡剂和有机物理发泡剂的组合时,优选的是使用正丁烷,异丁烷,正戊烷,异戊烷作为有机物理发泡剂,因为它们与烯烃树脂的优异的兼容性和可发泡性。

[0158] 在这些发泡剂中,优选的是使用包含无机物理发泡剂如二氧化碳,氮气和空气,更优选二氧化碳,作为主要的成分的发泡剂。如本文中所述的,“无机物理发泡剂作为主要的成分”意图是指在100mol%的总计物理发泡剂中,以50mol%或更多,优选地70mol%或更多,仍更优选90mol%或更多的量包含无机物理发泡剂。

[0159] 物理发泡剂的量,根据丙烯系树脂的类型,发泡剂的类型,所期望的发泡珠粒的表观密度等,酌情选择,但可不是无条件限制的。当使用二氧化碳作为物理发泡剂时,例如,其用量是0.1重量份至30重量份,优选地0.5重量份至15重量份,仍更优选1重量份至10重量份,基于100重量份的丙烯系树脂。

[0160] 作为分散剂,可以使用水不溶性无机物如氧化铝,磷酸三钙,焦磷酸镁,氧化锌,高岭土和云母,和水溶性聚合保护胶体如聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯醇和甲基纤维素。进一步,也可以使用阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠和烷基磺酸钠。

[0161] 当发泡性多层树脂颗粒与分散介质一起从密闭容器中释放时,优选的是通过用二氧化碳,氮气等向密闭容器施加压力(背压)来进行压力控制,以使在打开的容器内的压力恒定或逐渐增加。

[0162] 在发泡步骤中,通常采用0.5°C/min至5°C/min的加热速率。

[0163] 本发明的发泡珠粒的制造方法包括形成所谓的高温峰的步骤,其中,在使发泡性多层树脂颗粒发泡之前,通过在特定温度范围内保持在分散介质中,对多层树脂颗粒进行热处理。热处理可以在发泡剂的浸渍之前、期间和之后的任何时间点进行,并且也可以在这两个或更多个时间点进行。通过这种热处理,可以获得具有显示出衍生自聚丙烯树脂组合(a)固有的晶体的主要吸热熔融峰(固有峰)和位于相比固有峰较高温侧的熔融峰(高温峰)的晶体结构的发泡珠粒。热处理例如如下进行。将树脂颗粒保持在接近作为多层树脂颗粒的基础树脂的聚丙烯系树脂组合(a)的熔点( $T_m$ )的温度,更具体地说,保持于在不低于比熔点低15°C的温度( $T_m-15^\circ\text{C}$ )和低于熔融结束温度( $T_e$ )的温度的范围内的任意温度,达足够的时间(优选地约5至60分钟)。由此,聚丙烯系树脂组合(a)固有的晶体的一部分或全部被熔化并且熔化的晶体的一部分被再结晶以产生厚片状的高潜能晶体。通过随后在发泡温度使具有高潜能晶体的发泡性多层树脂颗粒发泡,得到具有晶体结构的发泡珠粒,其具有由于在发泡期间的冷却造成的由熔融晶体的结晶形成的晶体(固有晶体)并在高温侧显示峰的高潜能晶体。

[0164] 通过随后将发泡性树脂颗粒释放到低压气氛,可以获得发泡珠粒。在发泡性树脂颗粒与水性分散介质一起从密闭容器排放时在密闭容器中内容物的温度,即,使发泡性树脂颗粒发泡时的温度(发泡温度)优选地是在从比聚丙烯系树脂组合(a)的熔点( $T_m$ )低15°C的温度( $T_m-15^\circ\text{C}$ )至比熔融完成温度高10°C的温度( $T_e+10^\circ\text{C}$ )的范围内。在密闭容器中的压力和排放气氛中的压力之差优选地是1.0MPa至7.0MPa,更优选1.5MPa至5.0MPa。

[0165] 在分散介质释放发泡法中,通过将发泡温度调整到高的值、增加发泡剂的注入量



等,可以将比值(固有峰发热值/高温峰发热值)控制到3.5或更大。

[0166] 当上述树脂颗粒的发泡时调整的温度范围是使用无机物理发泡剂作为发泡剂时的适当温度范围。当另外组合使用有机物理发泡剂时,由于有机物理发泡剂对基础树脂的增塑效果(这取决于其类型和用量),适当温度范围趋向于朝比上述温度范围更低的一侧移动。

[0167] 下面将描述本发明的聚丙烯系树脂发泡珠粒模制品。发泡珠粒模制品是通过丙烯系树脂发泡珠粒的模内模制获得的,并且具有相互连通的孔隙。

[0168] 本发明的发泡珠粒模制品的表面状态的实例的示意图示于图5中。图5显示具有多个发泡珠粒12和相互连通的孔隙6的发泡珠粒模制品1。因而,本发明的具有相互连通的孔隙的丙烯系树脂发泡珠粒模制品具有如图5所示的孔隙6并且通过丙烯系树脂发泡珠粒的模内模制而获得。

[0169] 作为通过在模具中模制本发明的发泡珠粒制造发泡珠粒模制品的方法,可以提及的是已知的模内模制方法。

[0170] 一个实例是裂化模制方法,其中使用一对模具使发泡珠粒经受模内模制。在大气压力或减压下将发泡珠粒填充在模具空腔中,关闭模具使得模具空腔的体积减少5体积%至50体积%以压缩发泡珠粒。然后将加热介质如蒸汽供给到模具中以加热和熔融-结合发泡珠粒(例如,日本经审专利公开号S46-38359)。模制也可以通过加压模制方法进行,其中用加压气体如空气对发泡珠粒进行加压处理以增加发泡珠粒内的压力。然后将所得的发泡珠粒在大气压力或减压下填充在模具空腔中并关闭模具。然后将加热介质如蒸汽供给到模具中以加热和熔融-结合发泡珠粒(例如,日本经审专利公开号S51-22951)。进一步,可以通过压缩填充模制方法进行模制,该方法包括用压缩气体将模具空腔加压至高于大气压力的压力,然后将发泡珠粒填充在模具空腔中同时将它们加压至该压力或比该压力更高的压力,然后,将加热介质如蒸汽供给到模具中以加热和熔融结合发泡珠粒(例如,日本经审专利公开号H4-46217)。另外,可以通过环境压力填充模制法进行模制,其中在环境压力将发泡珠粒填充在由一对模具限定的模具空腔中。然后供给加热介质如蒸汽以加热和熔融-结合发泡珠粒(例如,日本经审专利公开号H6-49795)。也可以采用其中组合上述方法的方法(例如,日本经审专利公开号H6-22919)。

[0171] 优选的是通过本发明的发泡珠粒的模内模制制造的发泡珠粒模制品具有在15至50kg/m<sup>3</sup>,更优选20至40kg/m<sup>3</sup>范围内的密度以便实现轻量化和刚性。

[0172] 发泡珠粒模制品的密度(kg/m<sup>3</sup>)可以通过将模制品的重量(g)除以由模制品的外部尺寸确定的体积(L)并适当转换单位来计算的。

[0173] 本发明的发泡珠粒模制品优选地具有20%或更大的孔隙率。当孔隙率为20%或更大时,发泡珠粒模制品显示出优异的吸音性,透气性,透水性,阻尼性能等。进一步,当模制品用作汽车部件时,改善对聚氨酯泡沫的粘合性的效果是可获得的。为此,模制品的孔隙率更优选是22%或更大,仍更优选24%或更大。其上限通常是40%,优选地35%。

[0174] 如下确定发泡珠粒模制品的孔隙率。将从除表层外的发泡珠粒模制品切下的长方体形状试验件浸没在含醇容积中,从该醇的液面上升测量试验件的真实体积V<sub>t</sub>(cm<sup>3</sup>)。进一步,表观体积V<sub>a</sub>(cm<sup>3</sup>)由试验件的外部尺寸(长×宽×高)确定。由所获得的真实体积V<sub>t</sub>和表观体积V<sub>a</sub>,根据下式计算发泡珠粒模制品的孔隙率。

[0175] 孔隙率(%)=[(Va-Vt)/Va]×100

[0176] 优选的是,因为在模制品的刚性和缓冲性能之间的优异平衡,本发明的发泡珠粒模制品具有120至300kPa,更优选150至250kPa,仍更优选185至240kPa的50%压缩应力。当50%压缩应力在上述范围内,则在将模制品用作汽车构件时很可能抑制摩擦噪音的产生。50%的压缩应力是衡量泡沫模制品的刚度的指标。

[0177] 发泡珠粒模制品的50%压缩应力如下测量。

[0178] 将50毫米长×50毫米宽×25毫米厚的试验件以表层被从中排除的方式从发泡珠粒模制品切下并且基于JIS K 6767 (1999)在以10毫米/分钟的速率压缩时测定在50%应变时的压缩应力(MPa)。

[0179] 与常规的发泡珠粒相比,本发明的发泡珠粒,其在彼此之间的熔融性能优异,允许在更宽的模制蒸气压范围内进行模内模制。所获得的发泡珠粒模制品具有高孔隙率,由于其相互连通的孔隙而具有所期望的性能,例如透气性,透水性,吸音性,消音性,隔振性等,并且在机械性能方面优异。为此,该制品可适合用作排水材料、建筑物中的墙壁材料、机动车内部材料、缓冲材料等。此外,由于其对聚氨酯泡沫的优异粘合性,该制品适合用作汽车构件如机动车座椅构件。

[0180] 实施例:

[0181] 下面将通过实施例更详细地描述本发明。然而,本发明不以任何方式限于这些实施例。

[0182] 表1所示的树脂用于实施例和对比例中。

[0183]

表1

	缩写	种类	催化剂	弯曲模量 (MPa)	熔点 (°C)	共聚单体 含量 (wt%)	MFR (g/10min)	熔化热 (J/g)
发泡 芯层	树脂1	r-PP	齐格勒-纳塔	980	142	乙烯 3.1wt%	8	70
	树脂2	r-PP	茂金属	940	136	乙烯 2.8wt%	7	67
	树脂3	r-PP	齐格勒-纳塔	1470	152	乙烯 1.1wt%	7	85
覆盖层	树脂4	LLDPE	茂金属	110	100	未测量	10	-

[0184] 表1中的熔点和熔化热如下测量。

[0185] 根据在JIS K7121 (2012)中描述的热流式差示扫描量热法方法,将2毫克的粒状基础树脂的试验件以10°C/min的加热速率从30°C加热到200°C,然后以10°C/min的冷却速率冷却至30°C并且再次以10°C/min的加热速率从30°C加热到200°C而获得DSC曲线。吸热曲线的峰顶温度定义为树脂的熔点。进一步,吸热峰的面积定义为树脂的熔化热。作为测量装

置,使用热流式差示扫描量热法装置(由TA Instruments Inc.制造的DSC Q1000)。

[0186] 根据JIS K7171 (2008)测量在表1中的树脂的弯曲模量。将该树脂在230℃热压以制备4毫米片,由此切下80毫米长、10毫米宽和4毫米厚的试验件(标准试验件)。压头的半径R1和载体的半径R2两者都是5毫米,支点之间的距离是64毫米,试验速度是2毫米/分钟。

[0187] 在表1中的MFR是通过前面描述的方法测量的。具体地,根据JIS K7210-1 (2014),在聚丙烯系树脂的情况下在包括230℃的温度和2.16kg的载荷的条件下以及在聚乙烯系树脂的情况下在包括190℃的温度和2.16kg的载荷的条件下进行测量。

[0188] 泡孔控制剂母料:

[0189] 使用由掺合90wt%的聚丙烯系树脂与10wt%的硼酸锌制备的泡孔控制剂母料。

[0190] 在实施例和对比例中使用以下装置制备多层树脂颗粒。具有100毫米的内径和32的L/D的挤出机用作用于形成发泡芯层的挤出机,具有25毫米的内径和32的L/D的挤出机用作用于形成覆盖层的挤出机。将形成发泡芯层的挤出机和形成覆盖层的挤出机的出口连接到用于共挤出的环形模头,使得各自的树脂熔体能够在共挤出环形模头中被层压。

[0191] 实施例1至5和对比例1至5

[0192] 制造多层树脂颗粒:

[0193] 将示于表2和3中的用于形成发泡芯层的树脂和发泡剂母料以母料是5重量份/100重量份的用于形成芯层的树脂的比例提供给第一挤出机,并且在其中熔融-捏合而获得用于形成发泡芯层的树脂熔体。同时,将示于表2和3中的用于形成覆盖层的树脂提供给第三挤出机并且在其中熔融-捏合而获得用于形成覆盖层的树脂熔体。将用于形成发泡芯层的树脂熔体和用于形成覆盖层的树脂熔体引入共挤出模头并且层压,使得用于形成覆盖层的树脂熔体围绕用于形成发泡芯层的树脂熔体,使得覆盖层的重量比例是如表2和3所示的。将层压材料从连接到挤出机的前端部的共挤出模头的小孔共挤出成多层股线,其中在具有通孔的管状芯层的外周上提供覆盖层。然后将股线用水冷却,用制粒机切割至重量约1.5毫克并干燥而得到多层树脂颗粒。在多层树脂颗粒的上述制备中,调整模头的孔径使得树脂颗粒的平均外径D0、平均孔径d0和平均壁厚t0具有示于表2和3中的值。以和发泡珠粒的上述的平均外径D,平均孔径d,平均壁厚t同样的方式测量树脂颗粒的平均外径D0,平均孔径d0,平均壁厚t0。

[0194]

表2

树脂颗粒		实施例					
		树脂 PP1	树脂 1	2	3	4	
用于形成发泡芯层的树脂(树脂组合物(a))	树脂 2	wt%	80	80	95	90	80
用于形成覆盖层的树脂	树脂 3	wt%	-	-	-	-	-
树脂颗粒中的覆盖层的重量百分比	树脂 4	wt%	20	20	5	10	20
熔点MP2-熔点MP1		°C	100	100	100	100	100
平均外径D0		mm	5	5	5	5	5
平均孔径d0		mm	10	10	10	10	10
平均壁厚t0		mm	1.07	1.07	1.05	1.06	1.13
t0/d0		-	0.50	0.50	0.48	0.5	0.65
			0.29	0.29	0.29	0.28	0.24
			0.56	0.56	0.58	0.56	0.37

[0195]

表3

对比比例		1	2	3	4	5
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
用于形成发泡芯层的树脂(树脂组合物(a))	树脂 PP1	100	100	60	-	80
	树脂 1	-	-	-	80	-
	树脂 PP2	-	-	40	20	20
	树脂 2	100	100	100	100	100
用于形成覆盖层的树脂		100	100	100	100	100
树脂颗粒中的覆盖层的重量百分比		5	5	5	5	5
熔点MP2-熔点MP1		-	-	10	16	10
平均外径D0		1.05	1.05	1.07	1.03	1.13
平均孔径d0		0.48	0.48	0.5	0.46	0.65
平均壁厚t0		0.29	0.29	0.29	0.29	0.24
t0/d0		0.59	0.59	0.57	0.64	0.37
树脂颗粒		-	-	-	-	-

[0196] 制造发泡珠粒：

[0197] 接下来，使用上述多层树脂颗粒，制造丙烯系树脂发泡珠粒。

[0198] 首先，将1kg如上所述获得的多层树脂颗粒与3L的作为分散介质的水一起装入配备有搅拌器的5L密闭容器中，向其中注射0.3重量份的作为分散剂的高岭土，0.004重量份(活性成分量)的表面活性剂(商品名:NEOGEN S-20F,由Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制造，

烷基苯磺酸钠),和作为发泡剂的二氧化碳,使得压力(CO<sub>2</sub>注射压力)是如表4和5所示的。

[0199] 然后,在搅拌下,将分散介质的温度提高到示于表4和5中的“发泡温度-5℃”,并且在该温度下保持15分钟。然后,将温度升高到示于表4和5中的发泡温度并且在该温度下保持15分钟,随后,在用二氧化碳施加示于表4和5中的背压,将内容物释放至大气压力而获得具有通孔的大致柱状的发泡珠粒。所获得的发泡珠粒的物理性能示于表4和5中。

[0200] 所添加的分散剂和表面活性剂的量(重量份)基于100重量份的丙烯系树脂颗粒的量。

[0201]

表4

实施例		1	2	3	4	5
发泡条件	发泡温度	152.1	151.8	148.9	150.1	151.8
	CO <sub>2</sub> 的注射压力	3.60	3.60	3.70	3.65	3.50
	背压	3.53	3.4	3.75	3.68	3.40
发泡珠粒	堆积密度	22	22	22.5	23.1	22
	熔点	145.6	145.6	143.3	144.1	145.6
	总熔化热	68.7	68.7	66.3	67.5	68.7
	固有峰的熔化热 ΔH <sub>m</sub>	54.9	53.5	52.1	53.4	54.9
	高温峰的熔化热 ΔH <sub>h</sub>	13.8	15.2	14.2	14.1	13.8
	ΔH <sub>m</sub> /ΔH <sub>h</sub>	3.98	3.52	3.67	3.79	3.98
	平均外径D	3.94	3.90	3.7	3.7	3.72
	平均孔径d	1.59	1.60	1.40	1.45	1.96
	平均壁厚t	1.17	1.15	1.12	1.15	0.88
	t/d	0.74	0.72	0.80	0.79	0.45

[0202]

表5

对比例		1	2	3	4	5
发泡条件	发泡温度	147.5	148.2	154.1	148.6	151.6
	CO <sub>2</sub> 的注射压力	3.80	3.6	3.30	3.7	3.60
	背压	3.70	3.5	3.32	3.62	3.5
	堆积密度	22.5	22.5	22.5	23.1	22.5
	熔点	142.5	142.5	149.1	141.4	145.6
	总熔化热	64.5	64.2	76.3	65.0	71.2
	固有峰的熔化热 $\Delta H_m$	49.8	51.0	62.2	50.7	54.3
	高温峰的熔化热 $\Delta H_h$	14.7	13.2	14.1	14.3	16.9
	$\Delta H_m/\Delta H_h$	3.39	3.86	4.41	3.55	3.21
	平均外径D	3.70	3.80	3.9	3.64	3.80
发泡珠粒	平均孔径d	1.40	1.45	1.55	1.43	1.50
	平均壁厚t	1.15	1.20	1.20	1.11	1.15
	t/d	0.82	0.83	0.77	0.77	0.77
		-	-	-	-	-

[0203] 所获得的发泡珠粒具有如图1所示的管状形状。用光学显微镜观察其横截面显示构成发泡芯层的树脂发泡良好而形成闭孔结构，然而构成覆盖层的树脂没有发泡。

[0204] 通过前述方法测量通孔的平均内径d和发泡珠粒的平均外径D。在发泡珠粒的通孔的平均内径d的测量中，首先在与通孔的穿透方向垂直的方向上在切割面的面积最大的位置处切割发泡珠粒。拍摄发泡珠粒的所获得的切割面的照片。确定照片中的通孔部分的面积



积(即,通孔的横截面积)。计算具有与确定面积相同面积的虚拟完美圆形的直径。计算值代表发泡珠粒的通孔直径。对50个发泡珠粒进行上述测量,将其算术平均值作为发泡珠粒的平均孔径 $d$ 。

[0205] 在发泡珠粒的平均外径 $D$ 的测量中,首先在与孔的穿透方向垂直的方向上在切割面的面积最大的位置处切割发泡珠粒。拍摄所获得的发泡珠粒的切割面的照片。确定照片中的发泡珠粒的面积(即,包括通孔的横截面积的发泡珠粒的横截面积)。计算具有与确定面积相同面积的虚拟完美圆形的直径。计算值代表发泡珠粒的外径。对50个随机选择的发泡珠粒进行测量,将其算术平均值作为发泡珠粒的平均外径 $D$ 。基于  $(D-d)/2$  计算发泡珠粒的平均壁厚 $t$ 。结果示于表4和5中。

[0206] 通过前述方法测量发泡珠粒的堆积密度。具体地,从发泡珠粒组中随机取出发泡珠粒,放入体积为1L的量筒中,使得大量的发泡珠粒以自然沉积的状态累积至1L刻度。测量累积的发泡珠粒的质量 $W1$  [g]。对于不同的发泡珠粒样品,进行该操作5次。使用单位换算,由每个测量值计算每个发泡珠粒样品的堆积密度。将这些计算值的算术平均值作为发泡珠粒的堆积密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ )。

[0207] 通过前述方法测量发泡珠粒的熔点。具体地,根据在JIS K7121 (2012)中描述的热流式差示扫描量热法方法,使用3毫克的发泡珠粒作为试验件,将温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 提高至 $200^\circ\text{C}$ ,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降低至 $30^\circ\text{C}$ ,并且再次以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 $30^\circ\text{C}$ 提高至 $200^\circ\text{C}$ 而获得DSC曲线。确定吸热峰的峰温度并将其作为发泡珠粒的熔点。作为测量装置,使用热流式差示扫描量热法装置(由TA Instruments Inc.制造的DSC Q1000)。

[0208] 通过如前所述的根据JIS K7122 (2012)的测量方法测量发泡珠粒的高温峰发热值和固有峰发热值(低温峰发热值)。首先,取样约3毫克的发泡珠粒,并使用热流式差示扫描量热法装置进行测量而获得DSC曲线,其中温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $30^\circ\text{C}$ 提高至 $200^\circ\text{C}$ 。在下面的说明中,树脂固有的峰被称为A,而出现在较高温度侧的高温峰被称为B。画出发泡珠粒的连接在DSC曲线上在 $80^\circ\text{C}$ 的点 $\alpha$ 和在DSC曲线上在熔化的最终温度 $T$ 的点 $\beta$ 的直线( $\alpha-\beta$ )。熔化的最终温度 $T$ 是这样的交叉点,在该点高温峰B的高温侧的DSC曲线满足基线。接下来,画出这样的线,其与纵坐标平行且经过在固有峰A和高温峰B之间的凹部的底部在DSC曲线上的点 $\gamma$ 。将这个点,在该点处这条线与线( $\alpha-\beta$ )相交,称为 $\sigma$ 。

[0209] 高温峰B的面积是由高温峰B的曲线,线段( $\sigma-\beta$ )和线段( $\gamma-\sigma$ )限界的面积,并且对应于高温峰发热值 $\Delta H_h$ 。固有峰的面积是由树脂固有峰A的曲线,线段( $\alpha-\beta$ )和线段( $\gamma-\sigma$ )限界的面积,并且对应于固有峰发热值 $\Delta H_m$ 。通过将高温峰发热值和主要吸热峰发热值(固有峰发热值)相加,计算发泡珠粒的总熔化热。

[0210] 作为测量装置,使用热流式差示扫描量热法装置(由TA Instruments Inc.制造的DSC Q1000)。

[0211] 制造发泡珠粒模制品:

[0212] 使用所获得的发泡珠粒进行发泡珠粒模制品的模内模制。

[0213] 首先,将发泡珠粒填充在长300毫米、宽250毫米、厚60毫米的扁平模具中。通过使用蒸汽作为加热介质的加压模制方法进行模内模制而获得平板状发泡珠粒模制品。

[0214] 在模内模制期间的加热方法如下。通过供给蒸汽5秒同时保持模具两侧的排水阀

处于打开状态来进行预热。然后,在比示于表6和7中的模制蒸气压低0.04MPa (G) 的压力进行单向流动加热。进一步,在比完全加热所用的压力低0.02MPa (G) 的压力进行逆单向流动加热。其后,在示于表5至7中的模制蒸气压 [MPa (G) ; 表压], 用蒸汽进行加热。

[0215] 在加热完成后,解除压力,进行水冷,直至连接到模具的内表面的表面压力计的值降低至0.04MPa (G)。然后打开模具。将模制品从模具空腔中取出,在60°C在烘箱中老化12小时,然后缓慢冷却以获得发泡珠粒模制品。所获得的模制品的物理性能示于表6和7中。由此,获得具有60毫米的厚度且具有相互连通的孔隙的平板状发泡珠粒模制品。表6和7显示了发泡珠粒模制品的物理性能和熔融可结合性评估。

[0216]

表6

实施例		1	2	3	4	5			
模内模制	蒸气压范围1	0.12-0.20	0.12-0.20	0.10-0.18	0.12-0.20	0.12-0.20			
	蒸气压范围2	0.12-0.20	0.12-0.20	0.10-0.18	0.12-0.20	0.12-0.20			
	裂化	12	12	12	12	12			
发泡珠粒模制品	模制蒸气压	MPa(G)	0.12	0.12	0.10	0.12	0.12	0.20	
	模制品(具有表层)的密度	kg/m <sup>3</sup>	26.6	27.2	27	27	27	27	27
	收缩百分比	%	1.8	2.3	2	2.0	2.3	2.0	2.3
	熔融结合的评估	-	A	A	A	A	A	A	A
	复原性的评估	-	A	A	A	A	A	A	A
	模制品(无表层)的密度	kg/m <sup>3</sup>	27.5	27.7	28	28	28	28	28
	在50%应变的压缩应力	kPa	195	205	195	200	185	200	190
孔隙率	%	27	24	28	25	26	27	23	23

[0217]

表7

对比例		1	2	3	4	5	
模内模制	蒸气压范围1	0.16-0.22	0.12-0.20	0.18-0.24	0.12-0.20	0.16-0.24	
	蒸气压范围2	-	0.12-0.16	-	0.12-0.16	-	
	裂化	12	12	12	12	12	
发泡珠粒模制品	模制蒸气压	MPa(G)	0.12 0.20	0.18	0.12 0.20	0.16	
	模制品(具有表层)的密度	kg/m <sup>3</sup>	28.1 28.0	27	29.0 30.0	29	
	收缩百分比	%	2.0 2.0	1.8	2.0 2.1	1.8	
	熔融结合的评估	-	A	A	A	A	
	复原性的评估	-	A	A	A	A	
	模制品(无表层)的密度	kg/m <sup>3</sup>	28	29 30	27.5	27.5 27.7	30
	在50%应变的压缩应力	kPa	180	170 200	204	190 220	180
	孔隙率	%	28	28 15	27	27 14	31

[0218] 在表6和7中，“蒸气压范围1”是可模制的范围。以0.02MPa (G) 间隔在0.08和0.30MPa (G)之间变化的蒸气压下制备发泡珠粒模制品。根据如下所述的标准对所制备的模制品评估熔融可结合性和可复原性两项,并且在所有两项中评估为“A”的那些模制品被认

为是可接受的。”蒸气压范围1”是指提供这种可接受制品的蒸气压范围。具有从下限值到上限值的可模制蒸气压的较宽范围的发泡珠粒被认为具有较宽的可模制范围和更好的模具-可模制性。进一步,可以被模制的显示出蒸气压的下限值的发泡珠粒被认为是更好地能够在较低的压力下被模制并且具有优异的模内-模制性。

[0219] 在表6和7中,“蒸气压范围2”是能够提供高孔隙率模制品的范围。进一步测量如上制备的发泡珠粒模制品它们的孔隙率。“蒸气压范围2”是指在上述可模制范围内并且提供具有20%或更大的孔隙率的发泡珠粒模制品的蒸气压范围。

[0220] 在表6和7中,物理性能和评估如下确定。

[0221] 发泡珠粒模制品的密度:

[0222] 通过将通过模内模制获得的具有表层的模制品的重量(g)除以由模制品的外部尺寸确定的体积(L)计算发泡珠粒模制品(具有表层)的密度。对在大气压下在23°C和50%相对湿度老化48小时的发泡珠粒模制品进行测量。

[0223] 通过前述方法确定发泡珠粒模制品的孔隙率。具体地,将从除表层外的发泡珠粒模制品切下的长20毫米,宽100毫米和厚20毫米的长方体形状试验件浸没在含醇容积中,从该醇的液面上升测量试验件的真实体积 $V_t$  ( $\text{cm}^3$ )。接下来,表观体积 $V_a$  ( $\text{cm}^3$ )由试验件的外部尺寸(长\*宽\*高)确定。由所获得的真实体积 $V_t$ 和表观体积 $V_a$ ,根据上述公式(2),确定发泡珠粒模制品的孔隙率。

[0224] 收缩百分比:

[0225] 发泡珠粒模制品的收缩百分比如下测量。

[0226] 发泡珠粒模制品的收缩百分比[%]由以下确定:

[0227]  $(300[\text{mm}] - \text{模制品的长边长度}[\text{mm}]) / 500[\text{mm}] \times 100$ 。

[0228] “300[mm]”是模制模头的长边尺寸。“模制品的长边长度[mm]”是通过其中将实施例和对比例中获得的发泡珠粒模制品已经在80°C在大气中老化12小时,然后缓慢冷却,然后在23°C在大气中进一步老化6小时后测量其长边长度的方法获得的测量值。

[0229] 发泡珠粒的熔融可结合性的评估:

[0230] 使发泡珠粒模制品弯曲和断裂。观察其断裂面以便确定通过断裂面上存在的破碎的发泡珠粒的数目除以断裂面上存在的全部发泡珠粒的数目而获得的材料断裂率(%)。根据以下标准进行评估。

[0231] A:当发泡珠粒模制品断裂时,发泡珠粒的材料断裂率为90%或更大;

[0232] B:当发泡珠粒模制品断裂时,发泡珠粒的材料破坏率为小于90;

[0233] 发泡珠粒的可复原性的评估:

[0234] 使用长300毫米,宽250毫米和厚60毫米的平板状模具进行模内模制。测量所获得的发泡珠粒模制品在四个角附近(从角向中心间隔10毫米)和中央部分(纵向和横向均二等分部分)处其的厚度。接下来,计算基于四个角中最厚部分的厚度的中央部分的厚度的比值(%)。当比值为90%或更大时分配评估A,并且当比值小于90%时分配评估B。

[0235] 在50%应变的压缩应力:

[0236] 从除其表层外的发泡珠粒模制品的中央部分切出长50毫米,宽50毫米和厚25毫米的试验件。根据JIS K6767(1999)以10mm/min的压缩速率进行压缩测试以测量50%压缩应力。用于该测量的试验件的密度作为发泡珠粒模制品(无表层)的密度示于表中。以与测量

发泡珠粒模制品的密度相同的方式测量发泡珠粒模制品(无表层)的密度,不同之处在于所使用的试验件是从模制品以除去表层的方式切下的。

[0237] 借助在实施例中使用的本发明的发泡珠粒,具有高孔隙率发泡珠粒模制品能够在宽范围的模制蒸气压被模制。具体地,本发明的发泡珠粒允许在低至约0.12MPa(G)的模制蒸气压进行模内模制。进一步,即使在包括0.20MPa的模制蒸气压的高压条件下,也能够获得具有20%或更大的孔隙率发泡珠粒模制品。所获得的模制品重量轻并且具有优异的刚性。

[0238] 进一步,在实施例3中,其中高熔点树脂PP2的含量为5wt%,可模制的水蒸气压力的下限显示出0.10MPa(G)的特别低的值。

[0239] 对比例1是其中不含有高熔点树脂PP2而由低熔点树脂PP1形成发泡芯层并且其中使固有峰发热值与高温峰发热值的比值低的例子。模制水蒸气压力高并且可模制的范围窄。进一步,在50%应变时的压缩应力略低。

[0240] 对比例2是其中不含有高熔点树脂PP2而由低熔点树脂PP1形成发泡芯层并且其中将固有峰发热值与高温(峰)发热值的比值设置为与实施例1相同水平的实施例。虽然低压模制是可能的,但在50%应变的压缩应力稍低。另外,在高模制蒸气压条件下孔隙率降低。

[0241] 对比例3是其中使用大量40wt%的高熔点树脂PP2的实施例。高熔点树脂PP2的效果如此之大以致于需要高模制蒸气压。

[0242] 对比例4是其中使用具有低熔点的树脂2代替低熔点树脂PP1的实施例。在高模制蒸气压条件下,孔隙率降低。

[0243] 对比例5是其中树脂组合物与实施例1相同并且其中通过提高发泡温度将固有峰发热值与高温峰发热值的比值控制得小的实施例。模制蒸气压高,使得所获得的发泡珠粒模制品的在50%应变的压缩应力稍低。在对比例1、3和5中,“蒸气压范围2”的下限高、低压可模制性差,因此未评估“蒸气压范围2”。

[0244] 符号说明:

[0245] 1:发泡珠粒模制品

[0246] 2:发泡珠粒

[0247] 3:发泡芯层

[0248] 4:通孔

[0249] 5:覆盖层

[0250] 6:孔隙

[0251] 12:发泡珠粒。

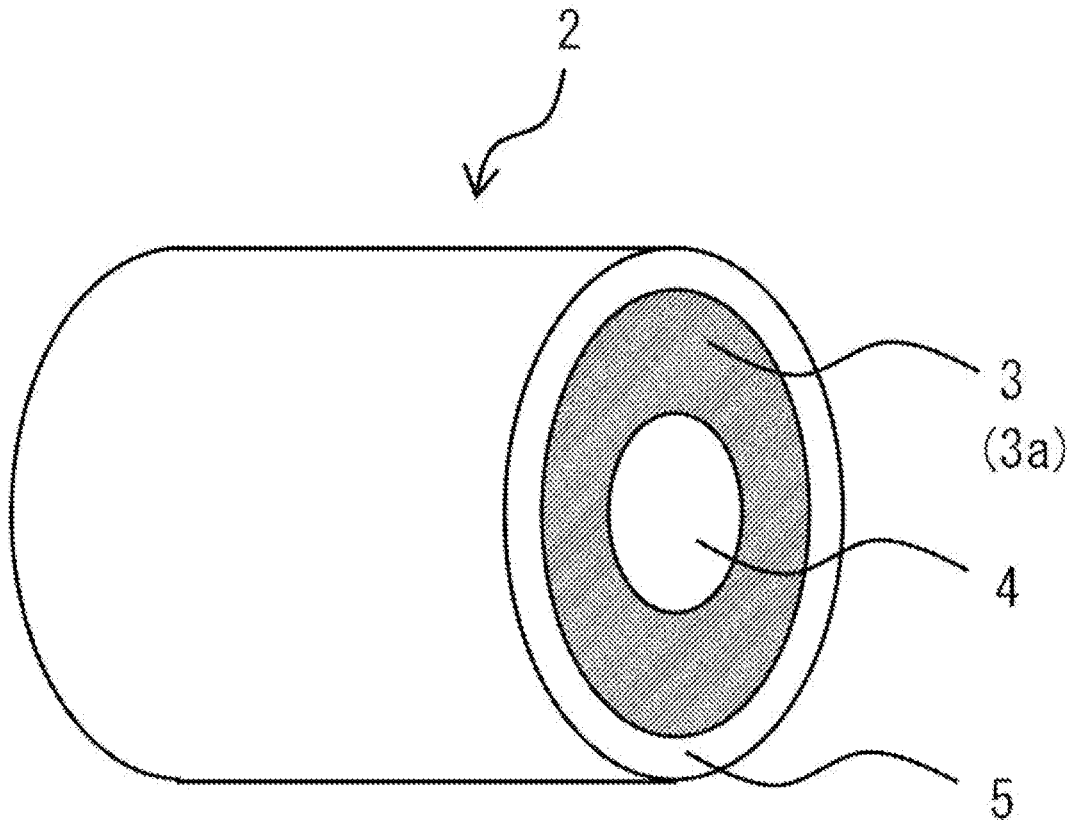


图 1

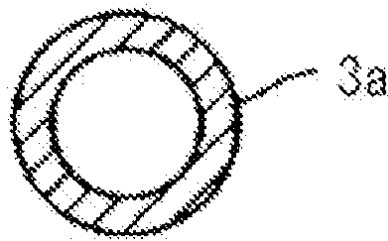


图 2(a)

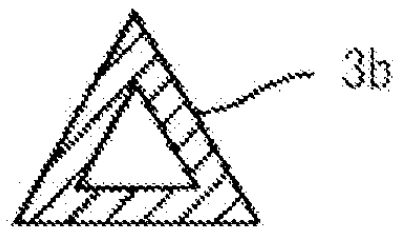


图 2(b)

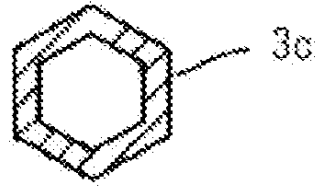


图 2(c)

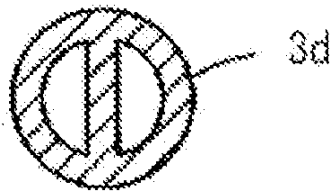


图 2(d)



图 2(e)

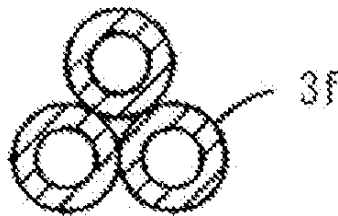


图 2(f)

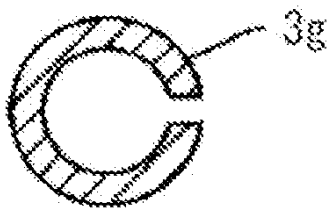


图 2(g)



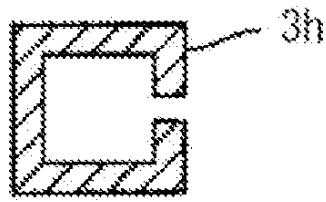


图 2(h)

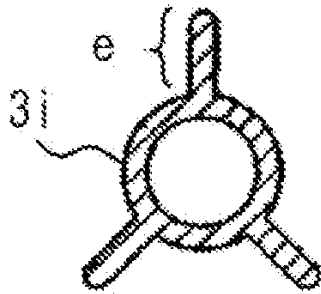


图 3(a)

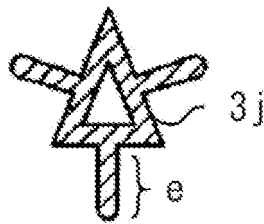


图 3(b)

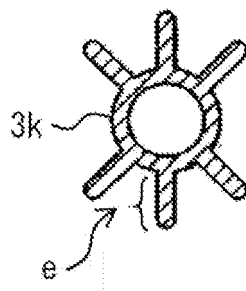


图 3(c)

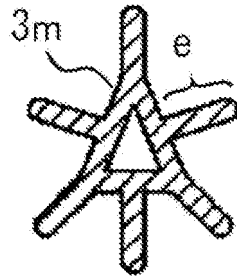


图 3(d)

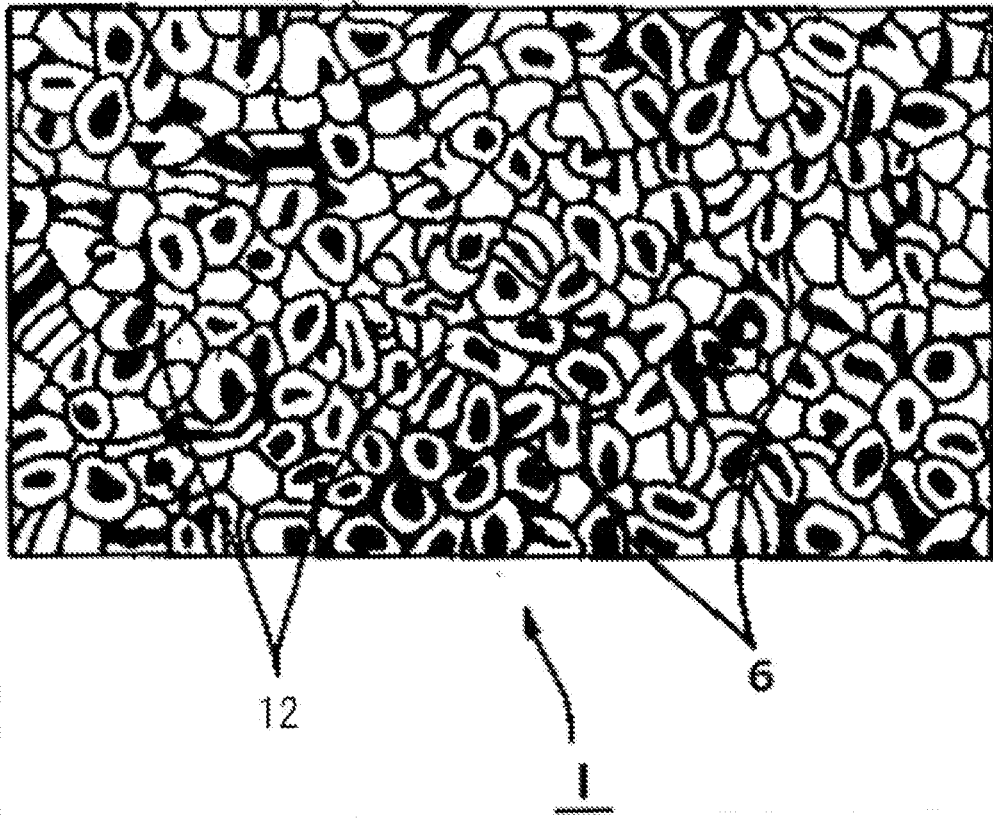


图 4

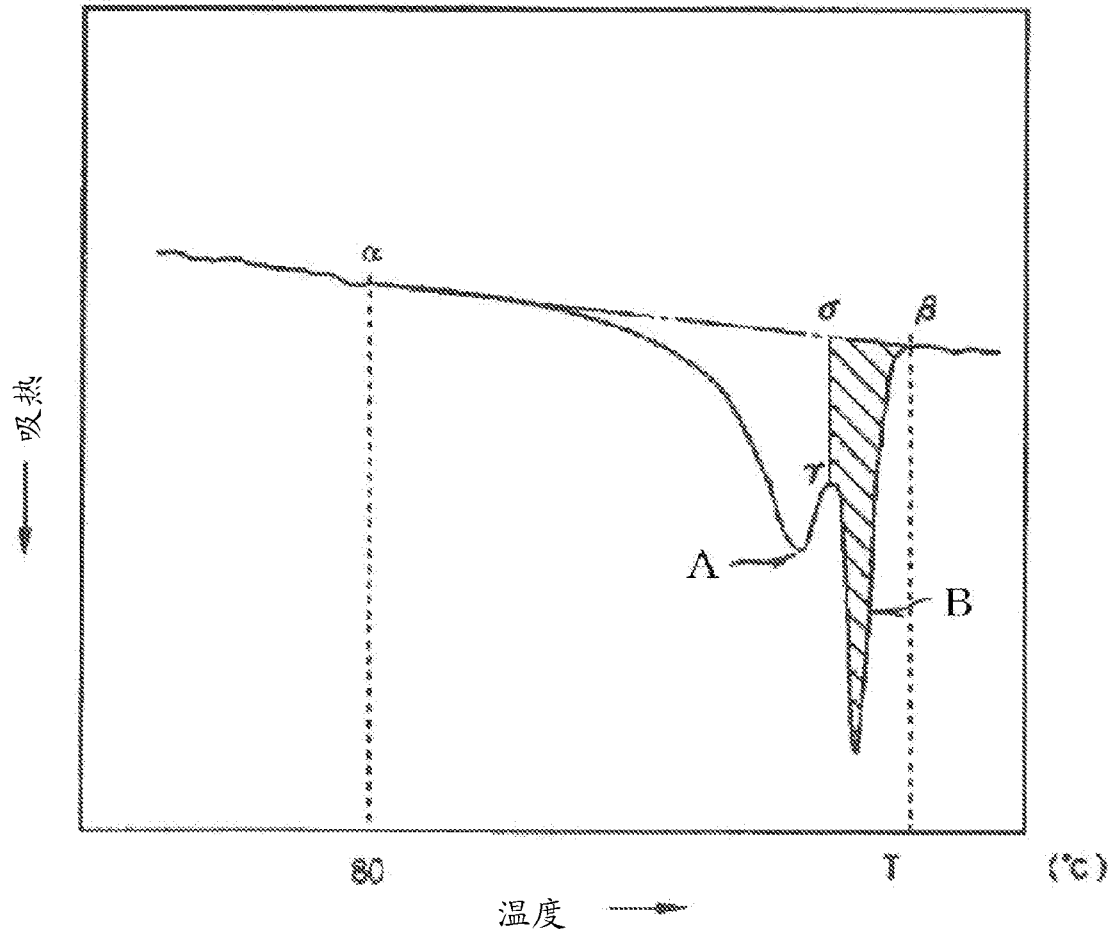


图 5