

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4460074号
(P4460074)

(45) 発行日 平成22年5月12日 (2010. 5. 12)

(24) 登録日 平成22年2月19日 (2010. 2. 19)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 45/00 (2006. 01)	B 2 9 C 45/00
B 2 9 C 45/17 (2006. 01)	B 2 9 C 45/17
B 2 9 C 45/26 (2006. 01)	B 2 9 C 45/26
B 2 9 K 105/04 (2006. 01)	B 2 9 K 105/04

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平10-534523	(73) 特許権者	トレクセル・インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成10年1月16日 (1998. 1. 16)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州〇 1 8
(65) 公表番号	特表2001-508718 (P2001-508718A)		〇 1, ウォバーン, シックス・ロード
(43) 公表日	平成13年7月3日 (2001. 7. 3)		4 5
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/000773	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開番号	W01998/031521	(74) 代理人	弁理士 今井 庄亮
(87) 国際公開日	平成10年7月23日 (1998. 7. 23)	(74) 代理人	弁理士 増井 忠武
審査請求日	平成15年1月17日 (2003. 1. 17)	(74) 代理人	弁理士 栗田 忠彦
(31) 優先権主張番号	60/035, 631	(74) 代理人	弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成9年1月16日 (1997. 1. 16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/068, 350		
(32) 優先日	平成9年12月19日 (1997. 12. 19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微孔質材料の射出成形

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー材料と臨界超過の流体との単一相溶液を、0. 3 1 8 c m (0. 1 2 5 インチ) 未満の内部寸法を有する部分を含む型内に導入し、前記単一相溶液は、前記型内に導入されたときに核形成し、そして、そのポリマー材料をその型内で固化して、0. 3 1 8 c m (0. 1 2 5 インチ) の未満の横断面寸法を有する少なくとも一部を含み、平均直径 1 0 0 ミクロン未満のサイズの気泡を含有する微孔質ポリマー物品を形成させることを含む成形ポリマー部分の形成方法において、前記導入及び固化工程が 1 0 秒未満内で行われ、前記微孔質ポリマー物品の (長さ／厚さ) の値が、少なくとも 7 5 である前記形成方法。

【請求項 2】

臨界超過の流体と混合したポリマー材料を、0. 1 2 7 c m (0. 0 5 0) インチ未満の内部寸法を有する部分を含む型内に導入することを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ポリマー材料と臨界超過の流体との単一相溶液を、0. 3 1 8 c m (0. 1 2 5 インチ) 未満の内部寸法を有する部分を含む型内に導入し、前記単一相溶液は、前記型内に導入されたときに核形成し、そして、そのポリマー材料をその型内で固化して、0. 3 1 8 c m (0. 1 2 5 インチ) の未満の横断面寸法を有する少なくとも一部を含み、平均直径 1 0 0 ミクロン未満のサイズの気泡を含有する微孔質ポリマー物品を形成させることを含む成形ポリマー部分の形成方法において、前記微孔質ポリマー物品の (長さ／厚さ) の値が、少なくとも 7 5 である、前記形成方法。

10

20

【請求項 4】

臨界超過の流体と混合したポリマー材料を、0.127 cm (0.050 インチ) 未満の内部寸法を有する部分を含む型内に導入することを含む請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記臨界超過の流体は、二酸化炭素である請求項 3 記載の成形ポリマー部分の形成方法。

【請求項 6】

前記臨界超過の流体は、窒素である請求項 3 記載の成形ポリマー部分の形成方法。

【請求項 7】

前記混合物は、核形成される前に、ポリマー材料と臨界超過の流体との単一相溶液である請求項 3 記載の成形ポリマー部分の形成方法。

【請求項 8】

前記混合物が、核形成通路を通して型内に運ばれたとき、前記混合物の圧力低下によって核形成される請求項 3 記載の成形ポリマー部分の形成方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、一般にポリマー構造用フォームの加工に関し、更により特定すると、微孔質の構造用フォームおよびシステム並びに製造方法に関する。

発明の背景

構造用発泡材料は、公知であり、そして物理的発泡剤を溶融ポリマー流中に注入し、ポリマー中の発泡剤を分散してポリマー中に発泡剤気泡の二相混合物を形成し、その混合物を所望形状を有する金型中に射出し、次いでその混合物をその中で固化させることにより製造できる。混合物の圧力降下により、ポリマー中の気泡は成長することができる。物理的発泡剤の代わりに、化学的発泡剤が、使用できそしてそれはポリマー材料中で化学反応をうけて気体の形成をもたらす。化学的発泡剤は、一般に臨界温度で分解しそして窒素、二酸化炭素、または一酸化炭素のような気体を放出する低分子量の有機化合物である。幾つかの条件下では、気泡が分離したままであるように製造でき、そして独立気泡材料をもたらす。他の、典型的にはより厳しい発泡条件下では、気泡は破裂するかまたは相互に連結しそして連続気泡材料をもたらす。特許文献において記載された標準射出成形技術の実例は、次の通りである。

米国特許第 3, 436, 446 号 (Angell) は、金型の圧力および温度を制御することにより充実スキン層を有する発泡プラスチック製品の成形方法および成形装置を記載する。米国特許第 4, 479, 914 号 (Baumrucker) は、発泡製品の形成方法を記載しており、この方法において金型キャビティは気体で加圧され、発泡剤が注入された材料からキャビティ中に早期に拡散することが防止される。予備加圧気体は、発泡されるべき材料の射出中にガス抜きされ、最終的に真空室を真空にしそして金型キャビティの全体に亘って材料を取り出す。

微孔質材料は、典型的には非常に小さい気泡の大きさを有するポリマーフォームと定義されそして種々の微孔質材料が、米国特許第 5, 158, 986 号および米国特許第 4, 473, 665 号に記載されている。これらの特許は、ポリマー材料と物理的発泡剤から成る単一相溶液を、非常に高密度の核形成の部位を作るために要求される熱力学的不安定性に委ね、次いで制御された気泡を成長させ微孔質材料を製造することを記載する。米国特許第 4, 473, 665 号 (Martini-Vvedensky) は、微孔質製品を製造するための成形システムおよび製造方法を記載する。ポリマーペレットを、気体の発泡剤で予備加圧し次いで通常の押出機中で溶融して発泡剤と溶融ポリマーの溶液を形成し、次いでこれを加圧された金型キャビティ中に射出する。金型内の圧力は、与えられた初期飽和に対して溶融温度で気体の発泡剤の溶解圧力以上に保持される。成形された製品の温度が、ほぼ臨界核形成温度まで下がったとき、金型の圧力は、典型的には周囲まで下がり、そしてその製品は発泡せしめられる。

米国特許第 5, 158, 986 号 (Cha et al.) は、微孔質製品を製造するための択一的成形システムおよび製造方法を記載する。ポリマーペレットを、通常の押出機中に導入し

10

20

30

40

50

次いで溶融する。超臨界状態の二酸化炭素の発泡剤は、押出バレル中で確立され次いで発泡剤とポリマー材料から成る均質な溶液を形成するために混合される。押出バレルの部分が、加熱されその結果混合物はバレルの中を通して流れるにつれて、熱力学的不安定性が作られ、これにより溶融されたポリマー材料中の核形成の部位を作る。核形成された材料は、加圧された金型キャビティ中に押し出される。金型内の圧力は、空気の反対圧力により保持される。気泡の成長は、金型キャビティを膨張させるとき、金型キャビティ内部で生じそしてその中の圧力は急速に減少し；金型の膨張は、小さな気泡の大きさと大きな気泡密度を有する成形されかつ発泡した製品を与える。核形成および気泡成長は、技術に従い別個に生じる；熱的に誘発された核形成は、押出機のパレル内で生起し、そして気泡の成長は金型内で生起する。

10

上記のおよび他の報告は、微孔質材料の製造および射出成形による材料の製造に関連する幾つかの技術を報告しているけれども、当該技術分野では改善された微孔質射出成形法に対する要求が、存在する。

従って、本発明の目的は、微孔質の構造用フォームおよび、特に非常に薄い製品の製造において、有効な射出成形システムおよび方法を提供することにある。微孔質の構造用フォームの射出成形において有用であり、しかも通常のフォームの射出成形および微孔質または通常のフォームの連続押出においても有用であるシステムおよび方法を提供することは、もう一つの目的である。

発明の要約

本発明は、成形品を製造することのできる射出成形システムおよび方法並びに多様の発泡材料を形成するためのシステムおよび方法に関する。明細書中に記載される発明の種々の面の各々における、一つのセットの態様において、材料は、通常の発泡材料（微孔質材料を規定しない気孔の大きさ、密度等）であり、他のセットの態様は、材料が微孔質の材料である。

20

本発明は、一つの面によれば、微孔質の構造用発泡製品を製造するために組み立てられた射出成形システムを含む。そのシステムは、微孔質材料の先駆物質を受け取るために設計された押出機の端部に入り口を有する押出機、成形室およびその入り口を成形室と接続する密閉通路を含有する。成形室は、ポリマー材料と発泡剤の非核形成の均質流体の単一相溶液を受け取るために、通路内に高圧の流動状態のポリマー材料と発泡剤の非核形成の均質流体の単一相溶液を含むために、そして入り口端部から成形室の方の下流方向の通路内で流動流として溶液を前進させるために組み立てられそして配置される。密閉通路は、核形成用細道を含みそしてそこにおいて通過する単一相の溶液中の発泡剤は核形成される。核形成用細道は、ポリマー材料と非核形成発泡剤の均質な流体の単一相溶液を受け取るポリマー受け取り端部、核形成されたポリマー材料を放出するために組み立てられかつ配置された核形成されたポリマー放出端部、および受け取り端部を放出端部に接続する流体細道を含むために組み立てられている。所望により、ポリマー放出端部は、成形室のオリフィスを画成するか、または成形室と流体接続することができる。核形成用細道は、約6重量%の二酸化炭素と均質に混合された流体ポリマーが、1時間につき約40ポンドの流体の速度で細道中を通過するとき、少なくとも約0.1 GPa/秒、または少なくとも約0.3 GPa/秒、または少なくとも約1.0 GPa/秒、または少なくとも約3 GPa/秒の流体ポリマーの圧力降下速度を作り出すような長さで断面寸法を有するために組み立てられる。核形成用細道は、細道中の流れる流体ポリマーが、変化しやすい圧力降下速度および/または温度上昇に委ねられるように変動する断面寸法を有するために組み立てることができる。

30

40

発明のもう一つの面によれば、高圧で気泡の成長を防止するために高圧で核形成されたポリマー材料を含有するために組み立てられかつ配置された成形室を有するシステムが、提供される。加圧された成形室は、そのような高圧で核形成されたポリマー材料を含有するために流動的にまたは機械的に加圧できる。加圧された成形室の圧力を減少させた後に、ポリマー材料は、所望の微孔質ポリマー製品の形状に固化できる；なぜなら、成形室はそのような内部形状を有するように組み立てられかつ配置されているからである。更に、本

50

発明のもう一つの面によれば、押し出される材料の先駆物質を受け取るために設計された入り口、発泡剤と発泡ポリマー製品の先駆物質の流体非核形成混合物を先駆物質に放出するために設計された出口を有するバレル、発泡剤の源に接続可能なオリフィス、およびバレル内で往復運動のために取り付けられたスクリューを有するシステムが、提供される。押出システムは、発泡剤の源に接続可能な少なくとも二個のオリフィスを有することもでき、そしてそのオリフィスは、スクリューが往復運動するとき少なくとも二個のオリフィスを通過してバレルに非核形成混合物を逐次的に導入するためにバレルの軸に沿って縦方向に配置できる。そのシステムは、第一のバレルと縦に一行になって接続される第二の押出バレルを含むこともでき、そしてそこでは第二のバレルは流体非核形成混合物を受け取るために設計された入り口を有しそしてバレル内部で往復運動のために取り付けられたスクリューを有する。

10

もう一つの面によれば、本発明は、ポリマー先駆物質と発泡剤の非核形成流体の単一相溶液の連続流を確立し、流を核形成して混合物の核形成された流を作り、核形成された流を閉鎖容器の中に通過させ、次いで混合物を閉鎖容器の形状に固化させるための方法を提供する。所望により、流は、それを少なくとも 0.1 GPa / 秒の割合の圧力降下に連続的に委ねることにより連続的に核形成でき、その間に核形成材料の連続流を作るために、流を閉鎖容器内に通過させる。択一的に、その方法は、非核形成流が最初に閉鎖容器の中を通過するように閉鎖容器中に流を通過させ、次いで非核形成材料を通過させる間に、少なくとも約 0.1 GPa / 秒の割合でそれを圧力降下に委ねることにより間欠的に流を核形成することを含む。逆に、核形成された材料を、最初に閉鎖容器中を通過させ、次いで非核形成材料を通過させるように、核形成流を閉鎖容器中を通過させてもよい。その方法は、閉鎖容器から固化した微孔質製品を取り出すこと、そして約 10 分未満の時間内に閉鎖容器中に第二の核形成混合物を提供し、第二の混合物を閉鎖容器の形状に固化させること、および第二の固化した微孔質製品を閉鎖容器から取り出すことも含む。

20

本発明は、発泡ポリマー材料の先駆物質と発泡剤の装入量を蓄積し、装入量の少なくとも約 2 % を定める装入量の第一の部分を、装入量の平均温度より少なくとも約 10°C より高い温度に加熱し、次いでその装入量を成形室内に射出する方法も提供する。

また、成形室と流体接続されたアキュムレータ内に、本質的に発泡剤を含まない流体ポリマー材料を含んで成る第一の部分および発泡剤と混合された流体ポリマー材料を含んで成る第二の部分を含む装入量を蓄積し、次いでアキュムレータからその挿入量を成形室に射出することを含む方法も提供される。

30

発泡ポリマー材料の先駆物質と発泡剤の流体の単一相溶液を、押出装置と流体接続しているアキュムレータから成形室内に射出し、その間溶液を核形成して核形成された混合物を作り、次いでその混合物を成形室内でポリマー微孔質製品として固化させることを含む方法も提供される。

押出しスクリューが、バレル内で軸方向に移動する間に、ポリマー押出装置の押出機バレルの中に発泡剤を射出することを含む方法も提供される。

押出スクリューからの発泡剤を、ポリマー押出装置のバレル内に注入することを含む方法も提供される。

押出装置のバレル中で流体ポリマー製品の先駆物質を確立し、その流体先駆物質の一部をバレルから取り出し、流体先駆物質の一部を発泡剤と混合して発泡剤と流体先駆物質の一部の混合物を形成し、次いでその混合物をバレル内部に導入することを含む方法も提供される。

40

超臨界の流体添加剤と混合したポリマー材料を、約 0.125 インチ未満の内部寸法を有する部分を含む金型中に導入し、次いでそのポリマー材料を金型中で固化させることを含む方法も提供され、この方法で導入工程と固化させる工程は、10 秒未満の時間内で行われる。

超臨界の流体と混合したポリマー材料を、約 0.125 インチ未満の内部寸法を有する一部を含む金型中に導入し、次いでポリマー材料を金型中で固化させることを含む方法も提供される。

50

少なくとも二種の異なる溶融ポリマー成分と超臨界の流体発泡剤との混合物を確立し、次いでその混合物を押し出して少なくとも二種の成分から成る非離層フォームを形成することを含む方法も提供される。

ポリマー材料と発泡剤の単一相溶液を、開口金型中に射出し、次いで金型を閉じそして金型の形状の微孔質製品を形成することを含む方法も提供される。

ポリマー材料と発泡剤の単一相の非核形成溶液確立し、その溶液を成形室中に導入し、その間溶液を核形成し、金型を割りそれにより気泡成長を生じさせ、次いで成形室の形状と類似する形状を有するが、成形室よりもより大きい微孔質ポリマー製品を回収することを含む方法も提供される。

微孔質ポリマー材料の先駆物質と発泡剤の非核形成の均質流体の単一相溶液を押出機中で形成し、成形室をその溶液を充填しその間溶液を核形成し、成形室内部で核形成された微孔質ポリマー材料先駆物質を形成する方法も含む。

ポリマー／発泡剤混合物を、約400°F未満の溶融温度の成形室中に射出し、次いで成形室中で少なくとも約5%の気孔率および長さ対厚さの比率が少なくとも約50:1を有する固体フォームポリマー製品に成形することを含む方法も提供される。

本発明のシステムは、発泡ポリマー材料の先駆物質と発泡剤を受け取るための入り口および出口を有するアキュムレータ、アキュムレータの出口と流体接続する入り口を有する成形室、およびシステムの操作中に、成形室に隣接するアキュムレータの第一の区画を、アキュムレータの平均温度よりも少なくとも約10°Cより高い温度に加熱するために組み立てられかつ配置されたアキュムレータと係合する加熱装置を含むシステムを含む。

発泡ポリマー材料の先駆物質を受け取るための入り口を有しそしてその先駆物質から流体ポリマー材料を製造するために取り付けられかつ配置された押出機、押出機から流体ポリマー材料を供給するために設けられた第一の出口、物理的発泡剤の源と接続可能な第一の出口の下流の発泡剤入り口、流体ポリマー先駆物質と発泡剤の混合物を製造するために組み立てられかつ配置された発泡剤入り口の下流の混合領域、および流体ポリマー先駆物質と発泡剤の混合物を供給するために設けられた混合領域の下流の第二の出口を有する押出機、並びにその押出機の第一の出口に流体接続された第一の入り口および押出機の第二の出口に流体接続された第二の入り口を有するアキュムレータを含むシステムも提供される。

射出成形された微孔質材料を製造するためのシステムも提供され、そのシステムは、ポリマー材料と発泡剤の非核形成の均質流体の単一相溶液を放出するために設計された押出機の出口に出口を有する押出機、およびその押出機の出口と流体接続する入り口を有する成形室を含む。そのシステムは、押出機の出口から成形室の入り口まで単一相溶液を供給しそして、成形室の充填中に、単一相溶液を核形成して成形室内で核形成された微孔質ポリマー材料先駆物質を形成するために組み立てられかつ配置される。

押し出される材料の先駆物質を受け取るために設計された入り口、非核形成発泡剤と先駆物質の流体混合物を放出するために設計された出口を有するバレル、発泡剤の源と接続可能なオリフィス、およびバレル内部で往復運動するために取り付けられたスクリュウを含む押出システムも提供される。

微孔質のポリマー材料の先駆物質および発泡剤を放出するために設計された押出機の出口端部に出口を有する押出機、並びにその押出機の出口と流体接続する入り口を有する成形室を含む、射出成形された微孔質材料を製造するためのシステムも提供される。そのシステムは、微孔質のポリマー材料の先駆物質と発泡剤を周期的に成形室に射出するために組み立てられかつ配置される。

本発明は、押し出される材料の先駆物質を受け取るために設計された入り口、および非核形成発泡剤と先駆物質の流体混合物を放出するために設計された出口を有するバレル、並びに発泡剤の源と接続されるオリフィスを含む押出システムも提供される。スクリュウは、バレル内部で往復運動のために取り付けられる。

もう一つの面において、本発明は、押出スクリュウが、バレル内部で軸方向に移動している間に、発泡剤をポリマー押出装置の押出機バレル中に注入することを含む方法を提供す

10

20

30

40

50

る。一つ態様において、その方法は、押出スクリーからの発泡剤をポリマー押出装置のバレル中に注入することを含む。この注入方法は、あらゆる多様の微孔質および通常の技術と共に使用できる。もう一つの面において、本発明は、スクリー内部で、そのスクリーの表面でオリフィスと流体接続するルーメンを含むポリマー押出装置のバレル内部で回転するために組み立てられかつ配置された押出スクリーを含む。ルーメンは、発泡剤を押出バレルに注入するために使用できる。

もう一つの面において、本発明は、射出成形製品を製造するためのシステムを提供する。そのシステムは、押出機、成形室、押出機と成形室を流体的に接続するランナー、およびランナーと熱的に連通する温度制御装置を含む。もう一つの面において、本発明は、押出機中で発泡剤と射出成形される材料の先駆物質との流体混合物を確立し、その混合物をランナーを通過して成形室中に入れ、成形室中で流体混合物の一部を固化し、その間ランナー中の混合物の一部を流動状態に保持し、次いで追加の流体混合物をランナー中に注入し、これにより流体混合物およびランナーの一部を成形室に強送することを含む。

本発明は、流体ポリマー製品の先駆物質の一部を押出バレルから取り出し、その流体先駆物質の一部を発泡剤と混合して混合物を形成し、次いでその混合物を再度バレルに導入することを含む方法も提供する。

本発明は、押出機バレルを有する押出機、成形室、およびバレル中の第一の上流オリフィス、バレル中の第二の下流オリフィスと流体接続する混合室、並びに発泡剤の源を含むシステムも提供される。

もう一つの面において、本発明は、約0.125インチ以下の断面寸法を有する少なくとも一つの部分を含む成形室の形状と本質的に同一である形状を有する成形発泡製品を提供する。

もう一つの面は、三次元に対応する三つの交差する、主軸を有する三次元微孔質ポリマー製品を含み、その三次元の一つは第二の垂直軸に沿った位置の関数として変化する第一の軸と関連し、その製品は約0.125インチ以下の断面寸法を有する少なくとも一つの部分を含む。

もう一つの面において、本発明は、長さ対厚さの比率が少なくとも約50:1を有する射出成形されたポリマー製品を提供し、そのポリマーは約10未満のメルトインデックスを有する。

もう一つの面において、本発明は、長さ対厚さの比率が少なくとも約120:1を有する射出成形されたポリマー製品を提供し、そのポリマーは約40未満の溶融流量を有する。

もう一つの面において、本発明は、少なくとも約5%の気孔率を有し、そしてゆがみがない表面とヒトの肉眼に見える渦巻きを有する射出成形されたポリマーフォームを提供する。

もう一つの面において、本発明は、少なくとも約20%の気孔率で約0.125インチ未満の厚さを有する製品を提供する。そのような製品の製造方法は、同様に提供され、その方法は超臨界の流体と混合されたポリマー材料を、約0.125インチ未満の内部寸法を有する部分を含む金型に導入し、次いでポリマー材料を金型中で固化することを含み、導入工程および固化工程は、10秒未満の時間内で行われる。

本発明の他の利点、新規な特徴および目的は、模式的でありそして一定の率で縮尺して描かれることを意図していない添付図面と共に考察するとき、本発明の以下の詳細な記載から明らかになるであろう。図面において、種々の図面において描かれている各々の同一またはほぼ同一の部材は、単純な数字で表される。明らかにする目的で、どの部材も各図面においてラベルされておらず、本発明の理解のため説明が、当業者に必要でない本発明の各態様のどの部材も描かれていない。

【図面の簡単な説明】

図面において；

図1は、成形室のオリフィスを定める核形成用細道を有する押出システムを含む、本発明の微孔質射出または指示成形システムを示す；

図2は、アキュムレータを含む本発明の微孔質射出成形システムを示す；

図 3 は、可動壁を含む本発明の成形システムの成形室の一つの態様を示す；
図 4 は、成形室が、気体加圧金型である、成形室のもう一つの態様をしめす；
図 5 は、固体壁と微孔質内部（発泡剤に富む領域と発泡剤に乏しい領域）を有する製品を形成するための微孔質材料の蓄積および射出成形のためのシステムの操作の一段階を示し、ここにおいてアキュムレータは、射出前に充填されている。
図 6 は、射出直後の操作の段階での図 5 のシステムを示す；
図 7 は、アキュムレータの充填中、一射出サイクル後の操作の段階での図 5 のシステムを示す；
図 8 は、溶融ポンプ、気体注入ポート、およびミキサーを含む、溶融ポリマーの発泡剤に富む領域と発泡剤に乏しい領域を形成するための微孔質射出成形システムを示す；
図 9 は、スクリューフライトを通過しそして押出機のパレル中に発泡剤を分散させるために発泡剤の源と流体接続しているルーメンを含む、射出成形システムまたは他の押出システムで使用するための螺旋スクリューフを示す；
図 10 は、本発明のシステムおよび方法を用いて形成された射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 11 は、本発明の微孔質射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 12 は、本発明のもう一つの微孔質射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 13 は、本発明のもう一つの微孔質射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 14 は、本発明のもう一つの微孔質射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 15 は、本発明のもう一つの微孔質射出成形製品の顕微鏡写真の写真複写である；
図 16 は、比較の、従来の固体非発泡射出成形製品の表面の顕微鏡写真の写真複写である；
図 17 は、ゆがみがない平滑な表面とヒトの肉眼に見える渦巻きを有する、本発明の微孔質射出成形製品の表面の顕微鏡写真の写真複写である；
図 18 は、ヒトの肉眼に見える渦巻きを含む射出成形発泡ポリマー製品の表面の顕微鏡写真の写真複写である。

発明の詳細な説明

1996年12月20日出願の“Method and Apparatus for Microcellular Polymer Extrusion”なる表題の共同所有の、同時係属の米国特許出願第08/777,709号及び、1997年8月26日出願の共同所有の、同時係属の国際特許出願PCT/US/97/15088号は、本明細書中、参照として含まれる。

本発明の種々の態様は、以下の定義によってよく理解できるだろう。本明細書中、「核形成：nucleation」とは、周囲条件下で気体である種の分子が溶解したポリマー材料の均一の単相溶液が、「核形成部位：nucleation site」を画定する種の分子のクラスターを形成し、そこから気泡（cell）が成長するプロセスを指す。即ち、「核形成」とは、均一の単相溶液から、少なくとも幾つかの発泡剤分子の凝集部位が形成する混合物への変化を意味する。核形成とは、ポリマー溶融物の溶液中の気体が溶液から出現して、ポリマー溶融物内に泡（bubbles）の懸濁液を形成する際の遷移状態を定義する。一般的に、この遷移状態は、溶液中に特定量の気体を含有する十分な溶解性の状態から、溶液中に同量の気体を含有する不十分な溶解性の状態へ、ポリマー溶融物の溶解性を変化させることによって発生させる。核形成は、均一の単相溶液を、例えば、急激な温度変化、急激な圧力降下またはその両方などの、急激に熱力学的不安定にすることによっても実施することができる。急激な圧力降下は、以下に定義する、核形成経路を使用することによって作り出すことができる。急激な温度変化は、押出機、熱グリセリン浴などの押出機の加熱部位を使用することにより作り出すことができる。「核形成剤：nucleating agent」は、ポリマーに添加する、タルクまたは他の充填剤粒子などの分散粒子であり、単相の均一溶液から核形成部位の形成を促進することができる。従って、「核形成部位：nucleation site」とは、ポリマー内の、核形成剤粒子が存在する場所を定義するものではない。「核形成化：nucleated」とは、核形成部位の形成を導く事象（典型的には、熱力学的不安定性）の後、周囲条件下で気体である溶解種を含む、単相の均一溶液を含有した流動（fluid）ポリマー

10

20

30

40

50

材料の状態を指す。「非-核形成化：non-nucleated」とは、核形成部位のない、ポリマー材料と周囲条件下で気体である溶解種との均一の単相溶液により定義される状態を指す。

「非-核形成化」材料としては、タルクなどの核形成剤を挙げることができる。「ポリマー材料/発泡剤混合物」とは、発泡剤気泡が成長する、少なくとも前記2種類の単相の非-核形成化溶液、少なくとも前記2種類の核形成化溶液、または混合物であってもよい。「本質的に独立気泡」の微孔質材料とは、約100ミクロンの厚さで、材料の中に連続気泡を含まない材料を意味するものとする。「核形成経路：nucleating pathway」とは、微孔質ポリマーフォーム押出装置の一部を形成する経路を意味するものであって、該経路では、装置を「典型的に、核形成器（nucleator）の上流で約1500～約30,000psiの圧力及び1時間当たりポリマー材料約10ポンド以上の流速で」操作するように設計されており、該系内
10
で発泡剤と混合したポリマー材料の単相溶液の圧力を、迅速な核形成を促進する速度で、特定の発泡剤濃度の飽和圧力未満に下げる。核形成経路は、場合により他の核形成経路と共に、本発明の装置の核形成または核形成経路を定義する。本明細書中で使用する「強化材」とは、材料に対して寸法安定性、または強度若しくは靱性を与えるために構築及び準備した、補助的な、本質的に固体材料を指す。かかる材料は、米国特許第4,643,940号及び同第4,426,470号に記載の如く、典型的には繊維性材料である。「強化材」は、定義により、寸法安定性を付与するために構築及び準備されたのではない、充填剤または他の添加剤を必ずしも包含しない。当業者は、特定の材料に関し、それが強化材であるかどうかを決定するために添加剤を試験することができる。

本発明は、微孔質ポリマー材料を含むポリマー材料の押込成形及び射出成形のための系及び方法、並びに、押込方法及び射出成形で有用で且つ他の方法との関連でも有用な系及び方法を提供する。例えば、射出及び押込成形については最初に記載したが、本発明は、例えば、これらに限定されるものではないが、低圧成形、同時射出成形、積層成形、圧縮射出成形などの他の成形方法で使用するために当業者により容易に変形することができる。本発明の目的に関し、微孔質材料は、直径約100ミクロン未満のサイズの気泡を含有する発泡材料、若しくは、通常、1立方センチメートル当たり少なくとも気泡約 10^6 個以上の気泡密度の材料、または好ましくはその両方の材料として定義する。微孔質材料の空隙率は、一般に5%～98%を変動する。本発明の目的に関して、微孔質材料とは、1ミクロンより小さい気泡サイズ及び、1立方センチメートル当たり気泡 10^{12} 個以上の気泡密度として定義する。
20
30

好ましい態様では、約50ミクロン未満の平均気泡サイズを有する微孔質材料を製造する。幾つかの態様では、特に小さい気泡サイズが好ましく、これらの態様では、本発明の材料は、約20ミクロン未満、より好ましくは約10ミクロン未満、さらにより好ましくは約5ミクロン未満の平均気泡サイズを有する。微孔質材料は、約100ミクロンの最大気泡サイズを有するのが好ましい。特に小さな気泡サイズが望ましい態様では、本材料は、約50ミクロン、より好ましくは約25ミクロン、より好ましくは約15ミクロン、より好ましくは約8ミクロン、さらにより好ましくは約5ミクロンの最大気泡サイズを有していても良い。一連の態様には、記載された平均気泡サイズと最大気泡サイズとの全ての組み合わせが含まれる。例えば、一連の態様のうちの一態様としては、約30ミクロン未満の平均気泡サイズと約50ミクロンの最大気泡サイズとを有する微孔質材料が挙げられ、及び他の例としては
40
、約30ミクロン未満の平均気泡サイズと約35ミクロンの最大気泡サイズとを有するものなどが挙げられる。即ち、種々の目的に関して設計された微孔質材料は、その目的に関して好ましい平均気泡サイズと最大気泡サイズとの特定の組み合わせを有するように製造することができる。気泡サイズの制御については、以下、詳細に記載する。

一態様では、本質的に独立気泡の微孔質材料を、本発明の方法に従って製造する。本明細書中で使用する「本質的に独立気泡」とは、約100ミクロンの厚さで、材料内に連続気泡経路を含まない材料を定義するものとする。

図1を参照すると、本発明の種々の態様に従って成形を実施するために使用することができる成形系30が概略的に示されている。図1の系30は、成形チャンバ37に接続する、第1の上流端部34と、第2の下流端部36とを有するバレル32を含む。バレル32内部で回転させ
50

るために、その上流端部で駆動モーター40に操作可能に接続されているスクリー38が据え付けられている。詳細は示されていないが、スクリー38は、供給、移動、ガス射出、混合及び計量部分を含む。

場合により、バレル32に沿って、温度制御ユニット42を配置する。制御ユニット42は、電気ヒーターであってもよく、温度制御流体などのための通路を含んでいても良い。ユニット42は、バレル内で溶解させ易くするためにペレット化若しくは流動ポリマー材料の流れを加熱するため、及び／または粘度、場合により発泡剤の溶解性を制御するために流れを冷却するために使用することができる。温度制御ユニットは、バレルに沿って種々の場所で個別操作することができるので、1つ以上の場所で加熱し、別の1つ以上の場所で冷却することができる。任意の数の温度制御ユニットを備えることができる。

バレル32は、ポリマー材料の前駆体を受容するために構築及び配置されている。本明細書中、「ポリマー材料の前駆体」とは、流体であるか、または流体を形成することができ、続いて微孔質ポリマー製品を成形するために硬化させることができる全ての材料を含むものとする。典型的には、前駆体とは、熱可塑性ポリマーペレットとして定義されるが、他の種類のものを含んでいても良い。例えば、一態様において、前駆体は、種々の条件下で、記載の微孔質ポリマー材料を成形するように反応する種として定義することができる。本発明は、ポリマーを成形するように一緒に反応することができる種、典型的には混合して次いで反応が起きる際に発泡するモノマーまたは低分子量ポリマー前駆体の任意の組み合わせからの微孔質材料の製造を包含するものとする。一般的に、本発明により包含される種類としては、反応時及び発泡時に、ポリマー成分の架橋により、ポリマーの分子量が顕著に増加する熱硬化性ポリマーが挙げられる。例えば、脂肪族及び芳香族ポリアミド類〔例えば、ポリヘキサメチレンアジプアミド、ポリ(e-カプロラクタム)〕、ポリエン類(例えば、シクロ芳香族ポリマー類、例えば、ポリジシクロペンタジエン)、アクリル酸ポリマー類(例えば、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアメート)、アクリル酸エステルポリマー類(例えば、2-シアノアクリル酸エステルポリマー類)、アクリロニトリルポリマー類、及びその組み合わせなどの、縮合及び付加型のポリアミド類が挙げられる。

好ましくは、熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ポリマーの組み合わせは、ポリ芳香族類(例えば、ポリスチレンを含むスチレンポリマー類)、ポリオレフィン類(例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン)、フルオロポリマー類、架橋可能なポリオレフィン類、ポリアミド類、ポリ芳香族類(例えば、ポリスチレン及びポリ塩化ビニル)を含む、アモルファス、半結晶質、及び結晶質材料から選択される。熱可塑性エラストマー、特にメタロセン-触媒ポリエチレンも同様に使用することができる。

典型的に、プレ-ポリマー前駆体を導入するには、オリフィス46を介して押出機バレルに供給するペレット化ポリマー材料を含有させるための標準的なホッパー44を使用するが、前駆体は、オリフィスを通して射出され、例えば、補助的な重合剤によりバレル内で重合される流動プレポリマー材料であってもよい。本発明に関しては、ポリマー材料の流動流(fluid stream)が系内で確立されることだけが重要である。

図1のスクリー38の下流端部48のすぐ下流は、温度調節及び制御領域、補助混合領域、補助吸入排出領域などであってもよい領域50である。例えば、領域50は、以下に記載するように、核形成前の流動ポリマー流の温度を調節するための温度制御ユニットを含んでいてもよい。領域50は、その代わりまたはそれに加えて、追加の標準混合ユニット(示されていない)またはギアポンプ(示されていない)などの流れ-制御ユニットを含んでいても良い。別の態様では、領域50を、冷却領域を含み得る一列の第2のスクリーと置き換えても良い。以下、より詳細に記載する、スクリー38が射出成形系の往復スクリーである一態様では、領域50は、金型37に射出成形する前に、ポリマー材料と発泡剤との単相の非-核形成化溶液が蓄積される蓄積領域(accumulation region)を画定することができる。

本発明の微孔質材料の製造では、好ましくは、物理的発泡剤、即ち、(以下、より詳細に記載する)周囲条件下で気体である薬剤、を使用する。しかしながら、化学発泡剤も使用することができ、ホッパー44に導入するポリマーペレットと一緒に配合することができる

10

20

30

40

50

。好適な化学発泡剤としては、一般的に、押出時に到達し得る臨界温度または他の条件で分解し、窒素、二酸化炭素または一酸化炭素などの単数または複数の気体を放出する、比較的分子量の有機化合物がある。例としては、アゾ化合物（例えば、アゾジカルボンアミド）が挙げられる。

既に記載したように、好ましい態様では、物理的発泡剤を使用する。化学的発泡剤よりもむしろ、物理的発泡剤を使用する態様の都合の良い点は、製品のリサイクル性が最大であるということである。化学発泡剤を使用すると、残存する化学発泡剤と発泡剤の副生成物により全体的に非均一のリサイクル可能な材料プールとなってしまうため、通常、ポリマーのリサイクル性を低下させてしまう。化学発泡剤と共に発泡させたフォームは、最終発泡製品を生産した後、本質的に、残存した未反応の化学発泡剤、並びに、発泡剤を形成する反応の化学副生成物を含むため、一連の態様での本発明の材料は、0.1重量%以上の化学発泡剤で発泡させた製品中に本質的に知見されるよりも少ない量、好ましくは、0.05重量%以上の化学発泡剤で発泡させた製品中に本質的に知見されるよりも少ない量の残存化学発泡剤、または化学発泡剤の反応副生成物を含む。特に好ましい態様では、本材料は、本質的に残存化学発泡剤を含まないか、または化学反応剤の反応副生成物を含まないことを特徴とする。即ち、これらの材料は、任意の化学発泡剤で発泡させた製品中に本質的に知見されるよりも少ない残存化学発泡剤または副生成物を含む。この態様では、系30のバレル32に沿って、物理的発泡剤源56と流体連通する少なくとも1つのポート54がある。例えば、炭化水素類、クロロフルオロカーボン類、窒素、二酸化炭素などの、当業者に公知の任意の広範な種類の物理的発泡剤、またはその混合物を本発明に関して使用することができるが、好ましい態様では、源56は、発泡剤として二酸化炭素を提供する。超臨界（supercritical）流体発泡剤、特に超臨界二酸化炭素が好ましい。一態様では、超臨界二酸化炭素を単独で、発泡剤として使用する。超臨界二酸化炭素を押出機内に導入し、超臨界流体として二酸化炭素を導入するか、または気体若しくは液体として二酸化炭素を導入し、次いで押出機内で二酸化炭素を超臨界にする条件とすることによって、ポリマー材料との単相溶液を迅速に形成することができる。二酸化炭素を超臨界状態で押出機に導入するのが好ましい。このようにして形成した超臨界二酸化炭素とポリマー材料の単相溶液は、非常に低粘度であるので、低温での成形、並びに以下に詳細に記載する、非常に薄い成形部品を成形するのに非常に限定的な許容量（tolerance）を有する金型に迅速に都合良く充填することができる。

圧力及び計量装置58は、一般的に、発泡剤源56と少なくとも1つのポート54との間に設けられる。装置58は、押出機内のポリマー流中の発泡材料を制御して、一連の態様では、ポリマー流及び発泡剤の重量をベースとして、約1~25重量%、好ましくは約6~20重量%、より好ましくは約8~15重量%、さらにより好ましくは約10~12重量%のレベルの発泡剤を維持する。使用した特定の発泡剤（二酸化炭素、窒素など）及び使用した発泡剤量は、ポリマー、密度低下、気泡サイズ及び所望の物理的特性に依存することがある。

圧力及び計量装置は、流動ポリマー混合物中の発泡剤の重量%を非常に正確に制御するために、ポリマー材料の流れとの関係で発泡剤の計量を制御する駆動モーター40にも接続されている。

バレルに沿って種々の任意の場所にポート54を設置することができるが、好ましい態様では、スクリューが連続（unbroken）ねじ山を含むスクリューの場所62及びスクリューの混合部分60よりすぐ上流に配置する。

超臨界流体発泡剤は、異なるポリマー材料を迅速に、完全に混合し易くするという有利な点を与え、これにより、成形後に剥離することなく異なるポリマー材料を混合し、成形する方法を提供することができる。異なる材料としては、例えば、ポリスチレンとポリプロピレン、またはポリスチレンとポリエチレンが挙げられる。これらの異なる材料は、通常、非常に異なる粘度、極性または、殆どの系で、十分に混合した均一配合物の形成を妨げ、剥離または他の物理的特性の低下若しくは物理的特性の劣化を招く化学官能基を有する。この態様では、少なくとも2種類の異なる成分を、各々、少なくとも約1重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約10重量%、さらにより好ましくは

少なくとも約20重量%の量で、配合するのが好ましい。

異なるポリマー材料の配合物を形成するための典型的な従来法としては、図1に示されているような系のホッパー44中、ペレットとして提供される、異なるポリマー材料の押出及びペレット化を含む。本発明のこの態様に従って超臨界流体発泡剤を使用すると、プレミックス化ペレットまたはコンパウンディング装置を使用する必要性がなくなる。この点において、異なるポリマーペレットの混合物、例えば、ポリスチレンペレットとポリプロピレンペレットとの混合物を、ホッパー44中に提供し、溶融し、超臨界流体発泡剤と一緒によく混合し、次いで十分に混合した均一混合物として押出することができる。本発明のこの態様において、異なる材料を含む発泡剤と多成分ポリマー材料との単相溶液を、以下に特記する流速と時間で作ることができる。本発明のこの態様を使用して、本明細書中で記載する押出、成形または他の方法により、少なくとも2種類の異なるポリマー材料から構成される、剥離しないポリマー製品を成形することができる。

記載された配置によって、射出または押込成形と組み合わせた、本発明の幾つかの態様により実施する方法が容易になる。本方法は、周囲温度で気体である発泡剤を、流動ポリマー材料流中に、約0.4～約1.4ポンド/時間の速度で、約1分未満の時間で導入し、ポリマー中の発泡剤流体の単相溶液を作り出すことを含む。発泡剤流体は、この組み合わせの溶液の重量をベースとして、少なくとも約2.5重量%の量で溶液中に配合する。態様によっては、流動ポリマー材料の流速は、約6～12ポンド/時間である。これらの組み合わせでは、発泡剤流体を添加し、1分以内に、少なくとも約3重量%、より好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約7重量%、さらにより好ましくは少なくとも約10重量%の量で溶液中に配合した発泡剤との単相溶液を形成する（が、記載の如く、別の一連の好ましい態様では、より少ない量の発泡剤を使用する）。これらの組み合わせでは、少なくとも2.4ポンド/時間の発泡剤、好ましくはCO₂を流動流中に導入し、そこで混合して単相溶液を形成する。発泡剤の導入速度は、最適発泡剤濃度を達成するようにポリマーの流速と釣り合わせる。

領域50の下流は、圧力降下核形成経路67を含むように構築された核形成器66である。本明細書中で使用するように、急激な圧力降下に関する「核形成経路」とは、微孔質ポリマーフォーム押出装置の一部を形成し、装置を操作する条件（通常、核形成器の上流で約1500～約30,000psiの圧力及びポリマー材料約5ポンド/時間以上の流速）下で、系内の発泡剤と混合したポリマー材料の単相溶液の圧力を、核形成を促進させる速度で、特定の発泡剤濃度の飽和圧力未満に降下させる経路を意味するものとする。核形成経路67は、流動ポリマー流としてポリマー材料前駆体と発泡剤との単相溶液を受ける入口端部69と、成形チャンバ、即ち、金型37に核形成化ポリマー材料を輸送するための核形成化ポリマー放出端部70とを含む。核形成器66は、領域50の下流で、且つ金型37の上流の種々の場所に配置することができる。好ましい態様では、核形成器66は、核形成器が成形チャンバに押出機を連結するノズルを画定し、核形成化ポリマー放出端部70が成形チャンバ37のオリフィスを画定するように、金型37と直接流体連通する場所に配置される。一連の態様では、本発明は、核形成器を金型の上流に設置することから構成される。示されていないが、核形成器66の別の態様では、核形成経路67は、可変の横断面寸法を有するように構築及び配置されている、即ち、経路は横断面を調節することができる。核形成化経路の横断面が可変であると、所望の核形成密度を得るために、その中を通過する流動ポリマー材料の流れの圧力降下速度を変動させることができる。

一態様では、その長さに沿って横断面が変動する核形成経路を使用する。特に、下流方向に横断面寸法が減少する核形成経路は、圧力降下速度を顕著に高めることができるので、比較的少ないレベルの発泡剤を使用して非常に高い気泡密度の微孔質材料を形成することができる。これら及び他の例示的及び好ましい核形成器は、いずれも本明細書中、参照として含まれる、“Method and Apparatus for Microcellular Extrusion”なる表題の同時係属出願の米国特許出願第08/777,709号及び、Andersonらの“Method and Apparatus for Microcellular Polymer Extrusion”なる表題の国際特許出願PCT/US/97/15088号に記載されている。

10

20

30

40

50

経路67は核形成経路を画定するが、核形成は、ポリマー材料上の圧力が金型充填の間に非常に急激に低下するのに連れて、金型自体の中でも起こることがある。

図1の系は、ポリマー材料と発泡剤の単相の非-核形成化溶液を、スクリー38の回転作用によって成形チャンバ37内へ推進しながら、急激な圧力降下によって核形成させる、本発明の一般的な一態様を示す。本態様は、押込成形法を示し、この態様では、たった1つの発泡剤導入ポート54を使用するだけでよい。

別の態様では、系30のスクリー38は往復スクリーであり、系は、射出成形系を画定する。この態様において、スクリー38は、バレル32内で往復するように据え付けられ、バレル32に沿って軸方向に配置された複数の発泡剤入口または導入ポート54、55、57、59及び61を含み、各々、圧力及び計量装置58と発泡剤源56に流動的にバレル32を接続している。各導入ポート54、55、57、59及び61は、各々機械的遮断弁154、155、157、159及び161を含むことができ、これにより、バレル内の往復スクリー38の軸の位置の関数として押出機バレル38への発泡剤の流れを制御することができる。操作時、本態様により、流動ポリマー材料と発泡剤の充填物（態様によっては、単相の非-核形成化充填物であってもよい）を、スクリー38の下流端部48の下流の領域50に集積する。スクリー38をバレル32の遠位方向（下流）に押し、領域50の充填物を金型37に射出させる。次いで、金型37のオリフィス70近辺に配置されている機械的遮断弁64を閉鎖し、金型37を開けて射出成形部品を取り出す。次いで、スクリー38を近位方向（バレルの上流端部34に向かって）に収縮させながら回転させ、遮断弁161を開けて、遮断弁155、157、154及び159を全て閉め、発泡剤を、最遠位ポート61だけを通してバレル内へ導入させる。バレルが回転しながら収縮するに連れて、遮断弁161を閉めて遮断弁159を開け、次いで弁159を閉めて弁154を開けたりする。即ち、バレル32に源56から発泡剤の導入を制御する遮断弁は、スクリー38が近位方向に収縮するに連れて、発泡剤の導入場所がバレルに沿って近位方向（上流方向）に移動するように、制御する。これによって、スクリー38に沿った位置での発泡剤の導入は、本質的に一定に維持される。このようにして、発泡剤を流動ポリマー材料に添加し、ポリマー材料と一緒に、バレル内のスクリー38の位置とは一貫して無関係な時間及び程度まで混合する。この目的のため、1つ以上の遮断弁155、157などを、開いている射出ポート間をスムーズに移動できるように、且つバレル38に沿って発泡剤を本質的に一定の場所に導入できるように、同時に開けたりまたは少なくとも部分的に開けることができる。一度バレル38が完全に収縮したら（発泡剤は、最近では導入ポート55だけ介して導入した）、全ての発泡剤遮断弁を閉じる。この時点で、バレルの遠位領域50内には、本質的に均一な流動ポリマー材料/発泡剤混合物がある。次いで、遮断弁64を開け、スクリー38を遠位方向へ急いで動かしてポリマー材料と発泡剤の充填物を金型37に射出する。

往復スクリーを含む本発明の態様を使用して、慣用または微孔質フォームを製造することができる。慣用のフォームを製造する場合、遠位領域50に集積された充填物は、比較的低压で、ポリマー材料中に発泡剤の気泡を含む多相混合物であってもよい。かかる混合物を金型37に射出すると、気泡が成長し、慣用のフォームが製造する。微孔質材料を製造する場合、単相の非-核形成化溶液を領域50に集積し、核形成を実施しながら金型37に射出する。

上記の配置によって、流動ポリマー材料中の発泡剤の濃度をバレルの遠位部分50に集積した充填物中の種々の場所で変動させる別の一連の態様に従って実施する本発明の方法が容易になる。これは、非均一な発泡剤濃度とするために、遮断弁155、157、154、159及び161を制御することによって実施することができる。この方法において、種々の密度を有する製品、例えば、中実外部及びフォーム内部を有する製品を製造することができる。密度変化のある部分を有する製品を成形する一つの方法を、図5～7を参照して、以下詳細に記載する。

示されていないが、成形チャンバ37は、射出時に金型内の空気を逃がすようにベントを含んでいても良い。ベントは、均一な微孔質フォーム化が起きるように、気泡の成長を制御するために射出時に十分な背圧を提供するようなサイズとすることができる。別の態様では、ポリマー材料と発泡剤との単相の非-核形成化溶液を開口金型に導入しながら核形成

10

20

30

40

50

し、次いで金型を閉じて微孔質製品を成形する。

別の態様では、別にアキュムレータを使用する射出成形系を提供する。図2を参照すると、射出成形系31は、図1に示されているのと同様の押出機を含む。押出機は、図1の系と同様の往復スクリューを含んでいても良い。少なくとも1つのアキュムレータ78は、成形チャンバ37に射出する前に、溶融ポリマー材料を蓄積するために備えられている。押出機は、ポリマー材料と発泡剤の非-核形成化の単相溶液をアキュムレータに輸送するために、導管53を介してアキュムレータの入口79に流動的に接続した出口51を含む。

アキュムレータ78は、ハウジング81内に、アキュムレータハウジング内を（近位及び遠位方向に）軸方向に移動するように構築し、配置したプランジャー83を含む。このプランジャーは近位方向に収縮し、入口79を介してポリマー材料/発泡剤でアキュムレーターを充填することができ、次いでポリマー材料/発泡剤混合物を金型37内に遠位方向に急いで動かすことができる。収縮位置にある場合、溶融したポリマー材料と発泡剤の単相溶液により画定される充填物をアキュムレーター78に集積することができる。アキュムレーター78が一杯の場合、系は、例えば、油圧制御した収縮可能な射出シリンダー（示されていない）が核形成器66を介して集積した充填物を押し、得られた核形成化混合物を成形チャンバ37に押出す。この配置により、成形チャンバを充填する工程の結果として、ポリマー材料と発泡剤との非-核形成化、単相溶液を核形成化する別の態様が説明できる。或いは、非-核形成化材料よりもむしろ、核形成化ポリマー材料を集積し、次いで金型37に射出するように、圧力降下核形成器を領域50の下流で且つアキュムレーター78の上流に配置することができる。

別の態様では、図1に示されたような往復スクリュー押出機は、図2の系31と共に使用することができ、（押出機からアキュムレーターへ急いで動かす間、非-核形成化のままでも、核形成化してもよい）ポリマー材料と発泡剤の充填物を連続的に射出し、アキュムレーター内での核形成化を防ぐように、プランジャー83上の圧力を一定に維持する（か、核形成化材料をアキュムレーター内に提供する場合には、気泡の成長を妨げる）。多くの充填物をアキュムレーターに導入したら、遮断弁64を開け、プランジャー83を遠位方向に駆動し、アキュムレーター内の充填物を金型37へ移動させる。これにより、非常に大きな部品を製造することができ、都合がよい。

ボールチェック弁85はアキュムレーターの入口79付近に配置され、アキュムレーターへの材料の流れを調節し、押出機内への逆流を防ぎ、非-核形成化発泡剤と溶融ポリマー材料の単相溶液を維持するの必要な系の圧力を保持したり、或いはその中に導入される核形成化材料の気泡成長を防ぐ。場合により、射出成形系31は、生産速度を上げるために、押出機30と成形チャンバ37と流体連通する1つ以上のアキュムレーターを含んでも良い。

系31は、以下、詳細に記載する幾つかの追加の構成成分を含む。

図3及び4は、本発明の射出成形系で使用するための別の態様に従った成形チャンバを示す。図3では、金型キャビティ84、温度制御素子82、可動壁80、加圧部材（示されていない）、及び記載の好ましい態様では、入口端部69と金型キャビティ84のオリフィスを画定する離型端部70とを有する核形成経路67を含む少なくとも核形成器66を含む、可動壁成形チャンバ71が示されている。一態様では、可動壁成形チャンバ71は、複数の核形成器66を含む。可動壁80は、金型がポリマー前駆体と発泡剤との核形成化混合物で充填されるにつれて、金型容積が増加するように調節することができ、これにより、金型内に一定圧力を保持する。このようにして、気泡の成長は、制限、即ち、好適に制御することができる。図4では、成形キャビティ84、温度制御素子82、圧力制御器86、シール92及び、示されている好ましい態様では、成形チャンバ73のオリフィスを画定する核形成化経路67を含む少なくとも1つの核形成器66を含む、ガス-逆圧成形チャンバ73が概略的に示されている。

既に記載したように、核形成経路67は、入口端部69と、チャンバ84のオリフィスを画定する離型端部70を有する。金型内の圧力は、圧力制御器86により、金型内に導入される核形成化混合物中の気泡成長を抑制または調節するために保持することができる。

可動壁金型、気体圧力制御器を有する金型、及び金型内の温度制御素子の任意の組み合わせを種々の目的に関して使用することができる。既に記載にしたように、金型内の核形成

化混合物の気泡成長を制限または制御するために、条件を制御することができる。温度制御装置を利用して、金型壁の一部、または金型壁全体が、比較的高いか、比較的低い温度に保持されているかを測定することができ、これにより、金型内に形成した製品の中心付近の領域に対して壁（微孔質成形品のスキン領域または近スキン領域）に近い領域で、気泡成長を比較的大きくしたり、または小さくすることができる。

本発明の一態様では、比較的厚い微孔質ポリマー材料、例えば、金型内に核形成化、微孔質ポリマー前駆体を設置し、迅速に「クラック：cracking」させるかまたは金型を開けて金型自体の内部よりも大きな部品を成形させることによって、少なくとも一部分が少なくとも0.500インチの厚さを有する材料を成形する。金型がクラックすると、対応する圧力降下により気泡が成長する。核形成化混合物を、金型またはエンクロージャの形に部分的に固化させて、エンクロージャの形の第1の微孔質ポリマー製品を形成し、これを該エンクロージャから取り出し、膨張させて、エンクロージャの形より大きな形を有する第2の微孔質ポリマー製品を形成させる。密度及び気泡構造を制御するために、金型をクラックした後、射出または押込成形を継続させてもよい。即ち、核形成させつつ溶液を金型内に導入し、同時に、金型をクラックさせ、次いで開口して金型内の背圧を制御し、最終部品のサイズ及び気泡密度及び構造を制御することができる。これは、本明細書中に記載する同様の可動壁金型を使用しても実施することができる。

本発明により、迅速で、循環式のポリマーフォーム成形が可能になる。射出及び成形後、約10分未満の間に、第2の核形成化混合物を射出により成形チャンバ内に作り出し、発泡させ、エンクロージャの形に固化させ、取り出すことができる。サイクル時間は、約1分未満であるのが好ましく、より好ましくは約20秒未満である。材料の金型への導入と固化との間の時間は、一般的に約10秒未満である。フォーム材料の量が少なく（冷却する量がより少ない）、超臨界流体発泡剤の粘度が低いと融点を下げることができるため、サイクル時間を短くできる。融点が低いと、取出しによる熱吸収はそれほど多くは必要ではない。

図5～7を参照して、本発明の別の態様を、記載の系31を使用して説明し、系31をより詳細に記載する。系31は、アキュムレーター入口91を押出機出口90と接続する、発泡剤を含まない導管88も含む。アキュムレーターの入口91は、アキュムレーターのプランジャー83面に配置されている。機械的遮断弁99は、導管88に沿って、好ましくは出口90の近くに配置される。押出機出口90は、発泡剤入口54（または、図1に示されている押出機配置のように、複数の発泡剤入口、但し、その配置は、図5～7に記載の系で使用する）の押出機内の上流であるが、流動ポリマー材料94を輸送することができる押出機の十分下流に配置される。導管88により輸送された流動ポリマー材料94は、発泡剤の少ない材料であり、本質的に発泡剤を含まなくてもよい。かくして、系は、本質的に発泡剤を含まないか、発泡剤濃度の低い流動ポリマー材料を、押出機から、アキュムレーターの第1の入口91へ輸送するために配置された押出機の第1の出口90と、流動ポリマー材料と発泡剤の混合物（出口90から輸送されるよりも発泡剤濃度の高いもの、即ち発泡剤量が多い材料）をアキュムレーターの第2の入口79に輸送するために配置した押出機の混合領域の下流の第2の出口51とを含む。アキュムレーターは、その中のポリマー材料の温度を制御するために加熱ユニット96を含むことができる。アキュムレーターは、核形成器66の入口69である出口を含む。核形成経路67を画定する通路（即ち、ノズル）は、アキュムレーター78を成形チャンバ37に接続する。

アキュムレーターへの第1及び第2の入口に配置されたボールチェック弁98と85を含む一連の弁と、機械的弁64と99は、各々、幾つかの態様について以下に記載するように、押出機からアキュムレーターへ、所望によりアキュムレーターから金型へ、材料の流れを制御する。

本発明は、全ての態様において、核形成が望ましくない場合（核形成器の上流）での時期尚早の核形成化や、核形成が発生したが、気泡の成長は望ましくないか、制御するのが望ましい場合の気泡成長を防ぐのに好適な、系内の圧力を保持することを含む。

本発明の一態様による方法の実施には、殆ど中実のスキンを形成するために金型内に発泡

10

20

30

40

50

剤の少ない材料を射出し、次いでフォーム化コアを形成するために金型内に発泡剤の多い材料を射出することを含む。これを、図5～7を参照して記載する。示されていないが、適当な同期化により、本方法は、フォーム化外部と中実内部を有する製品を成形するために使用することもできる。

図5は、発泡剤を含まないか、または限定量までの発泡剤（材料94）を含むポリマー材料が、アキュムレーターの遠位端部及びアキュムレーターの近位端部に提供される状況を示す。即ち、発泡剤の少ない材料94を、プランジャー83の直前及び核形成経路67及び、核形成経路67のすぐ上流に提供する。発泡剤の少ない材料94のこれらの領域の間には、アキュムレーター内の発泡剤の多い材料101の領域がある。この時点において、金型37に接続する機械的弁64を開け、プランジャー83を下流側に動かして、アキュムレーター78内の材料を金型37内に押し出す。これは図6に示されている。発泡剤の少ない材料の第1の区分は金型の外側に沿って、本質的に中実の外壁を形成し、次いで、発泡剤の多い材料101が金型の中心を充填し、金型に入る間に核形成する。プランジャーの動きの遠位限界は、アキュムレーターの端部に及ばず、プランジャーの直前に配置された発泡剤の少ない材料の領域は、アキュムレーターの遠位端部に配置され、アキュムレーターの核形成化経路を充填する。次いで、弁64を閉鎖し、得られた部品を金型から取り出す。機械的弁99を閉じたら、図7に示されているように、押出機を駆動して、好ましくは、ポリマー材料と発泡剤の単相の非-核形成化溶液として、発泡剤の多い材料を、プランジャーが近位方向に収縮するに連れてアキュムレーター内に導入する。プランジャーは、本質的に一定の圧力をアキュムレーター内の材料に与え、材料101を非-核形成化状態に維持する。プランジャーが殆どその近位限界に到達したら機械的弁99を開け、発泡剤の少ない材料94を、図5に示すように、プランジャーの直前でアキュムレーターの区分に充填させる。図5は、金型に射出する直前のサイクル完了を示す。

本発明の別の態様では、図5～7を参照して、発泡剤の少ない外部壁及び発泡剤の多い微孔質フォーム化内部を有する射出成形発泡製品を、示したように発泡剤の少ない材料の間にサンドイッチした発泡剤の多い材料でアキュムレーター78を充填する必要なく製造することができる。本態様では、発泡剤の多い材料は金型を充填するが、核形成経路67により画定されたアキュムレーターの最も遠位部分は、アキュムレーターの残りの部分よりも強く加熱される。これは、核形成器に隣接配置された加熱ユニット103を使用して実施することができる。必要により、核形成経路のアキュムレーター上流で材料を加熱するために、追加の加熱ユニットを備えることもできる。アキュムレーターの最も遠位部分の材料を、アキュムレーター内の充填物が金型内に射出される際に、強く加熱した区分の発泡剤がポリマーから非常に迅速に、金型内のベント（示されていない）を通して拡散するように、十分に加熱する。最も遠位の、より強く加熱した充填物区分の上流のポリマー材料では、気泡が成長し、発泡剤がポリマーから拡散するよりも早く微孔質材料を形成する。加熱されている充填物の最も遠位部分（下流）は、充填物の少なくとも約2%、または少なくとも約5%、または少なくとも約10%、または少なくとも約20%を画定することができ、成形チャンバに充填物を射出する前に、充填物の平均温度よりも少なくとも約10℃高い温度、または充填物の平均温度よりも少なくとも約20℃、40℃若しくは80℃高い温度に加熱することができる。

本発明の別の態様では、ポリマー材料と発泡剤の単相の均一溶液を、核形成を防ぐのに十分に高い金型内圧力を保持しつつ、金型内に射出することができる。即ち、核形成を発生させずに、射出できる。次いで、均一の単相溶液を、金型内で固体状態に固化させ、次いで金型を開けることができる。この時点で、核形成及び発泡は起きていない。次いで成形した製品を加熱して、例えば、グリセリン浴中に設置することにより、核形成及び発泡を起こさせることができる。

本発明により種々の製品、例えば、消費財及び工業用品、例えば、ポリマー製カトラリー、自動車部品及び広範な他の射出成形部品を製造することができる。

図8は、本発明の別の態様による射出成形系100を概略的に示す。射出成形系100は、第1の上流端部104及び、成形チャンバ108に接続した第二の下流端部106を有するバレル102を

含む、図1に示されたものと同様の押出機を含む。その上流端部に、バレル102内で往復及び回転させるために、駆動モーター（示されていない）に操作可能に接続されたスクリー110が据え付けられている。取入口113及びバレルのポート115、取入口の下流ポートを接続する副流（sidestream）114は、順に流動的に接続した溶融ポンプ116及びミキサー118を含む。溶融ポンプ116は、当業界で公知のギアポンプまたは小さな押出機であってもよい。

上記の本発明の方法は、ガス-補助同時射出成形（gas-assist co-injection）でも使用することができる。本方法では、上述の如く、微孔質材料の前駆体を押出し、金型内に導入する際に核形成し、一方で、金型内では、核形成されたポリマー材料で成形した壁に対して外部層と同時射出ガスで充填した中心の空隙（void）を形成するような方法で、溶融流にガスを射出する。気泡は、他の態様と同様に成長させることができる。ミキサー118は、その中に発泡剤を導入するための発泡剤射出ポート120を含む。ミキサー118は、当業界で公知の静電ミキサーまたはキャビティ移動ミキサー（cavity transfer mixer）であってもよい。図8に示された配置により、既に記載したように、種々の材料密度を有する射出成形した微孔質部品を成形するのに有用な本発明の別の方法が実施し易くなる。本方法では、押出機バレル102にプレポリマー材料を導入し、プレポリマー材料を溶融し、次いで、押出機100の下流端部106の方へ、溶融したポリマー材料124を進める。溶融したポリマー材料124が押出機バレル102の中を進むにつれて、一部が迂回し、（例えば、スクリー110の遠位端部が、副流114の取入口113の近位方向に収縮した後）取入口113を通して溶融ポンプ116によって副流114内に進む。副流114内の溶融ポリマー材料がミキサー118を通して進むに連れて、ガス射出ポート120から発泡剤を導入し、その中で完全に混合して、往復スクリー110が十分に収縮する間、図8に示されているように、副流114からポート115を介して押出機バレル102の下流端部106へ進む、発泡剤と溶融ポリマー材料の単相の非-核形成化溶液を形成する。これにより、バレルの最も遠位端部に発泡剤の多い領域122と、発泡剤の多い領域の近位領域に発泡剤の少ない領域を作り出す。発泡剤の多い材料と発泡剤の少ない材料の相対量は、材料が副流114を通過し、発泡剤が多くなるような速度で調節することができる。その後、スクリー110の往復作用を利用して、非-核形成化発泡剤と溶融ポリマー材料の発泡剤の多い、単相溶液122、続いて発泡剤の少ない溶融ポリマー材料124の一部を成形チャンバ108内に射出する。

別の態様では、本発明は、本明細書中に記載した射出成形装置で、流動ポリマー前駆体に発泡剤を迅速且つ効果的に導入する方法、並びに、本質的に任意の配置を有する押出装置を提供する。この態様は、図9に示されているように、発泡剤源と流動的に連通する押出バレル（示されていない）内に配置可能なスクリーの表面にオリフィスを有する押出スクリーを含む。オリフィスは、例えば、スクリーの近位端部の場所など、源に接続可能な場所から通り抜ける内腔末端を画定する。好ましい態様において、内腔は、スクリーの近位端部からスクリーの回転軸に沿って長さ方向に通り抜け、スクリー表面の1つ以上のオリフィスと接続する。好ましくは、1つ以上のオリフィスがスクリーねじ山の外部表面に配置されているか、または、ねじ山の外部表面にややへこみを作ることができる。この配置により、発泡剤がバレルの内部表面に対して剪断/拡散を受けるような方法で、発泡剤を導入させることができる。1つ以上のオリフィスも同様にねじ山の間の領域に配置することができ、また、種々の位置でオリフィスの組み合わせを使用することができる。図9を参照して、押出機スクリー130は、ねじ山132と、ねじ山132の外部表面138上のオリフィス136と連通する内腔134を含む。内腔134の部位140は、スクリーの中心軸で内腔からオリフィス136へ通り抜ける。スクリー内のオリフィスを介して発泡剤が導入される都合の良い点とは、往復スクリーを使用する配置で、ポリマー前駆体内で発泡剤の均一性が得られるという点である。

ポリマー前駆体と超臨界流体の単相溶液は、非常に粘度が低く、このようにして金型内に射出し、その中にフォーム化製品として成形することができるため、射出成形により、厚さ、即ち0.100インチ未満、好ましくは約0.075インチ以下、より好ましくは、0.050インチ以下、より好ましくは約0.025インチ以下、さらにより好ましくは約0.010インチ以下の

10

20

30

40

50

横断面寸法を有する製品を製造することができる。例えば、超臨界流体とポリマー前駆体の单相溶液を金型内に導入し、これにより慣用のフォーム化または微孔質製品を製造することができる。金型内に射出した流体の粘度が低いため、射出成形のサイクル時間が、上述の如く、10分未満、好ましくは5分未満、より好ましくは1分未満、好ましくは30秒未満、より好ましくは20秒未満、より好ましくは10秒未満、さらにより好ましくは5秒未満にできる。

本発明は、少なくとも一部分が約0.125インチ以下の横断面寸法を有し、他の態様では、上述のより小さな寸法を有する、成形チャンバの形の成形微孔質ポリマー製品の製造であって、該製品は少なくとも約5%の空隙率を有する、該製造も提供する。好ましくは、空隙率は、少なくとも約10%、より好ましくは少なくとも約15%、より好ましくは少なくとも約20%、より好ましくは少なくとも約25%、さらにより好ましくは少なくとも約30%である。別の態様では、製品は、少なくとも約50%の空隙率を有する。これにより、非常に小さな寸法の製品において、フォーム空隙率によって、ポリマー材料の重量を減少するという従来の課題を顕著に改善する。本発明の製品は、約0.125インチ以下の横断面寸法、または上述のより小さな寸法の上記空隙率を含む。

本発明の方法は、0.125インチを越える厚さ（横断面寸法）、例えば0.200インチ～約0.500インチ厚さを有する射出成形部品中の、本明細書に述べるような、大きい重量減少と、より小さい気泡との生成をも可能にする。

本発明はまた、固体部品を複製する表面を有する厚い及び薄い発泡成形部品を製造するための系と方法を提供する。これらの部品の表面の少なくとも一部はヒトの裸眼に目視可能なスプレー及び渦を含まない。実施例9（以下）に関連する図16～18は、ヒトの裸眼に目視可能なスプレー及び渦を含まない表面を有するポリマー部品の形成を実証する。このような成形部品は、表面が気泡を本質的に含まないスキン層を包含するように発泡剤を部品の表面から離れて拡散させるために、溶融物の温度と型の温度と発泡剤の濃度とが最適化されるときに、製造することができる。このスキン層は本質的に固体ポリマーであるので、この部品は、固体ポリマー部品がヒトの裸眼に見えると同様な外観を呈する。発泡ポリマー材料中のスプレーと渦とは、表面の気泡が型壁に逆らって引っ張られることによって惹起される。表面の気泡が温度制御のために除去されると、スプレー及び渦が回避される。これらの実施態様では、発泡材料の平均気泡サイズの少なくとも3倍の厚さを有する、気泡を含まない本質的に固体のポリマー材料の外部スキンを有する成形部品が製造される。好ましくは、外部スキン厚さは該材料の平均気泡サイズの少なくとも約5倍の厚さである。目視可能なスプレー及び渦を含まない成形部品を本発明によって製造することができる他の理由は、超臨界流体の発泡剤の拡散速度が典型的な発泡剤の拡散速度よりも迅速であり、上述したように、物品の表面において拡散が生じて、固体スキン層を形成するのを可能にすると本発明者によって考えられることである。

上述したように、本発明は発泡ポリマー成形物、好ましくは、薄い区分を有する微孔質物の製造を可能にする。特に、高い長さ-対-厚さ比率を有する物品を製造することができる。本発明は、ポリマーが約10未満（less about 10）のメルトインデックスを有する場合に、少なくとも約50：1の長さ-対-厚さを有するポリマー射出成形物を提供する。長さ-対-厚さ比率は好ましくは少なくとも約75：1、より好ましくは少なくとも約100：1、さらにより好ましくは少なくとも約150：1である。約10未満のメルトインデックスを有する物質の例はポリスチレンである。他の実施例では、少なくとも約120：1の長さ-対-厚さ比率を有する物品が提供され、このポリマーは約40未満の溶融流量を有する。この実施態様では、長さ-対-厚さは好ましくは少なくとも約150：1、より好ましくは少なくとも約175：1、さらに好ましくは少なくとも約200：1であり、さらにより好ましくは少なくとも約250：1である。約40未満の溶融流量を有する物質の例は、例えばポリエチレンのようなポリオレフィンである。これに関連した長さ-対-厚さ比率は型の射出位置（ノズル）から離れて伸長するポリマー成形部品の一部の伸長長さと、その距離を横切る厚さとの比率を定義する。

本発明の特徴の特により利な組合せの1つは、比較的高い空隙率（void volume）での薄い

10

20

30

40

50

成形部品である。特に、本発明は約1.2mm未満の厚さと、少なくとも30%の空隙率の部分との部分を有する発泡ポリマー物品を提供する。他の実施態様では、約0.7mm未満の厚さを有し、少なくとも15%の空隙率を有するポリマー物品を提供する。

好ましい実施態様では、本明細書で定義するような空隙率において本明細書に定義するような厚さを有する部品を提供する、この場合には最大厚さが物品の少なくとも約25%にわたって存在する、即ち、薄い成形部品の領域の少なくとも約25%が上記厚さ未満の厚さを有する。他の態様では、部品のさらに多くの部分、例えば50%又は100%が定義された最大値未満の厚さであることができる。

不透明剤を用いずに、不透明である物品を製造することができることは、本発明の特徴である。この理由は、ポリマー発泡体が光を回折するので、発泡体が本質的に不透明であり、白色の外観を有するからである。微孔質発泡体が通常の発泡体よりも不透明で、均質であることが、本発明の特徴である。このことは例えば食品容器のような、露光時に破壊を受ける物質を含有するように構成され、配置された物品に関して重大な利点である。このような物質は、露光時に破壊されうるビタミンを含有する、例えばヒトのような動物によって消費されうる食品を包含することができる。例えば顔料のような不透明剤が物品に典型的に加えられるが、顔料入り物質はリサイクルを受け難い。本発明は約1重量%未満の補助的不透明剤、好ましくは約0.05重量%未満の補助的不透明剤を包含する薄い不透明な物品、より好ましくは、補助的不透明剤を本質的に含まない物質を提供する。本発明における“補助的不透明剤”とは、顔料、染料若しくは特異的に光を吸収するように設計された他の種、又はタルク若しくは光を遮断若しくは回折することができる他の物質を定義する意味である。当業者は添加剤が不透明剤であるかどうかを試験することができる。本発明の微孔質吹込成形品は、著しい商業的な魅力を与える、本質的に固体の白色プラスチック物品の外観を有する。

本発明の系は加熱されたランナー（図示せず）を包含することができる。本明細書で用いる“ランナー”なる用語は、射出系の出口端部（幾つかの実施態様による核形成機（nucleator）の出口）と、成形室とを流動的に連結し、及び／又は例えば複雑な成形品が望ましい場合に成形用キャビティの種々な部分を流動的に連結する流路を定義する意味である。ランナーは当該技術分野において公知である。幾つかの慣用的な発泡射出成形系では、ランナー中に残された物質が硬化して、成形部品と共に取り出される。本発明は、例えば流動する加熱された流体の通路のような、熱制御ユニットによって処理されるランナーを提供する。例えば、硬化した物質を取り出したときにランナー内で物質の空隙が生じたならば発生しうる圧力低下を防止するために、ポリマー物品先駆物質をランナー内で流体状態に維持することが有利である本発明のある一定の実施態様によると、これは有用である。本発明の配置は、例えば、ポリマー材料と発泡剤との流体単相溶液を供給するための押出機と、核形成経路（nucleating pathway）と、この経路の下流の、この経路と成形室との間のランナーとを含み、このランナーはその下流端部に、型が充填されるべきときには開き、型が開かれて、物品が取り出されるときには閉じる弁を包含する。溶融ポリマー材料を用いる場合に、ランナーが加熱されるならば、ランナー内の核形成した材料は流体で、型への射出に適した状態に留まる。温度制御ランナーを包含する本発明の実施態様は、種々な要素間の任意の数のランナーと、必要に応じて配置された弁とを含む、非常に広範囲な射出成形系のいずれにも用いられることができ、定期的にランナーから硬化した材料を取り出して廃棄する必要なしに型又は型区分に充填することを適当に可能にする。ランナーは核形成経路であることができる。

本発明の上記その他の実施態様の機能と利点は以下の実施例からさらに詳しく理解されるであろう。下記実施例は本発明の利益を説明するためのものであるが、本発明の全範囲を例証するものではない。以下の実施例は、ヒトの裸眼に目視可能なスプレー及び渦を含まない、成形室の内面に相当する表面を有する物品が形成される点での、ポリマー材料と超臨界発泡剤との装入材料を射出成形する利点を実証する。

実施例 1

40mmプランジャー中に溶融ポリマーを供給する32:1 1/d、40mm可塑化ユ

10

20

30

40

50

ニットを有する二段階射出成形機（E n g e l 製造）を構成した。プランジャーと可塑化ユニットとは、スプリング入りボールチェック・ジョイナーアセンブリ（spring loaded ball check joiner assembly）によって連結された。プランジャーは典型的な空気圧駆動シャットオフノズル（pneumatically driven shut-off nozzle）から型に射出することができた。0.02 インチ直径のオリフィス176個を含有する半径方向に配置された1つのポートを包含する射出系を約16～20直径の所に配置することによって、超臨界CO₂の射出を行った。この射出系は発泡剤の質量流量を0.2～12 lb/時の速度において測定するための作動制御弁を包含した。

プラスチックータには慣用的な第1段階フィード（feed）と、バリエートランジション（barrier transition）と、計量区分と、その後の発泡剤均質化のためのマルチフラインテッド（multi-flighted）混合区分とを包含する二段階スクリュを装備した。バレルには加熱／冷却バンドを取り付けた。この設計はポリマーとガスとの均質な単相溶液の均質化と冷却とを可能にした。

成形機の全ての部品を移動させるために用いた液圧系は、常に少なくとも1000 psi であるが、28,000 psi 以下である溶融物加圧圧力を有するように改変した。この方法は型へのプラスチック射出前にポリマーとガスとの単相溶液を常に制御し、維持する。

実施例2：微孔質ポリスチレンの射出成形

実施例1に述べた通りの成形機を用いて、微孔質ポリスチレンプラック（plaques）を成形した。ポリスチレンペレット（Novacor 2282、11M. I.）をプラスチックータ中に供給し、大抵の場合には、発泡剤を混合して、単相溶液を形成し、次に、5 x 11 x 0.050 インチのセンターゲートプラック型（center gated plaque mold）中に射出することによって核形成した。射出は冷スプルーを通して行った。射出速度を変化させて、加工変数と平均気泡サイズと単位体積当たりの重量減少との関係を調べた。気泡を30ミクロン以下に、重量減少は20%程度に制御した。表1と2及び対応する図10～15を参照のこと。

表1：気泡サイズと重量減少に対する射出速度の効果

射出速度 (" / 秒)	気泡 (ミクロン)	発泡剤 (%)	重量減少 (%)	図
11	気泡なし	11.9	11	10
3	100	11.9	11	11
4	10	11.9	19	12
2	10	11.9	18	13
1	30	11.9	12	—

表2：気泡サイズと重量減少に対するガス濃度の効果

溶融温度＝160℃

型温度＝66℃

射出速度＝4.0”/秒

スプルー＝0.375' 直径

ガス濃度 (lb/時)	気泡 (ミクロン)	重量減少 (%)	発泡剤 (%)	図
0.9	20～150	21	134	14
1.4	1～5	23	21	15

10

実施例3：微孔質ポリエチレンテレフタレート射出成形

実施例1に述べた通りの成形機を用いて、PET (Eastman、0.95IV) を成形して、350°F (176.7℃) における4時間の乾燥後に5x11x0.200インチキャビティにした。溶融物加工温度は550°F (287.8℃) であり、型温度は151°F (66.1℃) であり、12%CO₂を注入した。溶融物加圧圧力を3000psiに維持し、射出速度は5.0インチ/秒であった。

20

重量減少は30%であり、気泡サイズは直径30～40ミクロンであった。

実施例4：ポリプロピレンの高レベルの重量減少までの射出成形

実施例1に述べた通りの成形機を用いて、ポリプロピレン(4溶融流量(MFR)、コポリマー、Montell 7523)、ポリプロピレン(4MFR、コポリマー、Montell SD-376)及びタルク充填剤入りポリプロピレン(4MFR、40%タルク充填剤入り、Montell 65f4-4)を5x11x“可変厚さ”インチブラックに成形した。下記条件を用いることによって、大きい重量減少が達成された。

30

表3：

材料	部品厚さ (インチ)	重量減少 (%)	溶融温度 (F)	ガス割合 (%)	型温度 (F)
7523	0.050	14.6	310	12.5	100
SD-376	0.100	30	320	12	100
65f4-4	0.100	15	330	15	200

40

実施例5：70%より大きい密度低下を有するポリスチレン部品の射出成形

実施例1に述べた通りの成形機を用いて、型温度が150°F (65.6℃)～250°F (121.1℃)の範囲であり、冷却時間が3.2～22.8秒間の範囲であること以外は、実施例2に見い出される条件と同じ条件下でポリスチレンを成形した。次のように大きい密度低下が見られた：

表 4 :

型温度 (°F)	溶融温度 (°F)	冷却時間 (秒)	固体部品 密度	MuCell 密度	密度 低下
150 F	250	3.2	0.88 g/cc	0.37 g/cc	58 %
250 F	350	22.8	0.88 g/cc	0.16 g/cc	82 %

実施例 6 : 凝固したポリマー／超臨界流体部品の成形後核形成と気泡成長

10

実施例 1 に述べた通りの成形機を用いて、ポリスチレン (Novacor 2282 11 M. I.) を成形した。ポリスチレンペレットをプラスチックータに供給して、実施例 2 に述べたように射出した。型に射出した材料を型内でポリスチレンの凝固温度より低い温度に冷却した。型を開いて、部品を発泡していない状態で取り出した。次に、この部品を外部熱源 (グリセリン浴) にさらすと、このときに部品は核形成して、気泡が成長した。微孔質物品が得られた。

実施例 7 : ポリマー成形における粘度低下の実証

この実施例は、微孔質発泡の利益を理解して、比較的低温でポリマー材料を型に導入するように粘度を低下させるための、超臨界流体発泡剤を用いることの利点を実証する。

下記の点を除いて実施例 2 に述べたように、成形機を用いて、ポリスチレンを成形した。型は 5 x 11 x 0.020 インチの寸法を有した。実施例 2 と同じ条件下で、ポリスチレンを 0 % 発泡剤で射出した。得られる最大流動長さは 1 インチであり、50 の長さ一対一厚さ比率を生じた。15 % 超臨界二酸化炭素発泡剤を用いて、同じ実験を行った。最大流動長さは、270 の長さ一対一厚さ比率で、少なくとも 5.5 インチであった。

20

実施例 8 : ポリプロピレンの結晶融点未満でのポリプロピレンの射出成形

実施例 1 に述べた成形機を用いて、ポリプロピレン (4 MFR、コポリマー、Montell 7523) を 5 x 11 x 0.050 インチ型に成形した。0 % 発泡剤では、このような型に充填するために必要な典型的な溶融温度は約 430 °F (221.1 °C) である。15 % 超臨界二酸化炭素発泡剤では、公称 325 °F (162.8 °C) であるポリプロピレンの結晶融点未満でポリプロピレンを射出することが可能であった。実際の溶融温度は 310 °F (154.4 °C) であった。

30

実施例 9 : ほぼ完全な表面を有する微孔質発泡物品の実証

実施例 1 に述べた通りの成形機を用いて、ポリスチレン (Novacor 2282 11 M. I.) を成形した。ポリスチレンペレットをプラスチックータに供給し、CO₂ 発泡剤を混合して、超臨界 CO₂ とポリスチレンとの単相溶液を形成し、5 x 11 x 0.050 インチのブラック型への射出によって核形成した。加工条件を最適化して、高い核形成密度と固体様スキンとを得るために適当な条件を同定した。この方法の有効性を実証するために顕微鏡写真のフォトコピーを図 16 ~ 18 として示す。図 16 は比較のために提供するものであり、標準の非発泡射出成形法を用いて射出成形された固体非発泡ポリスチレンを示す。

40

知ることができるように、理想的な条件は溶融温度と、型温度と、発泡剤濃度とのバランスを包含する。溶融温度は溶融物中の発泡剤拡散速度が比較的迅速であるように充分に高くなければならず、型温度は、発泡剤の溶融物からの拡散が表面においてかなりの程度生じるように充分に高くなければならないが、型温度は生成物の曲がり、その他の歪みを避けるために充分に低くなければならない。発泡剤拡散速度は溶融温度、発泡剤濃度、差圧及び型温度に依存する。型からの発泡剤の拡散速度は、ポリマー表面が冷却し、凝固する速度よりも大きくなければならない。

表 5 :

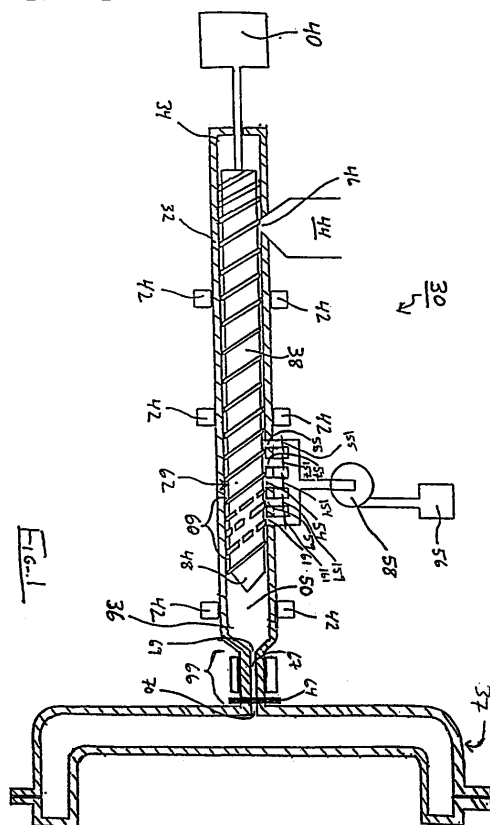
表面特徴	図	熔融温度 (° F)	型温度 (° F)	射出速度 (I. P. S.)	発泡剤 (%)
固体外観	17	400	175	5.0	11.50
たてすじ		350	80	3.0	5.15
気泡		350	80	4.4	23%
表面の弯曲、小気泡		410	180	2.0	11.50
固体、但し亀裂入り		385	160	3.5	9.75
渦	18	400	87°	10	13.25%

当業者は、本明細書に記載した全てのパラメータが例示であることを意味し、実際のパラメータは本発明の方法及び装置が適用される特定の用途に依存することを容易に理解すると考えられる。それ故、上記実施態様が単なる実施例として呈示されること、及び添付請求の範囲とその同等物の範囲内で、特に述べた以外の他の方法で本発明が実施されう

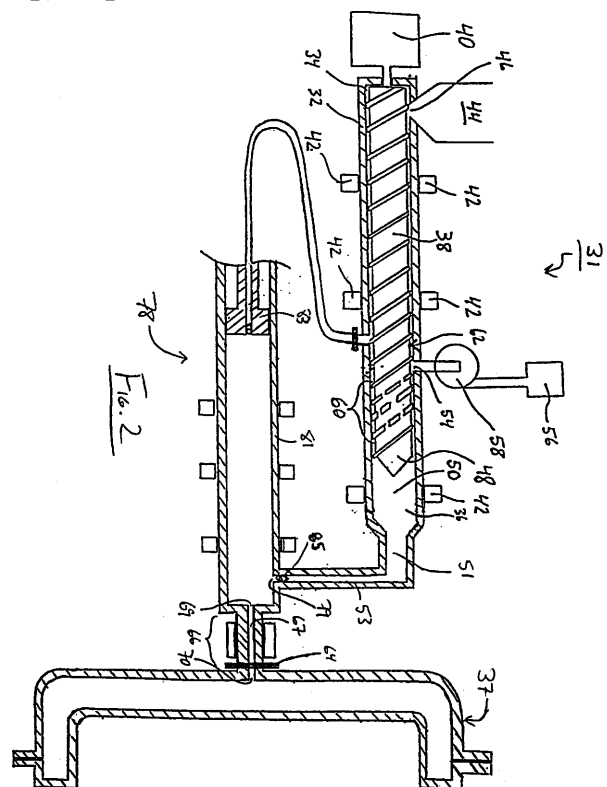
10

20

【図 1】



【図 2】



【図 3】

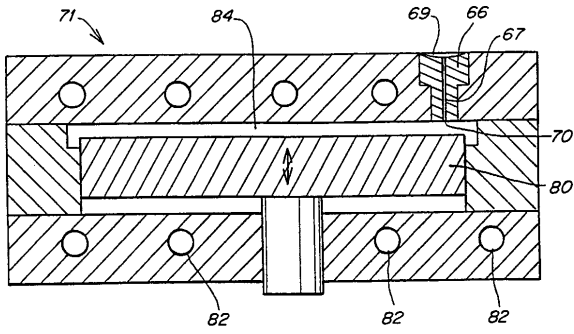


FIG. 3

【図 4】

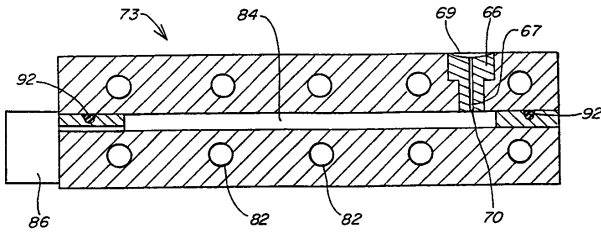


FIG. 4

【図 5】

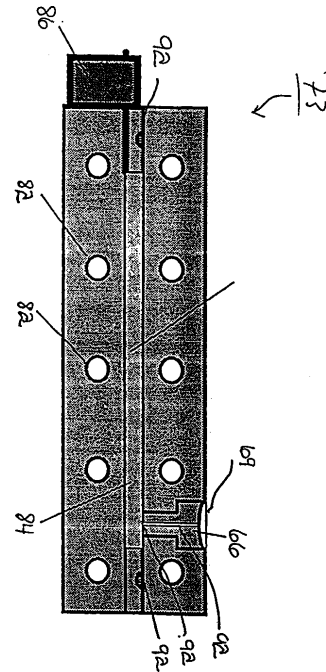


FIG. 5

【図 6】

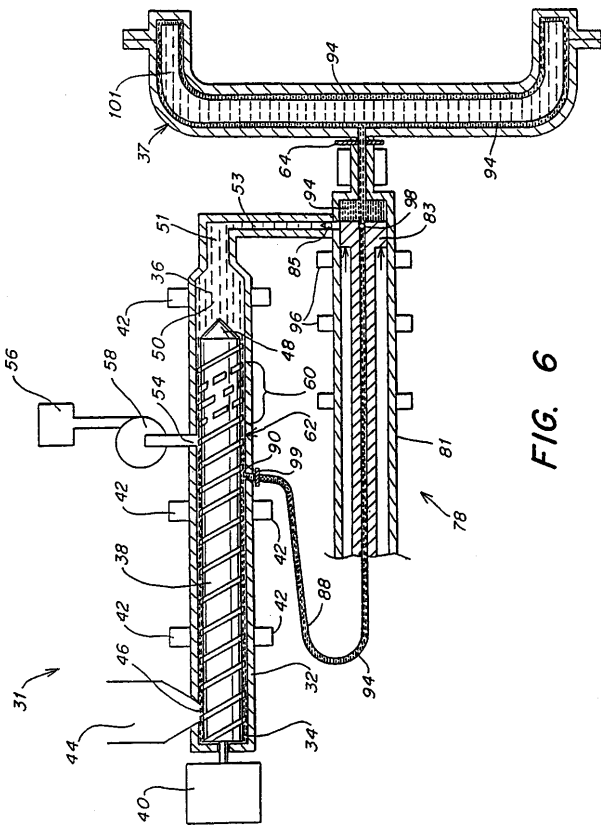


FIG. 6

【図 7】

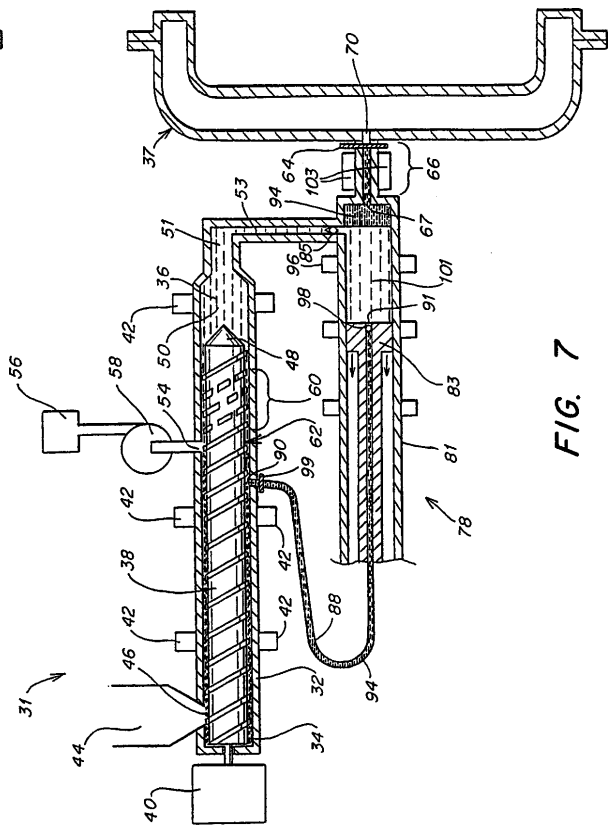
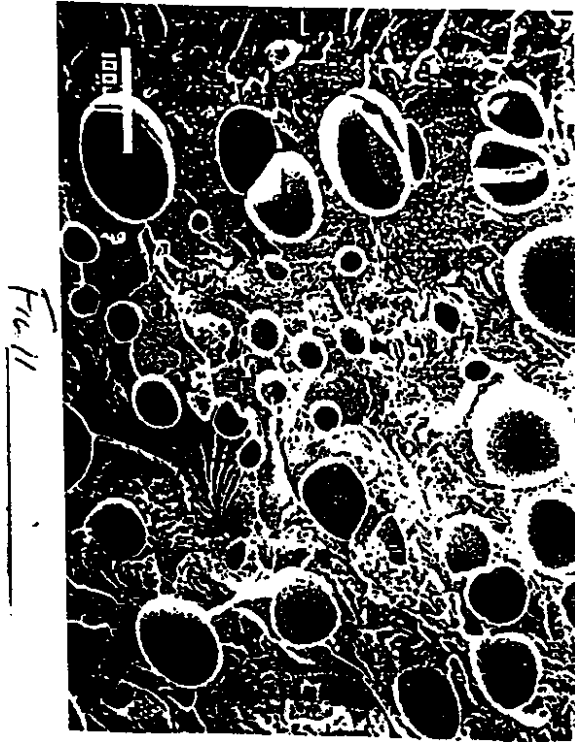
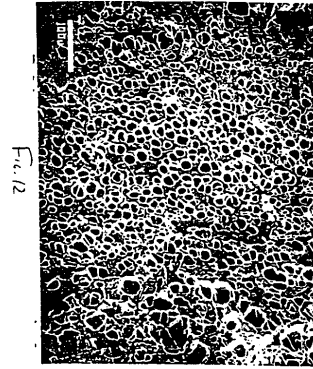


FIG. 7

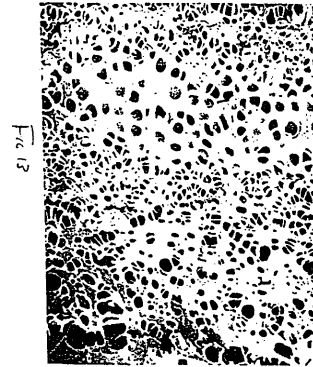
【図 1 1】



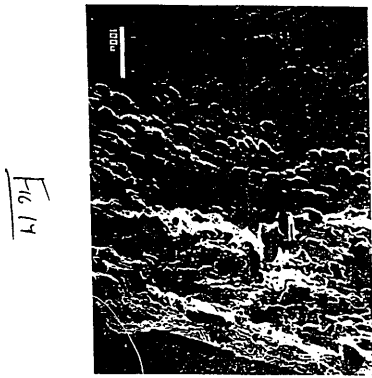
【図 1 2】



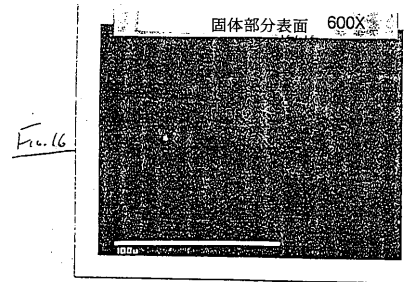
【図 1 3】



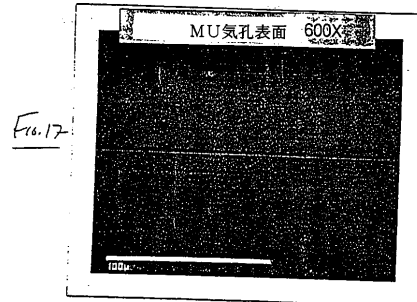
【図 1 4】



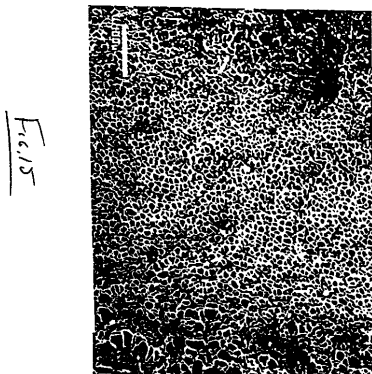
【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 5】



【図 18】

Fig.18



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 ピーリック, デイヴィッド・イー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01833, ジョージタウン, ソーミル・ウェイ 23

(72)発明者 アンダーソン, ジェレ・アール

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01950, ニューベリーポート, ボイルストン・ストリート 15

(72)発明者 チャ, スン・ダブリュー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02132, ウェスト・ロックスベリー, カウイング・ストリート 38

(72)発明者 スティーヴンソン, ジェイムズ・エフ

アメリカ合衆国ニュージャージー州07960, モーリスタウン, ウッド・ロード 24

(72)発明者 ライング, デイナ・イー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01923, ダンヴァース, ピカリング・ストリート 5, アパートメント 2

審査官 奥野 剛規

(56)参考文献 特開平07-179642 (JP, A)

米国特許第04473665 (US, A)

特開平04-339616 (JP, A)

特開平07-096572 (JP, A)

特開平08-085128 (JP, A)

特開平08-011190 (JP, A)

特開平08-258096 (JP, A)

特開平08-085129 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 45/00 - 45/84

B29C 33/00 - 33/76

B29C 47/00 - 47/96

C08J 9/00 - 9/42