



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I858084 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：109120695

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08L77/02 (2006.01)

C08L77/06 (2006.01)

C08L23/26 (2006.01)

C08L25/18 (2006.01)

C08K7/14 (2006.01)

C08J9/04 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/28 日本

2019-120949

(71)申請人：日商東洋紡MC股份有限公司(日本) TOYOBO MC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岩村和樹 IWAMURA, KAZUKI (JP)；吉村信宏 YOSHIMURA, NOBUHIRO (JP)；

梅木亮 UMEKI, RYO (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

(56)參考文獻：

CN 103201344A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

發泡成形用聚醯胺樹脂組成物及發泡成形體

(57)摘要

本發明之課題為提供外觀性能高而耐負重性、及耐衝擊特性高的發泡成形體用聚醯胺樹脂組成物。

本發明之解決手段為一種發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，含有結晶性聚醯胺樹脂(A)40~70 質量份、非結晶性聚醯胺樹脂(B)5~15 質量份、無機強化材(C)15~50 質量份、彈性體(D)0.1~10 質量份、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)0.5~15 質量份，且結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的合計為 100 質量份。



I858084

【發明摘要】

【中文發明名稱】 發泡成形用聚醯胺樹脂組成物及發泡成形體

【中文】

本發明之課題為提供外觀性能高而耐負重性、及耐衝擊特性高的發泡成形體用聚醯胺樹脂組成物。

本發明之解決手段為一種發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，含有結晶性聚醯胺樹脂(A)40~70質量份、非結晶性聚醯胺樹脂(B)5~15質量份、無機強化材(C)15~50質量份、彈性體(D)0.1~10質量份、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)0.5~15質量份，且結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的合計為100質量份。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 發泡成形用聚醯胺樹脂組成物及發泡成形體

【技術領域】

【0001】

本發明有關發泡成形用之聚醯胺樹脂組成物，係可提供具有輕量、高的耐負重性、耐衝擊性、及優良外觀性之發泡成形體的聚醯胺樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

就聚醯胺樹脂發泡成形體之製造方法而言，一般而言使用化學發泡劑的方法係為已知。化學發泡法，係藉由將原料樹脂與會因加熱而分解並產生氣體之有機發泡劑予以混合，加熱至該發泡劑之分解溫度以上來進行發泡成形的方法。例如專利文獻1中，使用聚醯胺3元共聚物並藉由化學發泡劑來獲得比重1.2的聚醯胺發泡成形體。但此聚醯胺發泡體的發泡倍率低，無法充分地滿足輕量化。

【0003】

此外，就使用化學發泡劑之方法以外的聚醯胺樹脂發泡成形體之製造方法而言，專利文獻2提出先使聚醯胺成形體吸收二氧化碳，並在後步驟藉由加熱而以2倍的發泡倍率獲得聚醯胺發泡成形體之方法。但以此方法獲得之聚醯胺發泡成形體也稱不上充分的輕量化，而且因為成形步驟與發泡步驟在實質上為不同的步驟，所以有繁雜、生產性差的缺點。

【0004】

又，專利文獻3揭示使氮或二氧化碳的超臨界流體溶解於熔融樹脂中並進行射出成形之發泡聚醯胺成形體之製造方法。但此方法的發泡倍率為1.25仍偏低，無法實現充分的輕量化。

【0005】

另外，專利文獻4揭示使用聚苯乙烯樹脂而獲得具微細的平均氣室徑之發泡成形體的方法，但為了獲得目標之發泡成形體，除了一般的射出成形機之外，尚需要特殊的射出柱塞及特殊的射出裝置，有欠缺通用性的缺點。此外該文獻中報告之發泡成形體，只是使用了在現有的發泡成形法中進行發泡成形相對較容易的聚苯乙烯樹脂，事實上即使將此方法採用於難以進行發泡成形的聚醯胺樹脂中亦無法輕易地獲得所期望的發泡成形體。

【0006】

此外專利文獻5提出，當填充於模具內的熔融樹脂在冷卻過程中變成具一定的黏彈性狀態時，藉由一邊使核心側模具往打開模具的方向移動，一邊將臨界狀態的鈍性氣體直接注入到模具內的樹脂中以獲得發泡成形體之方法。但此方法因為固化速度快速的結晶性聚醯胺保持在適當的黏彈性狀態的時間很短，因此難以形成均勻的發泡氣室。

【0007】

鑑於上述而提出之專利文獻6，係以控制聚醯胺樹脂組成物之固化速度而使熔融時的線形-非線形區域中之變形的緩和效果增大為目標，而為了達成此目標，提出能以預定的比例含有聚醯胺樹脂及特定的含環氧丙基之苯乙烯系共聚物。此外，若使用包含該特定的含環氧丙基之苯乙烯系共聚物的聚醯胺樹脂組成物作為射出成形的原料的話，可獲得耐熱性優異且在充分的輕量化下具有高的耐負重性之發泡成形體。但專利文獻6的方法中，尚有成形體表面之外觀性能方面的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2009-249549號公報

[專利文獻2]日本特開2006-35687號公報

[專利文獻3]日本特開2005-126545號公報

[專利文獻4]日本特開2006-69215號公報

[專利文獻5]日本特開2006-212945號公報

[專利文獻6]日本專利05263370號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

根據本案發明人們的研究，在專利文獻6的方法中發現成形體表面之外觀性能的方面存有課題，尤其是肇因於含有在樹脂中之氣體的存在所致之旋痕的產生、在黑色成形體時表面泛白等外觀不良、光澤度下降之新的課題。本發明係有鑑於上述情況而作成，目的為提供外觀性能高而耐負重性、及耐衝擊特性高的發泡成形體用聚醯胺樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0010】

本案發明人們為了達成上述目的而努力研究，結果發現藉由控制聚醯胺樹脂組成物之固化速度並包含彈性體成分，可獲得帶有適合發泡成形的黏度，且外觀性能高而耐負重性、及耐衝擊特性高的聚醯胺樹脂組成物。本發明係基於此見解而完成。

【0011】

亦即，本發明具有以下構成。

【0012】

(1)一種發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其特徵為：該聚醯胺樹脂組成物含有結晶性聚醯胺樹脂(A)40~70質量份、非結晶性聚醯胺樹脂(B)5~15質量份、無機強化材(C)15~50質量份、彈性體(D)0.1~10質量份、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)0.5~15質量份，且結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的合計為100質量份。

(2)如(1)之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該結晶性聚醯胺樹脂(A)為聚醯胺6，該非結晶性聚醯胺樹脂(B)為聚醯胺6I/6T。

(3)如(1)或(2)之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該彈性體(D)為經酸改性之 α -烯烴系(共)聚物，具有會與該聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)為含環氧丙基之苯乙烯系共聚物。

(4)如(1)至(3)中任一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，降溫結晶化溫度未達190°C。

(5)如(1)至(4)中任一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該聚醯胺樹脂組成物在溫度260°C且剪切速度為60.8sec⁻¹時的熔融黏度為550Pa·s以上，在溫度260°C且剪切速度為608sec⁻¹時的熔融黏度為300Pa·s以下。

(6)一種發泡成形體，係以如(1)至(5)中任一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物作為構成成分。

(7)一種發泡成形體，具有由樹脂連續相與平均氣室徑為10~300 μ m之獨立發泡氣室構成之發泡層、及在該發泡層之雙面上設有厚度為200~500 μ m之非發泡表層所成的夾層結構，該發泡層之樹脂連續相及該非發泡表層係由如(1)至(5)中任

一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物構成，且從該非發泡表層側所測得之光澤度為80以上。

[發明之效果]

【0013】

根據本發明，可提供能以簡便的成形方法供應耐熱性優異且在充分輕量化下具有高的耐負重性之發泡成形體的聚醯胺樹脂組成物、及使用其之聚醯胺樹脂發泡成形體。該聚醯胺樹脂發泡成形體因為係具有發泡倍率均勻且高的發泡結構，兼具優異輕量性及耐負重性，且在黑色的成形體時具有光澤度良好的外觀性能者，適合作為在汽車零件、家電零件等用途中，要求須具備高特性的樹脂功能零件、要求須具備功能性的設定零件。

【實施方式】

【0014】

以下，針對本發明之聚醯胺樹脂組成物及使用其之發泡成形體進行詳細說明。

(聚醯胺樹脂組成物)

本發明之聚醯胺樹脂組成物係適於發泡成形之聚醯胺樹脂組成物，含有結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)。本發明之聚醯胺樹脂組成物中之各成分的含量(摻含量)，若沒有特別說明，則代表將結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的合計作為100質量份時的量。又，本發明之聚醯胺樹脂組成物中，各成分的摻含量便直接成為聚醯胺樹脂組成物中的含量。

【0015】

本發明中有關聚醯胺樹脂之結晶性/非結晶性，係將聚醯胺樹脂依循JIS K 7121：2012而以昇溫速度為20°C/分的條件進行DSC測定時，有表現明確的熔點峰部者定義為結晶性，不表現者定義為非結晶性。

【0016】

(結晶性聚醯胺樹脂(A))

本發明中使用之結晶性聚醯胺樹脂(A)，係將內醯胺、 ω -胺基羧酸、二羧酸及二胺等作為原料，並藉由此種胺成分及酸成分之聚縮合而獲得之聚醯胺樹脂、或它們的共聚物、摻混物。

【0017】

具體來說，就構成結晶性聚醯胺樹脂(A)的胺成分而言，可列舉如1,2-乙二胺、1,3-三亞甲基二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,5-五亞甲基二胺、2-甲基-1,5-五亞甲基二胺、1,6-己二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺、2-甲基-1,8-八亞甲基二胺、1,10-十亞甲基二胺、1,11-十一亞甲基二胺、1,12-十二亞甲基二胺、1,13-十三亞甲基二胺、1,16-十六亞甲基二胺、1,18-十八亞甲基二胺、2,2,4(或2,4,4)-三甲基己二胺等脂肪族二胺；哌啶、環己烷二胺、雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷、雙-(4,4'-胺基環己基)甲烷、異佛酮二胺等脂環式二胺；間苯二甲胺、對苯二甲胺、對苯二胺、間苯二胺等芳香族二胺及它們的氫化物等。

【0018】

就構成結晶性聚醯胺樹脂(A)之酸成分而言，可列舉如多元羧酸、酸酐。就多元羧酸而言，可列舉如對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、2,2'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、5-磺酸鈉間苯二甲酸、5-羥基間苯二甲酸等芳香族二羧酸；富馬酸、馬來酸、琥

珀酸、衣康酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,11-十一烷二酸、1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、1,18-十八烷二酸、1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、4-甲基-1,2-環己烷二羧酸、二聚酸等脂肪族、脂環族二羧酸等。

【0019】

又，就構成結晶性聚醯胺樹脂(A)之成分而言，可列舉如 ϵ -己內醯胺等內醯胺及係它們的開環結構的胺基羧酸、十一烷內醯胺、或月桂內醯胺及係它們的開環結構的11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸等。

【0020】

就由這些成分聚合而成之聚醯胺樹脂(A)而言，可列舉如聚癸醯胺(聚醯胺6)、聚十一烷醯胺(聚醯胺11)、聚十二烷醯胺(polylauramide)(聚醯胺12)、聚己二醯丁二胺(polytetramethyleneadipamide)(聚醯胺46)、聚己二醯己二胺(聚醯胺66)、聚己二醯十一烷二胺(聚醯胺116)、聚己二醯間苯二甲胺(聚醯胺MXD6)、聚己二醯對苯二甲胺(聚醯胺PXD6)、聚癸二醯丁二胺(聚醯胺410)、聚癸二醯己二胺(聚醯胺610)、聚己二醯癸二胺(聚醯胺106)、聚癸二醯癸二胺(聚醯胺1010)、聚十二基二醯己二胺(聚醯胺612)、聚十二基二醯癸二胺(聚醯胺1012)、聚間苯二甲醯己二胺(聚醯胺6I)、聚對苯二甲醯丁二胺(聚醯胺4T)、聚對苯二甲醯戊二胺(聚醯胺5T)、聚對苯二甲醯-2-甲基戊二胺(聚醯胺M-5T)、聚對苯二甲醯己二胺(聚醯胺6T)、聚六氫對苯二甲醯己二胺(聚醯胺6T(H))、聚對苯二甲醯壬二胺(聚醯胺9T)、聚對苯二甲醯十一烷二胺(聚醯胺11T)、聚對苯二甲醯十二烷二胺(聚醯胺12T)、聚對苯二甲醯己二胺·聚間苯二甲醯己二胺(聚醯胺6T6I)、聚雙(3-甲基-4-胺基己基)甲烷對苯二甲醯胺(聚醯胺PACMT)、聚雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷間苯二甲醯胺(聚醯胺PACM·I)、聚雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷十二烷醯胺(聚醯胺PACM12)、聚雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷十四烷醯胺(聚醯胺PACM14)等聚醯胺、這些聚醯胺群的共聚物及/或它們的摻混組成物。

【0021】

就結晶性聚醯胺樹脂(A)而言，根據汽車用途、家電用途等必須要求之特性、樹脂之成形條件而言，聚醯胺6及/或聚醯胺66較為理想，根據下述非結晶性聚醯胺樹脂對於結晶化速度的大的控制效果的大小而言，聚醯胺6更為理想。

【0022】

結晶性聚醯胺樹脂(A)在20°C的條件下於96%濃硫酸中測得之相對黏度(RV)並不特別限定，0.4~4.0較為理想，1.0~3.5更為理想，1.5~3.0更甚理想。就使聚醯胺的相對黏度落在一定範圍內的方法而言，可列舉如對分子量進行調整的方法。

【0023】

結晶性聚醯胺樹脂(A)之含量(摻含量)為40~70質量份，50~70質量份較為理想。若結晶性聚醯胺樹脂(A)之含量落在此範圍內，即使含有聚醯胺樹脂以外的成分，也可藉由射出成形機之溫度設定、速度設定、及模具溫度之設定來確保良好的成形性。

【0024】

(非結晶性聚醯胺樹脂(B))

非結晶性聚醯胺樹脂(B)為玻璃轉移溫度120°C以上且200°C以下的半芳香族聚醯胺樹脂較為理想。玻璃轉移溫度未達120°C的話，會有耐熱性不充分之虞，玻璃轉移點超過200°C的話，會因為固化溫度過高而難以採用下述將模具擴張的發泡法。

【0025】

針對非結晶性之半芳香族聚醯胺樹脂進行說明。係二胺成分或二羧酸成分中之任意者中包含芳香族成分的半芳香族非結晶性聚醯胺樹脂。就二羧酸而言，可列舉如對苯二甲酸、間苯二甲酸、己二酸、癸二酸等；就二胺而言，可

列舉如丁二胺、己二胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、十一亞甲基二胺、十二亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基二胺、三甲基己二胺、胺基乙基哌啶、雙胺基甲基環己烷等。這些當中，較宜為將以間苯二甲酸、對苯二甲酸、及己二酸作為原料的聚醯胺6I/6T用於下述聚醯胺樹脂組成物的結晶化速度的控制，亦即固化速度的控制。

【0026】

非結晶性聚醯胺樹脂(B)在20°C的條件下於96%濃硫酸中測得之相對黏度(RV)並無特別限定，較佳範圍為1.8~2.4。

【0027】

非結晶性聚醯胺樹脂(B)之含量(摻含量)為5~15質量份，7~13質量份較為理想。若非結晶性聚醯胺樹脂(B)之含量落在此範圍內，便可確保良好的成形性，且能發揮最適當的結晶化速度的降低效果。

【0028】

就結晶性聚醯胺樹脂(A)及非結晶性聚醯胺樹脂(B)的酸價及胺價而言，皆是以0~200當量/ 1×10^6 g的條件較為理想，0~100當量/ 1×10^6 g更為理想。若末端官能基超過200當量/ 1×10^6 g的話，不只在熔融滯留時發生凝膠化、劣化，在使用環境下亦會有引起著色、水解等問題之虞。其中尤以在將玻璃纖維、馬來酸改性聚烯烴等反應性化合物予以混合時，配合反應性及反應基使酸價及/或胺價為5~100當量/ 1×10^6 g較為理想。

【0029】

(無機強化材(C))

本發明中使用之無機強化材(C)，係將強度、剛性及耐熱性等物性以最有效果的方式進行改良者。具體來說，可列舉如玻璃纖維、碳纖維、芳香族聚醯胺纖維、氧化鋁纖維、碳化矽纖維、二氧化鋯纖維等纖維狀者；硼酸鋁、鈦酸鉀

等晶鬚類；針狀矽灰石；研磨纖維等。又除了這些以外，玻璃珠、玻璃薄片、玻璃氣球、二氧化矽、滑石、高嶺土、矽灰石、雲母、氧化鋁、水滑石、蒙脫石、石墨、奈米碳管、富勒烯、氧化鋅、氧化銦、氧化錫、氧化鐵、氧化鈦、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、紅磷、碳酸鈣、鈦酸鉀、鋯鈦酸鉛、鈦酸鋇、氮化鋁、氮化硼、硼酸鋅、硼酸鋁、硫酸鋇、硫酸鎂、以層間剝離為目的之施加了有機處理的層狀矽酸鹽等填充材亦可作為無機強化材(C)使用。這些當中尤以使用玻璃纖維、碳纖維等較為理想，又尤以玻璃纖維更為理想。這些無機強化材(C)可僅有1種，亦可將2種以上予以組合。

【0030】

例如就玻璃纖維而言，可理想地使用切斷成纖維長約1~20mm的程度之切股狀者。就玻璃纖維之剖面形狀而言，可使用圓形剖面、非圓形剖面的玻璃纖維。就非圓形剖面之玻璃纖維而言，亦包含在與纖維長的長度方向呈垂直的剖面中係略橢圓形、略長圓形、略繭形者，此時扁平度為1.5~8較為理想。在此所謂扁平度，係指假定一個外接於與玻璃纖維的長邊方向呈垂直的剖面上之最小面積的長方形，並將此長方形之長邊的長度定義為長徑，短邊的長度定義為短徑時，長徑/短徑的比值。玻璃纖維的粗細並無特別限定，大約為短徑1~20 μm 、長徑2~100 μm 的程度。

【0031】

無機強化材(C)，為了使與結晶性聚醯胺樹脂(A)的親和性提高，而較佳為預先以有機矽烷系化合物、有機鈦系化合物、有機硼烷系化合物、環氧系化合物等偶聯劑進行處理者，容易與羧酸基及/或羧酸酐基進行反應者特別理想。就偶聯劑而言，使用矽烷系偶聯劑、鈦酸酯系偶聯劑、鋁系偶聯劑等中任意者均可，但它們之中尤以胺基矽烷偶聯劑、環氧矽烷偶聯劑等矽烷系偶聯劑較為理想。例如摻合有經偶聯劑進行處理之玻璃纖維的聚醯胺樹脂組成物因為可獲得機械

特性、外觀特性優異的成形品所以較為理想。又，雖然利用偶聯劑所進行之處理為預先進行較為理想，但亦可將偶聯劑在之後添加及使用。

【0032】

無機強化材(C)之含量(摻含量)為15~50質量份，15~40質量份較為理想，18~35質量份更為理想。若無機強化材(C)的含量落在此範圍，則僅需使用通用的玻璃纖維便能產生對樹脂的補強效果，且藉由射出成形時的溫度設定、射出速度設定、及模具溫度的設定可確保良好的成形條件。

【0033】

(彈性體(D))

本發明中，彈性體(D)係用於促進聚醯胺樹脂組成物的增稠效果之用途。聚醯胺樹脂組成物的黏度不適當時，會因為含有於樹脂中之氣體的存在而產生發泡氣室的破裂、成形品的表面有旋痕等外觀不良，會有光澤度下降之虞。就彈性體(D)而言，可使用烯烴系彈性體、苯乙烯系彈性體、酯系彈性體、醯胺系彈性體、胺甲酸酯系彈性體等公知的彈性體。其中尤以具有羧酸基及/或羧酸酐基之烯烴系聚合物(酸改性聚烯烴)較為理想。此酸改性聚烯烴，係將具有羧酸基及/或羧酸酐基之單體藉由共聚合、接枝聚合等而鍵結於未改性聚烯烴之分子鏈中所成之 α -烯烴(共)聚物。

【0034】

就在獲得上述烯烴系聚合體時可使用的未改性聚烯烴而言，除了聚乙烯、聚丙烯、聚丁-1-烯、聚戊-1-烯、聚甲基戊烯等均聚物以外，尚可列舉如使用一般的金屬觸媒或茂金屬系高性能觸媒等將乙烯、丙烯、丁-1-烯、戊-1-烯、4-甲基戊-1-烯、己-1-烯、辛-1-烯、異丁烯等 α -烯烴、1,4-己二烯二環戊二烯、2,5-降冰片二烯、5-亞乙基降冰片烯、5-乙基-2,5-降冰片二烯、5-(1'-丙烯基)-2-降冰片烯等非共軛二烯中之至少1種予以自由基聚合而獲得之聚烯烴。就具體例而言，

可列舉如乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己-1-烯共聚物、乙烯/丙烯/二環戊二烯共聚物、乙烯/丙烯/5-亞乙基-2-降冰片烯共聚物、未氫化或氫化聚丁二烯、未氫化或氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯三嵌段共聚物、未氫化或氫化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物等。它們之中就二烯系彈性體而言，可列舉如由乙烯系芳香族烴與共軛二烯構成之A-B型或A-B-A'型之嵌段共聚合彈性體，末端嵌段A及A'可相同亦可不同，且芳香族部分係由可為單環亦可為多環之乙烯系芳香族烴衍生出之熱塑性均聚物或共聚物，就該乙烯系芳香族烴的例子而言，可列舉如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基基甲苯、乙基基二甲苯、乙基乙基基二甲苯、乙基基萘及它們的混合物等。中間聚合體嵌段B係由共軛二烯系烴構成，可列舉如由1,3-丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯及它們的混合物衍生出之聚合物等。又可使用上述嵌段共聚物之中間聚合物嵌段B係有接受氫化處理者。

【0035】

就將羧酸基及/或羧酸酐基導入到未改性聚烯烴的方法而言，並無特別限制，可採用使用自由基起始劑而對於共聚合、未改性聚烯烴進行接枝導入等方法。這些含官能基之成分的導入量，在共聚合的情況下，相對於改性聚烯烴中的烯烴單體整體為0.1~20莫耳%較為理想，在0.5~12莫耳%的範圍內更為理想，在接枝的情況下，相對於改性聚烯烴之質量為0.1~10質量%較為理想，在0.5~6質量%的範圍內更為理想。若含官能基之成分的導入量過少的話，會有無法充分地獲得下述具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的反應促進效果的情況、無法充分地賦予耐衝擊性的情況，相反地若過多的話，則會有熔融黏度的穩定性減損之虞。

【0036】

就彈性體(D)而言，經酸改性之 α -烯烴系(共)聚物較為理想。在此，「(共)聚物」係代表聚合物或共聚物。又， α -烯烴系共聚物中亦包含與 α -烯烴進行了共聚合之苯乙烯系共聚物(苯乙烯系彈性體)。就具體例而言，可列舉如馬來酸酐改性聚乙烯、馬來酸酐改性聚丙烯、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、及這些共聚物中之羧酸部分的一部分或全部與鈉、鋰、鉀、鋅、鈣形成了鹽類者、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯-g-馬來酸酐共聚物(此處「-g-」係表示接枝(以下同))、乙烯/甲基丙烯酸甲酯-g-馬來酸酐共聚物、乙烯/丙烯-g-馬來酸酐共聚物、乙烯/丁-1-烯-g-馬來酸酐共聚物、乙烯/丙烯/1,4-己二烯-g-馬來酸酐共聚物、乙烯/丙烯/二環戊二烯-g-馬來酸酐共聚物、乙烯/丙烯/2,5-降冰片二烯-g-馬來酸酐共聚物、氫化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯-g-馬來酸酐共聚物、氫化苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯-g-馬來酸酐共聚物等。這些當中，考量聚醯胺樹脂組成物之增稠的促進效果的理由，尤以乙烯/丁-1-烯-g-馬來酸酐共聚物或氫化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯-g-馬來酸酐共聚物較為理想，又考量射出成形時之流動性的觀點，乙烯/丁-1-烯-g-馬來酸酐共聚物更為理想。

【0037】

彈性體(D)之含量(摻含量)為0.1~10質量份，0.5~5質量份較為理想，0.5~3質量份更為理想。彈性體(D)未達0.1質量份時，則耐衝擊性不優異，無法達成必要的熔融黏度。相反地若含有超過10質量份的話，在高剪切區域時的黏度會上昇，成形性會發生問題。

【0038】

(具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E))

本發明中使用之具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)(以下有時係省略而稱為共聚物(E))，係具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反

應之官能基的各種共聚物，可使用與上述彈性體(D)不同的共聚物。就會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基而言，可列舉如環氧丙基(環氧基)、羧基、羥基、胺基等，其中尤以環氧丙基(環氧基)較為理想。本發明中，藉由含有共聚物(E)可使分子量增加而展現熔融伸展黏度的增加效果，從而擴大加工條件的控制範圍，結果可達成獲得耐熱性優異的同時亦具有輕量性及耐負重性的發泡成形體之所期望的目的。

【0039】

就共聚物(E)而言，使用含環氧丙基之苯乙烯系共聚物較為理想。就含環氧丙基之苯乙烯系共聚物而言，例如可使用將含有(X)乙烯基芳香族單體、(Y)(甲基)丙烯酸環氧丙基烷基酯、及視需要之(Z)不含有環氧基之上述(X)以外的含乙烯基之單體(以下稱之為「其他含乙烯基之單體」)之單體混合物予以聚合所得者。

【0040】

就(X)乙烯基芳香族單體而言，可列舉如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。就(Y)(甲基)丙烯酸環氧丙基烷基酯而言，可列舉如(甲基)丙烯酸環氧丙酯、具有氧化環己烯結構之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環氧丙基醚等，這些當中，考量反應性高的觀點尤以(甲基)丙烯酸環氧丙酯較為理想。就(Z)其他含乙烯基之單體而言，可列舉如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯等具有碳數1~22之烷基(烷基可為直鏈、支鏈)的(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸聚仲烷二醇酯、(甲基)丙烯酸烷氧烷基酯、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸異冰片基酯、(甲基)丙烯酸烷氧矽基烷基酯等。又亦可將(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸二烷基醯胺、乙酸乙烯酯等

乙烯基酯類；乙烯基醚類、(甲基)烯丙基醚類等芳香族系乙烯系單體；乙烯、丙烯等 α -烯烴單體等作為其他含乙烯基之單體來使用。

【0041】

共聚物(E)為由20~99質量%之(X)乙烯基芳香族單體、1~80質量%之(Y)(甲基)丙烯酸環氧丙基烷基酯、及0~79質量%之(Z)其他含乙烯基之單體構成之共聚物較為理想。由20~99質量%之(X)、1~80質量%之(Y)、0~40質量%之(Z)構成之共聚物更為理想，由25~90質量%之(X)、10~75質量%之(Y)、0~35質量%之(Z)構成之共聚物更甚理想。因為它們的組成會影響貢獻於結晶性聚醯胺樹脂(A)及/或非結晶性聚醯胺樹脂(B)間之反應的官能基濃度，所以適當地控制在上述範圍內較為理想。

【0042】

就共聚物(E)之具體例而言，可列舉如苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸環氧丙酯共聚物、雙酚A型、甲酚酚醛清漆、苯酚酚醛清漆型之環氧系化合物等。共聚物(E)可僅使用1種，當然亦可混合使用2種以上。

【0043】

共聚物(E)，就能與聚醯胺樹脂具備之胺基或羧基進行反應的官能基而言，每1分子含有2個以上環氧丙基係為重要。藉此，可迅速地將一部份的交聯導入至樹脂整體中，可在熔融擠製時藉由使聚醯胺樹脂具備之胺基或羧基與共聚物(E)之官能基進行反應而使其中一部分成為交聯產物，獲得熔融伸展黏度提高的效果。

【0044】

為了以能調整熔融伸展黏度的方式進行控制，共聚物(E)之重量平均分子量為4000~25000較為理想。重量平均分子量為5000~15000更為理想，6000~10000更甚理想。若共聚物(E)之重量平均分子量未達4000，則未反應之含環氧丙基之

苯乙烯系共聚物會在成形步驟中揮發，或於成形品表面滲出，會有製品之黏接性降低、於表面發生污染之可能性。此外會因共聚物(E)彼此間過度的反應而生成燃燒廢料，關係到混練時之生產性降低、最終製品之品質降低。另一方面，若共聚物(E)之重量平均分子量超過25000的話，除了混練擠製時的反應會變慢並降低保持分子量的效果以外，還會因為共聚物(E)與聚醯胺樹脂間的相容性變差，而使聚醯胺樹脂本來具有的耐熱性等耐久性降低的可能性變大。

【0045】

共聚物(E)之含量(摻含量)為0.5~15質量份。0.5~5質量份較為理想。若未達0.5質量份，則無法充分地獲得增稠之效果，無法使發泡的氣室均勻。超過15質量份的話，則會因增稠效果過度使成形變困難而無法獲得具良好外觀的發泡成形品。

【0046】

(其他成分)

本發明之聚醯胺樹脂組成物中，除了上述者以外，亦可使聚醯胺樹脂中含有自以往便已使用之各種添加劑。就添加劑而言，可列舉如穩定劑、衝擊改良材、阻燃劑、脫膜劑、滑動性改良材、著色劑、塑化劑、結晶成核劑等。又就添加劑而言，以防止模具等的金屬受到腐蝕為目的則亦可使用菱水鎂鋁石系化合物。添加劑可以只有1種，亦可有2種以上。

【0047】

就穩定劑而言，可列舉如受阻酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、亞磷酸酯化合物、硫基醚系化合物等有機系抗氧化劑、熱穩定劑、受阻胺系、二苯基酮系、咪唑系等光穩定劑、紫外線吸收劑、金屬鈍性化劑等。又就熱穩定劑中之一種而言，銅化合物因為能在120°C以上的高溫環境下有效地防止長期熱老化而有幫助。此外將該銅化合物與鹵化鹼金屬化合物併用較為理想。

使其含有穩定劑時，其含量為0~5質量份較為理想。尤其當穩定劑是銅化合物時為0.005~0.5質量份較為理想，0.01~0.5質量份更為理想。

【0048】

就阻燃劑而言並無特別限制，例如鹵素系阻燃劑與銻化合物的組合較為理想。又，就阻燃劑而言亦可使用非鹵素系阻燃劑，具體而言，可列舉如三聚氰胺氰尿酸酯、紅磷、次膦酸之金屬鹽、含氮磷酸系之化合物等。其中尤以將次膦酸金屬鹽與含氮磷酸系化合物(例如除了三聚氰胺以外，尚包含像蜜白胺、三聚二氰乙腈(mellon)等三聚氰胺之縮合物與聚磷酸之反應產物或它們的混合物)進行組合較為理想。使其含有阻燃劑時，其含量為1~50質量份較為理想，1~40質量份更為理想，1~30質量份更甚理想。

【0049】

就脫膜劑而言，可列舉如長鏈脂肪酸或其酯、金屬鹽、醯胺系化合物、聚乙烯蠟、聚矽氧、聚環氧乙烷等。就長鏈脂肪酸而言，尤以碳數12以上者較為理想，可列舉如硬脂酸、12-羥基硬脂酸、二十二酸、二十八酸等，亦可將這些羧酸部分地或全部地藉由單二醇、聚二醇進行酯化，或亦可形成金屬鹽。就醯胺系化合物而言，可列舉如亞乙基雙對苯二甲醯胺、亞甲基雙十八烷基醯胺等。脫膜劑可僅有1種，亦可有2種以上。使其含有脫膜劑時，其含量為0.1~5質量份較為理想。

【0050】

本發明之聚醯胺樹脂組成物，在不損及本發明效果的範圍內，亦可含有結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)以外的其他熱塑性樹脂。就該熱塑性樹脂而言，可列舉如聚苯硫醚(PPS)、液晶聚合物(LCP)、芳香族聚醯胺樹脂、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醯亞胺(PEI)、熱塑性聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚醚酮酮(PEKK)、聚苯醚(PPE)、聚醚砜(PES)、聚砜(PSU)、聚芳酯

(PAR)、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙烯酯、聚萘二甲酸丁烯酯、聚碳酸酯(PC)、聚縮甲醛(POM)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚甲基戊烯(TPX)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等。這些其他熱塑性樹脂與結晶性聚醯胺樹脂(A)及非結晶性聚醯胺樹脂(B)間的相容性低的時候，亦可視需要添加反應性化合物、嵌段聚合物等增容劑、或將其他熱塑性樹脂進行改性(尤以酸改性較為理想)。其他熱塑性樹脂，可藉由熔融混練在熔融狀態下予以摻混，亦可將其他熱塑性樹脂成形為纖維狀、粒子狀，並使其分散於結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)中。含有其他熱塑性樹脂時，其含量為1~50質量份較為理想，1~35質量份更為理想，1~20質量份更甚理想。

【0051】

又，本發明之聚醯胺樹脂組成物中，就上述任意之含有成分中之任意者而言，亦可藉由使用具有會與結晶性聚醯胺樹脂(A)及非結晶性聚醯胺樹脂(B)之胺基或羧基進行反應之取代基的化合物、聚合物等來將該反應性之取代基導入，使交聯度上升。就反應性之取代基而言，可列舉如環氧丙基、羧基、羧酸金屬鹽、酯基、羥基、胺基、碳二亞胺基等官能基、能與內酯、交酯、內醯胺等之聚酯的末端進行開環加成的官能基等，它們之中，考量反應速度的觀點尤以環氧丙基或碳二亞胺基較為理想。此種取代基可僅有1種，亦可有2種以上，又1分子中具有不同種類的官能基亦無妨。又，將反應性之取代基導入時，其導入量宜落在不會因高度交聯而導致凝膠等的範圍內。

【0052】

本發明之聚醯胺樹脂組成物中，結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應

之官能基的共聚物(E)的合計佔70質量%以上較為理想，佔80質量%以上更為理想，佔90質量%以上更甚理想，佔95質量%以上特別理想。

【0053】

(聚醯胺樹脂組成物之製造方法)

本發明之聚醯胺樹脂組成物中，會生成不致與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之(E)的反應而生成凝膠的比較鬆散的交聯、分支結構。因此可增強聚醯胺樹脂組成物之熔融狀態中分子的交纏效果。據認為不只能增大該反應產物的熔融黏度，還能在於熔融狀態下受到應變時，作為長時間鬆弛成分而在寬廣的剪切速度範圍中展現減慢鬆弛行為的效果。具體而言，雖然是根據聚醯胺樹脂、共聚物(E)、無機強化材(C)及彈性體(D)的種類及量而定，但宜為使其落在本發明所示之(A)~(E)之各成分的含量範圍內、並選擇聚醯胺樹脂與共聚物(E)間進行反應所必要的時間、賦予基質組成物充分高的剪切應力的擠製機螺桿構成、溫度設定、螺桿轉速、單位時間的擠製量等複合條件較為理想。

【0054】

製備本發明之聚醯胺樹脂組成物時，將結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及共聚物(E)、其他任意成分予以混合的方法並不特別限制。例如可使用單軸擠製機、雙軸擠製機、加壓揉合機、密煉機等。這些當中尤以使用雙軸擠製機較為理想。雙軸擠製機之運轉條件等，係根據聚醯胺樹脂之種類、各含有成分之種類、量等各種因素的不同，無法一概而論，但例如可將運轉溫度設定在聚醯胺樹脂之熔點(一般約為270~320°C左右)+25°C左右。據認為在10分鐘的運轉時間內，例如1分鐘到數分鐘的時間內即可充分地到達目標的熔融黏度。擠製機之螺桿構成，較佳為在數處放入揉合性優異的揉合盤。

【0055】

(聚醯胺樹脂組成物之特性)

如此獲得之本發明之聚醯胺樹脂組成物，在熔融狀態下之黏度穩定性高，尤其是具有適於發泡成形之熔融流變特性。

【0056】

就本發明之聚醯胺樹脂組成物之熔融黏度而言，在溫度 260°C 下剪切速度為 60.8sec^{-1} 時的熔融黏度為 $550\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，在溫度 260°C 下剪切速度為 608sec^{-1} 時的熔融黏度為 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。剪切速度為 60.8sec^{-1} 時的熔融黏度未達 $550\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的時候，發泡成形時的氣室破裂的可能性會變高，又剪切速度為 608sec^{-1} 時的熔融黏度比 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更高的時候，黏度會變得過高而在成形性發生問題。剪切速度為 60.8sec^{-1} 時的熔融黏度的上限為 $1200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 較為理想， $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更為理想， $750\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更甚理想。剪切速度為 608sec^{-1} 時的熔融黏度的下限為 $200\text{Pa}\cdot\text{s}$ 較為理想。

【0057】

本發明之聚醯胺樹脂組成物之降溫結晶化溫度係未達 190°C 。所謂控制聚醯胺樹脂組成物之固化速度，係指降低結晶化速度。結晶化速度的降低效果，可利用以示差掃描熱量計(DSC)所測得之降溫時結晶化溫度(T_c2)進行評價。專利文獻6中，就聚醯胺樹脂組成物而言為 200°C 以下較為理想，又在 190°C 以下特別理想，但為了更進一步地改善發泡成形品之外觀，未達 190°C 係重要， 180°C 以上且未達 190°C 較為理想。若未達 180°C ，則結晶化的時間拉長、引起成形不良的可能性會變高。

【0058】

(發泡成形體)

本發明之發泡成形體，係使用上述本發明之聚醯胺樹脂組成物所得者。該本發明之發泡成形體，具備存在於表層的非發泡表皮層及存在於內層的發泡

層，因為這些非發泡表皮層及發泡層係以上述本發明之聚醯胺樹脂組成物形成，所以可具有均勻的氣室狀態的發泡結構，可展現優異的輕量及耐負重性。

【0059】

發泡層係由樹脂連續相與獨立的發泡氣室所構成。在此，發泡氣室徑平均來說在物理發泡的時候為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 、在化學發泡的時候為 $10\sim 300\mu\text{m}$ 。所謂樹脂連續相，係指不具有由經硬化後之聚醯胺樹脂組成物形成之空洞的部分。發泡氣室徑(氣室徑)，只要它們是均勻而沒有變異的話，不論是小或大都能展現各自不同的特性，所以不論何者均有幫助。例如在平均氣室徑小的時候能在同重量下展現較高的剛性，在平均氣室徑大的時候能獲得緩衝性、破壞時之適量的能量吸收特性。但因為具有非發泡表皮層之厚度以上之平均氣室徑的發泡結構體在耐負重方面會不佳，所以發泡氣室之平均氣室徑宜為未達非發泡表皮層的厚度。具體而言，平均氣室徑為物理發泡的時候，如上所述，為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 較為理想， $20\sim 90\mu\text{m}$ 更為理想。平均氣室徑未達 $10\mu\text{m}$ 的時候，會有成形體之內壓變低而在非發泡表皮層形成時的壓力不足、縮痕等外觀變差之虞。相反地，可能會有因為外壓而使氣室無法成長的結果，此情況會因為有氣室成長被過度抑制而無法獲得目標之低比重結構體之虞所以並不理想。另一方面，平均氣室徑超過 $100\mu\text{m}$ 時，因為耐負重性降低，幾乎無法期待數 $\mu\text{m}\sim$ 數 $100\mu\text{m}$ 尺寸之無機強化材(C)的補強效果因此並不理想。若平均氣室徑落在上述範圍，可以從成形體內部對非發泡表皮層給予適當的壓力，且能以不妨害氣室之成長的外壓進行成形。

【0060】

非發泡表皮層係疊層於發泡層，厚度為 $200\sim 500\mu\text{m}$ 較為理想。非發泡表皮層之厚度未達 $200\mu\text{m}$ 的時候，會有無法獲得良好外觀的傾向，另一方面，若超過 $500\mu\text{m}$ ，因為發泡層之比重會變得過低，所以會有無法以均勻的氣室狀態獲得相

對於發泡成形體整體之比重為0.2~1.0的發泡結構體之虞。非發泡表皮層之厚度為200~400 μm 更為理想，250~400 μm 更甚理想。

【0061】

本發明之發泡成形體，通常為具有發泡層之雙面上設有非發泡表皮層之夾層結構(換言之，發泡層於雙面由非發泡表皮層所夾持之結構)者。關於發泡成形體之尺寸並無特別限制，但假定夾層結構之厚度方向為約1~30mm。

【0062】

本發明之發泡成形體之比重為0.2~1.0較為理想。因為一般的非強化聚醯胺、無機強化聚醯胺的比重為約1.0~1.8左右，所以本發明之發泡成形體可說是充分地輕量化。0.3~0.9更為理想。比重未達0.2的話，會有就耐負重結構體而言之機械特性變得過低的傾向，若超過1.0，則無法說是達成了充分的輕量化。

【0063】

本發明之發泡成形體的表面外觀係非常地良好，依循JIS Z-8714於發泡成形體表面對入射角85度的光澤度進行測定時，可滿足在80以上(數值越高表示光澤度越好)。

【0064】

(發泡成形體之製造方法)

可用以獲得本發明之發泡成形體的發泡劑，係作為成為發泡核之氣體成分或其發生源而添加至在成形機之樹脂熔融區域中熔融的樹脂中之物。

【0065】

具體來說，就化學發泡劑而言，例如可使用碳酸銨及重碳酸鈉等無機化合物、及偶氮化合物、磺酸基醯肼化合物、亞硝基化合物、疊氮化合物等有機化合物等。就偶氮化合物而言，可列舉如偶氮二甲醯胺(ADCA)、2,2-偶氮異丁腈、偶氮六氫苯腈、二偶氮胺基苯等，這些當中尤以ADCA能較佳地活用。就磺酸基

醯肼而言，可列舉如苯磺酸基醯肼、苯1,3-二磺酸基醯肼、二苯基磺-3,3-二磺醯肼、二苯醯-4,4-二磺醯肼等。就亞硝基化合物而言，可列舉如N,N-二亞硝基五亞乙基四胺(DNPT)等。就疊氮化合物而言，可列舉如疊氮對苯二甲酸、P-第三丁基疊氮苯等。

【0066】

使用化學發泡劑作為發泡劑的時候，為了使化學發泡劑均勻地分散於聚醯胺樹脂(A)中，可使用熔點比該化學發泡劑之分解溫度更低的熱塑性樹脂成為形成基礎材之發泡劑母料。成為基礎材之熱塑性樹脂，只要熔點比化學發泡劑之分解溫度更低的話並不特別限制，可列舉如聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。此時，化學發泡劑與熱塑性樹脂間的摻合比例，相對於熱塑性樹脂100質量份時化學發泡劑為10~100質量份較為理想。化學發泡劑未達10質量份時，聚醯胺樹脂(A)中混合之母料的量會變得過多而有招致物性降低之虞，超過100質量份的話因為化學發泡劑之分散性的問題會使母料化變困難。

【0067】

使用超臨界狀態之二氧化碳及/或氮作為發泡劑的時候，它們的量相對於聚醯胺樹脂組成物中之樹脂成分100質量份為0.05~30質量份較為理想，0.1~20質量份更為理想。超臨界狀態之二氧化碳及/或氮若未達0.05質量份的話，會變得難以獲得均勻且微細的發泡氣室，若超過30質量份的話，會有損害成形體表面之外觀的傾向。

【0068】

又，作為發泡劑而使用之超臨界狀態之二氧化碳或氮可單獨使用，亦可將二氧化碳與氮予以混合使用。氮有適於對聚醯胺形成更微細的氣室之傾向，二氧化碳因為能有相對大的氣體注入量所以適合用於獲得更高的發泡倍率。因

此，超臨界狀態之二氧化碳或氮可根據發泡結構體之狀態而任意地進行混合。混合二氧化碳與氮的時候其混合比例為莫耳比落在1:9~9:1的範圍內較為理想。

【0069】

將熔融狀態之聚醯胺樹脂組成物與發泡劑一起射出至空腔內的時候，可在射出成形機內將熔融狀態之聚醯胺樹脂組成物與發泡劑予以混合。尤其，在將超臨界狀態之二氧化碳及/或氮作為發泡劑使用時，可採用例如從氣缸直接將氣體狀態之二氧化碳及/或氮注入、或先以昇壓泵予以加壓後射出成形機內的方法，以柱塞泵將液體狀態之二氧化碳及/或氮注入至射出成形機內的方法等。這些二氧化碳及/或氮，考量在熔融狀態之聚醯胺樹脂組成物中的溶解性、滲透性、擴散性的觀點，在成形機內部形成超臨界狀態係有必要。

【0070】

在此，所謂超臨界狀態，係指在使生成氣相與液相之物質的溫度及壓力上昇時，在某溫度區域及壓力區域下會無法區分該氣相與液相的狀態，此時的溫度、壓力便稱作臨界溫度、臨界壓力。亦即在超臨界狀態下的物質係一併具有氣體與液體兩者的特性，所以將此狀態下生成的流體稱作臨界流體。此種臨界流體因為密度比氣體更大，黏性比液體更小，所以在物質中具有極易擴散的特性。附帶一提，二氧化碳的臨界溫度為31.2°C、臨界壓力為7.38MPa，氮的臨界溫度為52.2°C、臨界壓力為3.4MPa，在此臨界溫度以上、臨界壓力以上便可成為超臨界狀態而獲得臨界流體的特性。

[實施例]

【0071】

以下，根據實施例對本發明進行更具體地說明，但本發明並不限於這些實施例。

又，實施例中記載之測定值係藉由以下方法所測得者。

第 24 頁，共 31 頁(發明說明書)

【0072】

<表面外觀：目視>

確認獲得之發泡成形體的表面外觀(非發泡表皮層側)，在目視下確認表面沒有氣體浮出的狀態則記為「○」、在表面確認到氣體浮出的狀態則記為「×」。

【0073】

<表面外觀：光澤度>

依循JIS Z-8714，在獲得之發泡成形體之表面(非發泡表皮層側)上測定入射角85度的光澤度。

【0074】

<平均氣室徑、氣室之均勻性>

首先，將其包埋在可見光硬化型樹脂中之後，再進行研磨使發泡剖面露出，或藉由將利用預先開出凹口並進行破壞以使發泡剖面露出的方式所製備而成的成形體浸漬於液態氮10分鐘後，再進行衝擊破壞使發泡剖面露出，而獲得剖面觀察用試樣。

【0075】

平均氣室徑，將利用掃描式電子顯微鏡拍攝之上述剖面觀察用試樣之發泡剖面的照片進行圖像處理，將至少100個相鄰氣室之圓相當直徑作為氣室徑，求取這100個數值的平均值，在任意的三處進行此動作，在這三處所獲得之3個平均值進行平均所得之數值便定義為平均氣室徑。

【0076】

氣室之均勻性，將利用掃描式電子顯微鏡拍攝之上述剖面觀察用試樣之發泡剖面的照片進行圖像處理，將包含至少20個相鄰氣室之500 μm ~2000 μm 見方中的任意三處中，具有平均氣室徑為300 μm 以下且600 μm 以上的長度連續性且沒有空洞的情況記為「○」，否則便記為「×」。

【0077】

<表皮層厚度>

將其包埋在可見光硬化型樹脂中之後，再進行研磨使發泡剖面露出，或藉由將利用預先開出凹口並進行破壞以使發泡剖面露出的方式所製備而成的成形體浸漬於液態氮10分鐘後，再進行衝擊破壞使發泡剖面露出，而獲得剖面觀察用試樣。此外，將利用掃描式電子顯微鏡拍攝之上述剖面觀察用試樣之發泡剖面的照片進行圖像處理，將在表層部分觀察到之一體化之非發泡層的厚度作為表皮層厚度並進行測定。

【0078】

<結晶化溫度>

秤取5mg在105°C下進行15小時之減壓乾燥後的試樣(聚醯胺樹脂組成物)至鋁製鍋(TA Instruments公司製「型號900793.901」)中，以鋁製蓋(TA Instruments公司製「型號900794.901」)使其成為密封狀態後，使用示差掃描熱量計(TA Instruments製「DSCQ100」)以20°C/分從室溫昇溫至265°C，之後以20°C/分降溫至室溫，將此時的放熱峰部溫度定義為結晶化溫度(Tc2)。

【0079】

<熔融黏度>

使用毛細管流量測試儀測定溫度為260°C且剪切速度為60.8sec⁻¹、溫度為260°C且剪切速度為608sec⁻¹時的熔融黏度。又，使用長度10mm、直徑1mm者作為毛細管。

【0080】

各實施例及比較例中係使用以下原料。

<結晶性聚醯胺樹脂(A)>

聚醯胺6；Shenma製之「TP-4208」、相對黏度2.6

第 26 頁，共 31 頁(發明說明書)

<非結晶性聚醯胺樹脂(B)>

聚醯胺6I/6T；EMS公司製之「GRIVORYG21」、相對黏度2.1

<無機強化材(C)>

玻璃纖維；日東紡(股)公司製之「CS3PE453」

【0081】

<彈性體(D)>

馬來酸酐改性乙烯· α -烯烴系共聚物；三井化學(股)公司製之「MH5020」、 α -烯烴為丁-1-烯、酸酐基含量100 μ mol/g

馬來酸酐改性乙烯· α -烯烴系共聚物；三井化學(股)公司製之「MH7020」、 α -烯烴為丁-1-烯、酸酐基含量100 μ mol/g

馬來酸酐改性苯乙烯系共聚物；旭轉化(股)公司製之「M1943」、苯乙烯/乙烯·丁烯比=20/80、酸價：10mgCH₃ONa/g

【0082】

<具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)>

含環氧丙基之苯乙烯系共聚物；東亞合成(股)公司製之ARUFON「UG4050」、苯乙烯/丙烯酸環氧丙酯共聚物

【0083】

<其他添加劑>

穩定劑：SONGWON INTERNATIONAL JAPAN「SONGNOX2450」

脫膜劑：Clariant Japan公司製之「二十八酸酯蠟WE40」

黑顏料：Nippon Pigment(股)公司製之「EX3236」

【0084】

(實施例1~9、比較例1~6)

使上述各原料(A)~(E)之摻含量(質量份)如表1所示，至於其他的添加劑之摻含量在各實施例、比較例皆為穩定劑0.3質量份、脫膜劑0.3質量份、黑顏料1.0質量份，將它們以35φ雙軸擠製機(東芝機械公司製)進行混合。詳細而言，首先將無機強化材(C)以外的原料在螺桿轉速100rpm下從料斗同時投入並進行熔融混練，之後將無機強化材(C)從側進料口予以投入。此時，將壓力缸筒的溫度設定在250°C。藉由將從擠製機噴吐出之股線在水槽進行冷卻後以股線切斷器進行造粒，再以125°C進行5小時的乾燥而獲得聚醯胺樹脂組成物的丸粒。

【0085】

然後，使用以上述方法獲得之聚醯胺樹脂組成物利用上述模具擴張法來製作發泡成形體。就模具而言，使用由能在合模時形成寬50mm、長度150mm、厚度2mm之空腔的固定用模具與運轉用模具構成的平板製作用模具。具體而言，將相對於聚醯胺樹脂組成物中之樹脂成分100質量份為0.2質量份的氮以超臨界狀態注入具有模具之合模力1800kN、口徑42mm、L/D=30之螺桿的電動射出成形機之可塑化區域，並射出填充於表面溫度控制在40~60°C(選擇此範圍為最適當的條件)的模具之後，藉由將移動用模具往模具的開口方向以恰3mm的回芯量予以移動，使空腔的容積擴大，獲得發泡成形體。此時，將從射出結束到回芯開始之延遲時間定為0秒~0.5秒(選擇此範圍為最適當的條件)，將運轉用模具之移動速度(回芯速度)定為從回芯距離0mm到0.5mm之間為2~10mm/秒的範圍內的任意速度(選擇此範圍為最適當的條件)，及從回芯距離0.5mm到3mm之間為0.5~5mm/秒的範圍內的任意速度(選擇此範圍為最適當的條件)。從得到的發泡成形體切出在四邊上都有切面的25mm×25mm×厚度的試驗片，依循JIS-Z8807中記載之固體比重測定方法測得比重，不論各實施例、比較例皆落在0.5~0.9的範圍內。

【0086】

在實施例1~9、比較例1~6得到的聚醯胺樹脂組成物、及發泡成形體的評價結果如表1所示。

【0087】

[表1]

	項目	單位	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
組成	結晶性聚醯胺	質量份	TP-4208	57.5	60	56.5	51.5	56.5	59.5	69.5	65	56.5	70	69	53.5	64.5	50.5
	非結晶性聚醯胺	質量份	G21	10	8	9	10	9	8	8	12.5	10	0	0	0	3	17
	無機強化材	質量份	CS3PE453	30	30	30	30	30	30	20	20	30	30	30	30	30	30
	彈性體	質量份	MHS020	1	0.5	3	7	0	1	1	1	0	0	1	0	15	1
	彈性體	質量份	MH7020	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	彈性體	質量份	M1943	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	共聚物	質量份	UG4050	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	1.5	1.5	1.5
		-	表面外觀：目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
評價結果		-	表面外觀：光澤度	88	83	88	90	88	83	82	92	90	75	73	74	72	74
		μm	平均氣室徑	63	83	61	59	60	75	86	83	62	不可測定		118	95	103
		-	氣室的均勻性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×
		μm	表皮層厚度	331	334	328	319	328	333	351	324	325	472	450	339	351	361
		℃	結晶化溫度	185	187	184	183	184	187	187	183	183	195	195	195	192	178
		Pa・s	熔融黏度(剪切速度：60.8sec ⁻¹)	589	560	610	650	620	570	553	561	608	529	414	530	640	647
		Pa・s	熔融黏度(剪切速度：608sec ⁻¹)	276	269	281	294	283	270	260	264	290	264	221	285	280	290

【0088】

根據表1，可理解實施例1~9中任一者之表面外觀及氣室的均勻性皆良好，是優良的發泡成形用之聚醯胺樹脂組成物。反觀比較例1~3之表面外觀及氣室的均勻性都不好，比較例4之表面外觀不好，比較例5之氣室的均勻性不好，比較例6因為結晶化溫度過低導致結晶化未完成所以表面外觀不好，相較於實施例的話任一者的評價項目皆不好。

[產業上利用性]

【0089】

根據本發明，因為可提供能以簡便的成形方法供應耐熱性優異且在充分輕量化下具有高的耐負重性之發泡成形體的聚醯胺樹脂組成物、及使用其之具有發泡倍率均勻且高的發泡結構並兼具優異輕量性及耐負重性之外又具有優異的外觀性能之發泡成形體，所以可期待在汽車零件、家電零件等領域中能有大的貢獻。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其特徵為：

該聚醯胺樹脂組成物含有結晶性聚醯胺樹脂(A)40~70質量份、非結晶性聚醯胺樹脂(B)5~15質量份、無機強化材(C)15~50質量份、彈性體(D)0.1~10質量份、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)0.5~15質量份，且結晶性聚醯胺樹脂(A)、非結晶性聚醯胺樹脂(B)、無機強化材(C)、彈性體(D)、及具有會與聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)的合計為100質量份。

【請求項2】

如請求項1之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該結晶性聚醯胺樹脂(A)為聚醯胺6，該非結晶性聚醯胺樹脂(B)為聚醯胺6I/6T。

【請求項3】

如請求項1或2之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該彈性體(D)為經酸改性之 α -烯烴系(共)聚物，具有會與該聚醯胺樹脂之末端基進行反應之官能基的共聚物(E)為含環氧丙基之苯乙烯系共聚物。

【請求項4】

如請求項1或2之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，降溫結晶化溫度未達190°C。

【請求項5】

如請求項1或2之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物，其中，該聚醯胺樹脂組成物在溫度260°C且剪切速度為60.8sec⁻¹時的熔融黏度為550Pa·s以上，在溫度260°C且剪切速度為608sec⁻¹時的熔融黏度為300Pa·s以下。

【請求項6】

一種發泡成形體，係以如請求項1至5中任一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物作為構成成分。

【請求項7】

一種發泡成形體，具有由樹脂連續相與平均氣室徑為10~300 μm 之獨立發泡氣室構成之發泡層、及在該發泡層之雙面上設有厚度為200~500 μm 之非發泡表層所成的夾層結構，該發泡層之樹脂連續相及該非發泡表層係由如請求項1至5中任一項之發泡成形用聚醯胺樹脂組成物構成，且從該非發泡表層側所測得之光澤度為80以上。