



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117940501 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 26

(21) 申请号 202280058642.X

(22) 申请日 2022.09.28

(30) 优先权数据

2021-162158 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036322 2022.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054542 JA 2023.04.06

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 尾上崇

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 顾营安 武肅

(51) Int. Cl.

C08J 9/22 (2006.01)

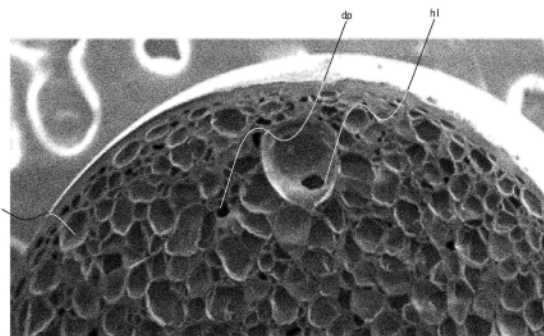
权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

聚酰胺系树脂发泡颗粒、聚酰胺系树脂组合物以及制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚酰胺系树脂发泡颗粒,其平均气泡径为 $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 。聚酰胺系树脂发泡颗粒满足(A)和(B)中的至少一者。(A)内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 为0.25%以下。(B)连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 为0.25以下。



1. 一种聚酰胺系树脂发泡颗粒,其平均气泡径为 $5\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$,满足下述(A)和(B)中的至少一者,

(A) 内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 为0.25以下,

(B) 连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 为0.25以下。

2. 如权利要求1所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,发泡倍率为 $2\text{cm}^3/\text{g} \sim 6\text{cm}^3/\text{g}$ 。

3. 如权利要求1或2所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,气泡壁的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1或2所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,表层附近的平均气泡径相对于内部的平均气泡径之比为0.5以下。

5. 如权利要求1或2所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,最小气泡径/最大气泡径为 $1/10$ 以上且小于1。

6. 一种聚酰胺系树脂组合物,其是用于制作权利要求1或2所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的聚酰胺系树脂组合物,其中,聚酰胺系树脂的结晶度为0.1以下。

7. 一种聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其具备下述工序:

吸水工序,使聚酰胺系树脂组合物以吸水率6质量%以上进行吸水,以及

浸渗-发泡工序,使发泡气体浸渗到在所述吸水工序中吸水后的聚酰胺系树脂组合物中,进行发泡。

8. 如权利要求7所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,所述吸水工序中,使所述聚酰胺系树脂组合物吸水的吸水温度为 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

9. 如权利要求7或8所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,通过所述吸水工序进行吸水之后的吸水聚酰胺系树脂组合物的结晶度为0.3以下。

10. 如权利要求7或8所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,通过所述吸水工序进行吸水之前的聚酰胺系树脂组合物的结晶度为0.1以下。

聚酰胺系树脂发泡颗粒、聚酰胺系树脂组合物以及制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2021年9月30日在日本提交的日本特愿2021-162158的优先权,将该在先申请的全部公开内容并入本文中以作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及聚酰胺系树脂发泡颗粒、聚酰胺系树脂组合物以及制造方法。

背景技术

[0004] 近年来,在汽车产业中,作为针对环境的举措,为了减少废气,要求车体的轻量化。为了应对该要求,作为汽车的外装材料、内装材料,已经开始使用比金属等轻量的塑料制部件。

[0005] 特别是从进一步轻量化的方面出发,对树脂发泡成型体的期待在变高。但是,通用的发泡体中使用了聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯等通用树脂,这些通用树脂的耐热性差,因此不能用于需要高耐热性的汽车用部件等中。

[0006] 另一方面,工程树脂、特别是聚酰胺系树脂作为耐热性高、并且耐磨耗性、耐化学药品性等也优异的塑料而为人所知。因此认为,若利用聚酰胺系树脂的发泡成型体,则在更加要求耐热性的用途中也能够使用。

[0007] 此处,作为制造树脂发泡成型体的技术,可以举出挤出发泡法、发泡注射成型法、模内发泡成型法(也称为珠粒发泡成型法)等。

[0008] 挤出发泡法为下述方法:利用挤出机将有机或无机发泡剂压入到熔融状态的树脂中,在挤出机出口处释放压力,由此得到具有一定的截面形状的板状、片状或柱状的发泡体,将该发泡体置入模具中进行热加工,或通过剪贴而成型为目标形状。

[0009] 发泡注射成型法为下述方法:将具备发泡性的树脂进行注射成型,在模具内使其发泡,由此得到具有空孔的发泡成型体。

[0010] 模内发泡成型法为下述方法:将具备发泡性的树脂颗粒填充至模内,用水蒸气等加热,使颗粒发泡并同时使颗粒彼此热熔接,由此得到发泡成型体。该模内发泡成型法具有容易自由地设定产品形状、容易获得高发泡倍率的发泡成型体等优点,在产业界正在广泛普及。

[0011] 例如已经提出了能够应用于模内发泡成型法的聚酰胺系树脂发泡颗粒(参见专利文献1、2)。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本专利第6653049号公报

[0015] 专利文献2:国际公开2011/134996号

发明内容

[0016] 发明所要解决的课题

[0017] 与非发泡体相比,发泡体在内部形成气泡,因此通常强度降低。另一方面,在上述这样的用途中,要求提高发泡体的耐压缩强度。专利文献1中记载了提供一种高温时的压缩强度优异并且模内成型性优异的聚酰胺系树脂发泡颗粒,但关于从室温到高温附近的压缩强度并未提及且未能提高。另外,专利文献2中所述的树脂发泡颗粒中使用了化学发泡剂,由于其制造方法的原因,气泡彼此连通,无法使其具有压缩强度。

[0018] 因此,本发明的课题在于提供能够成型出提高了耐压缩强度的发泡体的聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 即,本发明如下所述。

[0021] [1]

[0022] 一种聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,平均气泡径为 $5 \sim 150\mu\text{m}$,满足下述(A)和(B)中的至少一者。

[0023] (A) 内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 为0.25以下

[0024] (B) 连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 为0.25以下

[0025] [2]

[0026] 如[1]中所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,发泡倍率为 $2 \sim 6\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0027] [3]

[0028] 如[1]或[2]中所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,气泡壁的厚度为 $0.5 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0029] [4]

[0030] 如[1]至[3]中任一项所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,表层附近的平均气泡径/内部的平均气泡径为0.5以下。

[0031] [5]

[0032] 如[1]至[4]中任一项所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒,其中,最小气泡径/最大气泡径为 $1/10$ 以上且小于1。

[0033] [6]

[0034] 一种聚酰胺系树脂组合物,其是用于制作[1]至[5]中任一项所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的聚酰胺系树脂组合物,其中,聚酰胺系树脂的结晶度为0.1以下。

[0035] [7]

[0036] 一种聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其具备下述工序:

[0037] 吸水工序,使聚酰胺系树脂组合物以吸水率6质量%以上进行吸水,以及

[0038] 浸渗-发泡工序,使发泡气体浸渗到在上述吸水工序中吸水后的聚酰胺系树脂组合物中,进行发泡。

[0039] [8]

[0040] 如[7]中所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,上述吸水工序中,使上述聚酰胺系树脂组合物吸水的吸水温度为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0041] [9]

[0042] 如[7]或[8]中所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,通过上述吸水工

序进行吸水之后的吸水聚酰胺系树脂组合物的结晶度为0.3以下。

[0043] [10]

[0044] 如[7]至[9]中任一项所述的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法,其中,通过上述吸水工序进行吸水之前的聚酰胺系树脂组合物的结晶度为0.1以下。

[0045] 发明的效果

[0046] 根据本发明,能够提供可成型出提高了强度的发泡体的聚酰胺系树脂发泡颗粒及其制造方法。

附图说明

[0047] 图1是用于说明用于内部连通率的计算的暗部、独立气泡的具体例的SEM像的放大图。

具体实施方式

[0048] 以下对本发明的具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不限定于以下的实施方式,可以在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0049] [聚酰胺系树脂发泡颗粒]

[0050] 本实施方式的聚酰胺系树脂发泡颗粒是指具有通过聚酰胺系树脂的发泡而形成的多孔结构、未进行最终阶段的发泡的具备发泡性的树脂颗粒(珠粒等)。聚酰胺系树脂发泡元件可用作例如发泡成型体的原料。

[0051] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的平均气泡径为5~150 μm 。平均气泡径优选为20~100 μm 、更优选为40~90 μm 、最优选为60~80 μm 。通过使平均气泡径为5 μm 以上,与非发泡体相比,由聚酰胺系树脂发泡颗粒形成的发泡体可实现轻量化。另外,通过使平均气泡径为150 μm 以下,可抑制由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体的强度的极端降低。平均气泡径的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。

[0052] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的内部连通率优选为20%以下。内部连通率是隔壁的一部分脱落而与相邻的气泡连通的气泡的比例。内部连通率更优选为15%以下、进一步优选为10%以下、最优选为5%以下。通过使内部连通率为20%以下,可将由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体的内部连通率维持在较低的水平,气泡壁变得均匀坚固,因此发泡体的强度提高。内部连通率的测定方法在后述的实施例中具体进行说明。

[0053] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的连续气泡率优选为20%以下。连续气泡率是隔壁的一部分脱落而与相邻的气泡连接的气泡的体积的比例。连续气泡率更优选为15%以下、进一步优选为10%以下、最优选为5%以下。通过使连续气泡率为20%以下,由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体内部的气泡的连接减少,气泡壁变得均匀牢固,因此发泡体的强度提高。连续气泡率的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。

[0054] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的独立气泡率优选为80%以上。独立气泡率是全部气泡的体积与被壁完全包围的气泡的体积的比例。独立气泡率更优选为85%以上、进一步优选为90%以上、最优选为95%以上。通过使独立气泡率为80%以上,能够具有成型时的膨胀能力,得到无间隙的发泡体,并且提高发泡体的强度。独立气泡率的测定方法

在后述的实施例中进行具体说明。

[0055] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒满足下述(A)和(B)中的至少一者。(A)是聚酰胺系树脂发泡颗粒的内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 为0.25以下。(B)是连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 为0.25以下。

[0056] 内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 优选为0.20以下、更优选为0.15以下、最优选为0.10以下。通过使内部连通率(X)与独立气泡率(Y)之比 X/Y 为0.25以下,即使内部连通率和独立气泡率分别为上述合适范围之外,也可提高发泡体的强度。

[0057] 连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 优选为0.20以下、更优选为0.15以下、最优选为0.10以下。通过使连续气泡率(Z)与独立气泡率(Y)之比 Z/Y 为0.25以下,即使连续气泡率和独立气泡率分别为上述合适范围之外,也可提高发泡体的强度。

[0058] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的发泡倍率优选为 $2 \sim 6\text{cm}^3/\text{g}$ 。发泡倍率更优选为 $2.5 \sim 5\text{cm}^3/\text{g}$ 、最优选为 $3 \sim 4\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过使发泡倍率为 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,与非发泡体相比,由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体可实现轻量化。通过使发泡倍率为 $6\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,可抑制由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体的强度的极端降低。发泡倍率为 $2.5 \sim 5\text{cm}^3/\text{g}$ 时,发泡体的轻量化与强度的平衡更加良好;为 $3 \sim 4\text{cm}^3/\text{g}$ 时,该平衡最好。发泡倍率的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。

[0059] 需要说明的是,随着发泡倍率的提高,较高地维持内部连通率、连续气泡率的技术困难增加。本发明可解决使发泡倍率与内部连通率和连续气泡率中的至少一者的关系落入上述范围内的技术困难。

[0060] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的气泡壁的厚度优选为 $0.5 \sim 30\mu\text{m}$ 。气泡壁的厚度更优选为 $1 \sim 15\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 、最优选为 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 。通过使气泡壁的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,由聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的发泡体的气泡壁的厚度也可维持得较厚,各气泡壁变得牢固,因此发泡体的强度提高。通过使气泡壁的厚度为 $30\mu\text{m}$ 以下,可维持发泡体的轻量化。气泡壁的厚度的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。

[0061] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒的表层附近的平均气泡径相对于内部的平均气泡径之比优选为0.5以下。该比更优选为0.4以下、进一步优选为0.3以下、最优选为0.2以下。通过使表层附近的平均气泡径相对于内部的平均气泡径之比为0.5以下,可提高聚酰胺系树脂发泡颗粒的表层附近的树脂的密度。因此,在基于珠粒发泡法的发泡体的成型中,可抑制由于与相邻颗粒的熔接所致的表层的破坏,因此可提高发泡体的强度。据推测,通过在表层附近形成外皮层可得到同样的效果,但已发现,在珠粒发泡中,为了在成型时进一步进行发泡,平均气泡径之比为0.5以下的气泡是重要的。此处,聚酰胺系树脂发泡颗粒的表层表示与聚酰胺系树脂发泡颗粒的厚度方向正交的面的表面附近的层,内部表示在表层之间所包含的任意部分。

[0062] 本实施方式中,聚酰胺系树脂发泡颗粒内部的最小气泡径/最大气泡径优选为 $1/10$ 以上且小于1。最小气泡径/最大气泡径更优选为 $1/5$ 以上且小于1、进一步优选为 $1/2$ 以上且小于1、最优选为 $2/3$ 以上且小于1。通过使最小气泡径/最大气泡径接近1,气泡径成为接近均匀的状态,由此可实现气泡壁厚度的均匀性,从而使各气泡壁变得牢固,因此发泡体的强度提高。

[0063] [聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法]

[0064] 本实施方式的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造方法具备下述工序:吸水工序,通过使聚酰胺系树脂组合物吸水而生成吸水聚酰胺系树脂组合物;浸渗工序,通过使发泡气体浸渗到吸水聚酰胺系树脂组合物中而生成发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合物;以及发泡工序,使发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合物发泡。

[0065] (聚酰胺系树脂系组合物)

[0066] 以下对水的吸水以及发泡气体的浸渗之前的聚酰胺系树脂组合物进行说明。聚酰胺系树脂组合物的结构在吸水工序、浸渗工序、发泡工序等中可以发生变化、也可以不发生变化。聚酰胺系树脂组合物中包含聚酰胺系树脂。作为聚酰胺系树脂,例如可以举出聚酰胺均聚物、聚酰胺共聚物、它们的混合物。

[0067] 作为聚酰胺均聚物,例如可以举出:通过二胺与二羧酸的缩聚得到的尼龙66、尼龙610、尼龙612、尼龙46、尼龙1212等;通过内酰胺的开环聚合得到的尼龙6、尼龙12等;等等。作为聚酰胺共聚物,例如可以举出尼龙6/66、尼龙66/6、尼龙66/610、尼龙66/612等。其中优选脂肪族聚酰胺,更优选尼龙6、尼龙66、尼龙6/66、尼龙66/6等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0068] 作为聚酰胺系树脂组合物的熔点,从抑制聚酰胺系树脂发泡颗粒的着色、使发泡成型体的耐热性充分的方面出发,优选为170℃以上、更优选为180℃以上,另外,从使发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合物容易发泡的方面出发,优选为270℃以下、进一步优选为250℃以下。需要说明的是,本说明书中,聚酰胺系树脂组合物的熔点是指依据JIS K7121通过差示扫描量热测定(DSC)而测定出的值。将测定中出现的表示吸热的峰作为表示树脂的熔解的峰,将在最高温侧出现的表示吸热的峰的温度作为熔点。作为测定装置,可以使用市售的差示扫描量热计,例如可以举出Perkin Elmer公司制造的DSC等。作为测定条件,可以使用通常的条件,例如可以举出下述的条件等:氮气气氛下,温度条件:将树脂保持在超过其熔点的温度(例如300℃、5分钟),其后以20℃/分钟骤冷至50℃左右,接下来以20℃/分钟升温至超过熔点的温度(例如300℃)。

[0069] (其他成分)

[0070] 在聚酰胺系树脂组合物中,可以在无损于本发明的目的的范围内添加稳定剂、特别是热稳定剂、冲击改良材料、阻燃剂、润滑剂、颜料、染料、耐候性改良剂、抗静电剂、耐冲击改性剂、结晶成核剂、玻璃珠、无机填充材料、交联剂、滑石等成核剂、聚酰胺系树脂以外的其他热塑性树脂等聚酰胺系树脂以外的其他成分。

[0071] 作为上述稳定剂,例如可以举出受阻酚系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、亚磷酸酯化合物、硫醚系化合物等有机系抗氧化剂或热稳定剂;受阻胺系、二苯甲酮系、咪唑系等光稳定剂或紫外线吸收剂;金属钝化剂;等等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0072] 聚酰胺系树脂组合物中的上述其他成分的含量相对于聚酰胺系树脂100质量份可以为15质量份以下,优选为6质量份以下、更优选为3质量份以下。

[0073] 聚酰胺系树脂组合物可以在添加各成分后进行均匀混合。从使吸水工序容易进行的方面出发,上述聚酰胺系树脂组合物可以进行熔融混炼并以线料状进行挤出,由此成为粒料状。关于粒料状的作为原料聚酰胺系树脂的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的直径,优选为1.5mm以下、更优选为1.0mm以下、进一步优选为0.9mm以下。聚酰胺系树脂组合物并不

限于粒料状,例如也可以为球形、通心粉形。

[0074] 需要说明的是,通过使用具有与聚酰胺系树脂组合物中的氨基或羧基发生反应的取代基的化合物或聚合物等而在树脂的分子内借助该取代基形成交联结构,可以提高树脂的交联度。

[0075] 聚酰胺系树脂组合物的结晶度优选为0.1以下。结晶度更优选为0.08以下、进一步优选为0.05以下、最优选为0.01以下。通过使结晶度为0.1以下,能够增大非晶部、缩短浸渗工序中的浸渗时间。进而,通过增大非晶部,能够提高吸水工序中的吸水量、结果能够降低发泡工序中的发泡温度。结晶度的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。结晶度例如可以通过聚酰胺系树脂组合物造粒时的骤冷来抑制结晶化而进行调整。

[0076] (吸水工序)

[0077] 作为使聚酰胺系树脂组合物吸收水分的方法,没有特别限定,可以举出浸在水中规定时间(例如0.5~10小时)的方法、在高温加湿环境下(例如温度30~50℃、相对湿度50~95%)保存一定期间的方法、吹送一定时间的水蒸气的方法等。

[0078] 关于吸水工序后的吸水聚酰胺系树脂组合物中包含的水分的比例(吸水率),从降低聚酰胺的熔点、使发泡性良好的方面出发,相对于聚酰胺系树脂组合物100质量%,优选为6质量%以上、更优选为8质量%以上、进一步优选为10质量%以上、特别优选为12质量%以上。另外,从防止在发泡时相对于上述聚酰胺系树脂组合物100质量%过量的水分所导致的热量降低的方面出发,吸水率优选为20质量%以下、更优选为18质量%以下、进一步优选为16质量%以下、特别优选为14质量%以下。通过将吸水率控制在上述范围、并且降低在吸水时水分在聚酰胺系树脂组合物内部的偏聚,可降低聚酰胺系树脂发泡颗粒的内部连通率。吸水率的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。吸水聚酰胺系树脂组合物的吸水率可通过例如水温、浸在水中的时间、吸水后的保存条件等而进行调整。

[0079] 吸水工序中的水温、换言之吸水温度优选为0~100℃。吸水温度优选为15~85℃、更优选为30~70℃、进一步优选为40~60℃。通过使吸水温度为0℃以上,在吸水时水在聚酰胺系树脂组合物中的扩散速度提高,吸水充分进行至聚酰胺系树脂发泡颗粒的中心处,其结果,推定可防止中心附近的发泡不良的产生。通过使吸水温度为100℃以下,可抑制吸水过程中的聚酰胺系树脂的结晶化的进行,由此增加非晶部,其结果,推定可增加饱和吸水率。

[0080] 基于吸水工序的吸水聚酰胺系树脂组合物的结晶度优选为0.3以下。结晶度优选为0.3以下、更优选为0.25以下、进一步优选为0.2以下、特别优选为0.15以下。通过使结晶度为0.3以下,非晶部的比例增加,在发泡时能够抑制在结晶熔解时产生的熔融粘弹性的急剧变化、并且使发泡温度为低温。另外,通过抑制熔融粘弹性的急剧变化,能够减少通过内部连通而产生的孔数,能够将内部连通率和连续气泡率中的至少一者抑制得较低。结晶度的测定方法在后述的实施例中进行具体说明。结晶度例如可以通过聚酰胺系树脂组合物造粒时的骤冷来抑制结晶化、或者抑制吸水工序中的结晶化而进行调整。

[0081] 从能够降低发泡温度、能够进一步抑制发泡时的着色的方面出发,吸水聚酰胺系树脂组合物优选均匀地吸收水分。例如,在吸水聚酰胺系树脂组合物的任意方向的截面中,对于穿过该截面的重心并连结该截面的任意两端的线段,优选从该线段的一端起的0~10%的区域与从该一端起的40~50%的区域的吸水率均为上述范围。上述各区域的吸水率

可以使用所切取的各区域通过利用后述实施例记载的方法对吸水率进行测定而求出。

[0082] 吸水聚酰胺系树脂组合物优选在吸水后除去附着于树脂表面的水。作为除去表面的水的方法,例如可以举出对树脂进行离心脱水等的方法。吸水聚酰胺系树脂组合物在吸水工序后可以立即用于下一工序,也可以保存一定期间。作为保存方法,例如可以举出在包含水的气氛下(例如加湿下)进行保存的方法等。其中,从将发泡温度抑制得更低、更进一步防止发泡时的着色的方面出发,优选在吸水后连续地用于下一工序中。

[0083] (浸渗工序-发泡工序)

[0084] 作为使发泡剂浸渗到吸水聚酰胺系树脂组合物中的方法,没有特别限定,可以为通常使用的方法。使发泡剂浸渗时,吸水聚酰胺系树脂组合物可以是溶解的,也可以是粒料等固体,优选为粒料。

[0085] 作为使发泡剂进行浸渗的方法,可以举出:在水等悬浮体系中使用水性介质进行的方法(悬浮浸渗);混合碳酸氢钠等热分解型发泡剂的方法(发泡剂分解);使气体为临界压力以上的气氛,制成液相状态,与基材树脂接触的方法(液相浸渗);使气体成为低于临界压力的气氛,制成气相状态,与基材树脂接触的方法(气相浸渗);等等。作为使发泡剂进行浸渗的方法,特别优选气相浸渗。

[0086] 需要说明的是,在通过悬浮浸渗等同时进行吸水和发泡剂的浸渗的情况下,吸水不均匀,并且不能充分吸水,因此难以得到发泡温度抑制效果以及聚酰胺系树脂发泡颗粒的着色抑制效果。另外,发泡剂分解法也与悬浮浸渗同样地在高温条件下实施,在这一点上存在不便。另外,该方法中,所加入的热分解型发泡剂并非全部形成气体,因此气体产生量相对地容易减少。

[0087] 与在高温条件下实施的悬浮浸渗的情况相比,在气相浸渗中,气体在吸水聚酰胺系树脂组合物中的溶解度更高,容易提高发泡剂的含量。因此,在气相浸渗中,容易实现高发泡倍率,所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒内的气泡尺寸容易变得均匀。此外,与液相浸渗的情况相比,在气相浸渗中,容易使耐压装置、冷却装置等设备更紧凑,容易降低设备费用。

[0088] 作为气相浸渗的条件没有特别限定,例如从更有效地进行气体在吸水聚酰胺系树脂组合物中的溶解的方面出发,作为气氛气压力优选为0.5~6.0MPa,作为气氛温度优选为5~30℃。

[0089] 此处,作为上述发泡剂没有特别限定,可以举出空气或可形成气体的化合物等。作为可形成气体的化合物的示例,可以举出二氧化碳、氮、氧、氢、氩、氦、氖等无机化合物;三氯氟甲烷(R11)、二氯二氟甲烷(R12)、氯二氟甲烷(R22)、四氯二氟乙烷(R112)、二氯氟乙烷(R141b)、氯二氟乙烷(R142b)、二氟乙烷(R152a)、HFC-245fa、HFC-236ea、HFC-245ca、HFC-225ca等氟烃;HF0-1234y、HF0-1234ze(E)等氢氟烯烃;丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷等饱和烃;二甲醚、二乙醚、甲乙醚、异丙醚、正丁醚、二异丙醚、呋喃、糠醛、2-甲基呋喃、四氢呋喃、四氢吡喃等醚类;氯代甲烷、氯代乙烷等氯化烃类;等等。这些空气或可形成气体的化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。作为发泡剂,优选对环境的影响少、不具有可燃性、助燃性的发泡剂,从处理时的安全性的方面出发,进一步优选不具有可燃性和助燃性的无机化合物,从在树脂中的溶解性、处理的容易性的方面出发,特别优选二氧化碳、氮。

[0090] 发泡剂相对于吸水聚酰胺系树脂组合物的质量比例(吸溶剂后的浸渗气体浓度

(质量%)优选为0.5~5.0%、更优选为1.0~3.0%、最优选为1.5~2.0%。需要说明的是,吸水后的浸渗气体浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0091] 作为使发泡剂浸渗至吸水聚酰胺系树脂组合体中而得到的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体发泡的方法,没有特别限定,例如可应用下述方法:将发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体一下子从高压气氛下带入到低压气氛下,由此使溶解于发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体中的作为发泡剂的气体膨胀而产生发泡的方法;使用压力蒸气、热风等进行加热,由此使发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体中的气体膨胀,产生发泡的方法;等等。特别是出于可得到使所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒内部的气泡大小(泡孔尺寸)均匀的优点、以及控制发泡倍率使低发泡倍率的聚酰胺系树脂发泡颗粒的制作变得容易的优点的原因,优选使用后者的进行加热-发泡的方法。

[0092] 在使聚酰胺系树脂发泡颗粒发泡至所期望的发泡倍率时,可以进行一阶段的发泡,也可以进行包括二次发泡、三次发泡等的多阶段的发泡。特别是在进行多阶段的发泡的情况下,优选在各阶段的发泡前对于发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体进行基于气体的加压处理。作为加压处理中使用的气体,只要相对于发泡剂浸渗聚酰胺系树脂组合体为惰性就没有特别限定,优选气体的安全性高、气体的全球变暖潜能值小的无机气体或氢氟烯烃。

[0093] 作为无机气体,例如可以举出空气、二氧化碳、氮气、氧气、氨气、氢气、氙气、氦气、氖气等,另外,作为氢氟烯烃,例如可以举出HF0-1234y、HF0-1234ze(E)等,特别是从处理容易性和经济性的方面出发,优选空气、二氧化碳。作为加压处理的方法没有特别限定,可以举出将发泡颗粒填充至加压罐内并向该罐内供给气体的方法等。

[0094] 实施例

[0095] 以下基于实施例和比较例更具体地说明本发明。但本发明并不限于以下实施例。

[0096] 实施例和比较例中,将聚酰胺系树脂组合体成型为粒料状,在以下的说明中,将聚酰胺系树脂组合体称为“聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料”。后述的实施例和比较例的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料和聚酰胺系树脂发泡颗粒的物性的测定方法如下所示。

[0097] (结晶度)

[0098] 通过使用X射线散射装置(商品名:NanoViewer、Rigaku公司制造)的透过法进行X射线衍射(XRD)测定。测定条件为:第一狭缝:0.4mmφ、第二狭缝:0.2mmφ、X射线波长:0.154nm、相机长:78.8mm。检测器使用成像板(IP)。使用按照试样厚度达到0.2mm左右的方式进行切片而得到的发泡成型体作为试样。通过圆环平均将由IP所得到的二维X射线衍射图谱进行一维化。并且还实施空孔散射校正。对于这样得到的一维X射线衍射谱,使用软件(商品名Igor Pro Version6.3.2.3、Wavemetrics公司制造),假定高斯函数作为峰形状,进行峰分离成为来自结晶的衍射峰和源自非晶的分析峰。

[0099] (吸水率)

[0100] 关于聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的吸水率,在测定重量W0(g)后,使颗粒扩散在干燥的纤维片(KimTowel日本制纸制)上,迅速地用其他纤维片除去表面附着水后,测定重量W1(g)。将该聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在80℃真空干燥6小时后,测定重量W2(g)。由此计算出吸水率(%) = (W1 - W2) / W2 × 100。

[0101] (气体浓度)

[0102] 对于聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料,对质量W'(g)进行测定,其后利用下述实施例

或比较例中记载的方法对含有水的发泡性粒料的质量 $W' a$ (g) 进行测定,使其含有水和发泡剂后,再次对发泡性聚酰胺树脂的质量 $W' b$ (g) 进行测定。将发泡性聚酰胺树脂的质量 $W' b$ 与质量 W' 之差除以原料聚酰胺的质量 W' ,将所得到的值 $((W' b - W' a) / W') \times 100$ (质量%) 作为聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的含有气体浓度。

[0103] (平均气泡径)

[0104] 将聚酰胺系树脂发泡颗粒利用Feather剃刀等将中心割断后,利用导电性双面胶带固定于样品台。割断与粒料的径向来源的面平行地进行。利用SEM((株式会社)基恩士制造,型号:VE-9800S)对上述截面样品进行观察,取得二次电子像。需要说明的是,SEM取得条件为:加速电压1.3kV、检测器:二次电子、WD9.0mm、光斑径:8、斜率:0°、真空度:高真空,通过自动对焦进行全自动调整,取得截面SEM像的电子图像。关于独立气泡的孔面积的计算,使用图像软件根据SEM像求出。图像软件使用ImageJ 1.48v(免费软件Version1.46开发者Wyne Rasband 2014年7月10日),通过下述方法进行计算。计算出30个独立气泡面积(S),对于各独立气泡求出假定为圆形时的直径 $d = 2(S/3.14)^{1/2}$,将30个的算术平均值作为聚酰胺树脂发泡颗粒的平均独立气泡径(D2)。

[0105] <独立气泡面积的计算>

[0106] 首先,打开“File”→“Open”,打开作为对象的截面SEM的电子图像。接下来,使用线选择工具“Straight”测定存在于图像中的已知距离。打开“Analyze”→“SET SCALE”,输入测定单位和已知距离,进行比例尺的设定。接下来,为了测定独立气泡面积,使用“Polygon selections”,包围独立气泡的外周。其后利用“Analyze”→“Measure”计算出面积(S)。

[0107] (内部连通率)

[0108] 与平均气泡径的计算同样地利用Feather剃刀等将聚酰胺系树脂发泡颗粒的中心割断后,利用导电性双面胶带固定于样品台。利用SEM((株式会社)基恩士制造,型号:VE-9800S)对上述截面样品进行观察,取得二次电子像。需要说明的是,SEM取得条件为:加速电压:1.3kV、检测器:二次电子、WD:9.0mm、光斑径:8、斜率:0°、真空度:高真空,通过自动对焦进行全自动调整,取得截面SEM像的电子图像。在拍摄电子图像时,准备以发泡颗粒的截面的中心作为测定画面的中心且能够确认聚酰胺系树脂发泡颗粒整体的SEM像。在该SEM像中计数出通过在独立气泡的深侧能够确认的内部连通而产生的孔数。对于各SEM像求出将所计数的孔数除以画面内的独立气泡数而得到的计算值。计算出由5个聚酰胺系树脂发泡颗粒得到的该计算值的算术平均值,将其作为聚酰胺系树脂发泡颗粒的内部连通率(X)。

[0109] 关于孔的计数,将在SEM图像中能够确认的孔计数为孔。另外,对于1个独立气泡,即使在具有复数个孔的情况下也计数为1,将具有孔的独立气泡定义为具有缺陷的独立气泡。利用Feather剃刀等的截面对孔进行分割等而使2个以上的气泡连接的情况下,将连接的状态计数为1。在整体SEM像中的气泡不明确的情况下,将倍率放大至200倍。对于放大后的电子图像。按照中心部、在上下左右距中心部为颗粒半径的1/2的位置作为中心的方式取得5处的图像。计算出由5处的图像得到的上述计算值的算术平均,将其作为内部连通率。对于5个聚酰胺系树脂颗粒也同样地进行计算,取所得到的内部连通率的算术平均值,将该值作为X。如图1所示,将在深侧完全不能确认气泡壁的部分认定为暗部dp,将暗部排除在独立气泡数的计数之外。另一方面,将具有凹陷、在凹陷部分能够确认气泡壁的部分认定为独立气泡if。将在位于作为独立气泡的深侧的凹陷部分的气泡壁的一部分能够确认的孔h1认定

为通过内部连通而产生的孔。

[0110] (独立气泡率)

[0111] 对于聚酰胺系树脂发泡颗粒测定重量 W (g), 其后通过水没法测定聚酰胺系树脂发泡颗粒的表观容积 V_a (cm^3)。之后, 对于该测定了表观容积 V_a 、质量 W 的聚酰胺系树脂发泡颗粒, 使用空气比较式比重计 (Beckman株式会社制) 测定其真容积 (V_x)。之后根据后述计算式计算出独立气泡率 Y (%)。

[0112] $Y(\%) = \{(V_x - W/\rho) / (V_a - W/\rho)\} \times 100$

[0113] 式中, ρ 为聚酰胺系树脂发泡颗粒的密度 (g/cm^3)。

[0114] (连续气泡率)

[0115] 对于聚酰胺系树脂发泡颗粒测定重量 W' (g)。其后将发泡颗粒的中心利用Feather剃刀等分成两部分, 对于该状态的颗粒使用空气比较式比重计 (Beckman株式会社制) 测定真容积 (V_x')。其后通过水没法测定聚酰胺系树脂发泡颗粒的表观容积 V_a' (cm^3)。之后根据后述计算式计算出连续气泡率 Z (%)。

[0116] $Z(\%) = \{1 - (V_x' - W'/\rho) / (V_a' - W'/\rho)\} \times 100$

[0117] 式中, ρ 为聚酰胺系树脂发泡颗粒的密度 (g/cm^3)。

[0118] (发泡倍率)

[0119] 将上述 (独立气泡率) 的表观容积 V_a 除以重量 W , 将所得到的值 V_a/W (cm^3/g) 作为聚酰胺系树脂发泡颗粒的发泡倍率。

[0120] (气泡壁的厚度)

[0121] 利用扫描型电子显微镜对于将聚酰胺系树脂发泡颗粒的中心割断而得到的面进行拍摄。使用图像软件由SEM像计算出气泡壁的厚度。图像软件使用ImageJ1.48v (免费软件Version1.46开发者Wyne Rasband 2014年7月10日)。对于30个独立气泡间的气泡壁, 将存在于连结各独立气泡的中心的线上的树脂部分定义为气泡壁, 计算出气泡壁的厚度, 将30个的算术平均值作为聚酰胺系树脂发泡颗粒的平均气泡径的厚度。

[0122] (相对于内部的平均气泡径的表层附近的平均气泡径)

[0123] 利用扫描型电子显微镜对于将聚酰胺系树脂预发泡颗粒的中心割断而得到的面进行拍摄。使用图像软件由SEM像计算出平均气泡径。图像软件使用ImageJ 1.48v (免费软件Version1.46开发者Wyne Rasband 2014年7月10日)。关于表层附近的平均气泡径, 计算出存在于最外表层的30个独立气泡面积 (S_1), 对于各独立气泡求出假定为圆形时的直径 $d = 2(S_1/3.14)^{1/2}$, 将30个的算术平均值作为表层附近的平均气泡径 (D_1)。关于内部的平均气泡径, 计算出与距表皮3层以内所存在的气泡相比存在于内侧的30个的独立气泡面积 (S_2), 对于各独立气泡求出假定为圆形时的直径 $d = 2(S_2/3.14)^{1/2}$, 将30个的算术平均值作为内部的平均气泡径 (D_2)。计算出 D_1/D_2 , 作为相对于内部的平均气泡径的表层附近的平均气泡径。

[0124] (最小气泡径/最大气泡径)

[0125] 使用 (相对于内部的平均气泡径的表层附近的平均气泡径) 中计算出的30个的内部的平均气泡径中的最小气泡径和最大气泡径, 计算出最小气泡径/最大气泡径。

[0126] (比容)

[0127] 将聚酰胺系树脂发泡成型体切割成长方体后, 测定质量 W (g)。计算出体积 V (cc),

将V/W(cc/g)作为比容。

[0128] (10%压缩强度)

[0129] 由聚酰胺系树脂发泡成型体切出长度20mm、宽度20mm的试验片,得到试验片。将所得到的试验片在温度23℃、相对湿度50%的气氛下放置7天后,养护至以24小时间隔进行的2次称量值之差为0.1%以下为止。对于养护后的试验片依据JIS K 7220求出10%压缩强度。

[0130] (实施例1)

[0131] 将作为聚酰胺系树脂的尼龙666(尼龙66/6)(商品名:Novamid 2430A、株式会社DSM制)、作为热稳定剂的碘化铜和碘化钾、作为成核剂的滑石按照聚酰胺系树脂与滑石为表1所示的比例、碘化铜为0.03质量份、碘化钾为0.29质量份进行混合。接下来,利用双螺杆挤出机(TEX30)在加热条件下以排出量8kg/hr进行熔融混炼,其后从8孔模头中以线料状挤出,用10℃的冷水槽进行水冷。将水冷后的混合物以达到下述粒料径的速度一边进行牵引一边进行切割,制作粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的平均粒料长度为1300 μm 、平均粒料径为900 μm 。

[0132] 将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有14质量%的水的粒料形状的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0133] 将所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料投入到10℃的压力釜中,吹送4MPa的二氧化碳进行12小时的吸收,使吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料中含有1.6质量%的作为发泡剂的二氧化碳。之后将包含二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒190℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0134] 将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒装入通水性的无纺布袋中,在加热至50℃的恒温水槽中浸渍30分钟后,得到含水聚酰胺系树脂发泡颗粒。该含水聚酰胺系树脂发泡颗粒的吸水率为12%。

[0135] 将这样得到的含水聚酰胺系树脂发泡颗粒封入高压釜内,用时1小时导入压缩空气至高压釜的压力达到0.95MPa为止,其后在压力0.95MPa、温度70℃保持24小时,由此对聚酰胺系树脂发泡颗粒实施加压处理。

[0136] 对于进行了加压处理的聚酰胺系树脂发泡颗粒,在模内成型模具的成型腔(成型腔尺寸为纵:300mm、横:300mm、高:20mm)内填充相当于成型腔体积的70%的预发泡颗粒,其后合模。之后将该模具安装在模内发泡成型机中。

[0137] 其后向成型腔内供给30秒119℃的饱和水蒸气,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出发泡成型体。

[0138] 通过向模具的成型腔内供给冷却水而将发泡成型体冷却,其后进行开模,取出发泡成型体。

[0139] 将实施例1的评价结果示于表1。

[0140]

[表 1]

	聚酰胺系树脂 发泡颗粒用粒料 的组成	PA6 PA6/66 PA6I 滑石	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
			质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份
聚酰胺系树脂 发泡颗粒用粒料 的评价	成核剂		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	结晶度		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.095	0.095
聚酰胺系树脂 发泡颗粒的制造条件	吸水条件		用50°C温水 吸水1hr	用50°C温水 吸水1hr	用50°C温水 吸水1hr	用50°C温水 吸水1hr	用50°C温水 吸水1hr	用15°C水 吸水12hr	用85°C温水 吸水1hr	用50°C温水 吸水1hr	用15°C水 吸水12hr	用85°C温水 吸水1hr
	吸水率		14	14	14	14	14	18	12	10	14	7
	结晶度(吸水聚酰胺系树脂发泡 颗粒用粒料)		0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.25	0.13	0.2	0.29	0.19
	浸渗工序		10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	5°C 4MPa12hr	50°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr
聚酰胺系树脂 发泡颗粒的评价	气体浓度		1.6	1.6	1.5	1.4	1.6	1.8	1.2	1.1	1.3	1.4
	发泡工序		发泡温度 190°C20s	发泡温度 170°C20s	发泡温度 190°C20s	发泡温度 170°C20s	发泡温度 180°C20s	发泡温度 180°C20s	发泡温度 180°C20s	发泡温度 230°C20s	发泡温度 230°C20s	发泡温度 230°C20s
	平均气泡径		143	55	148	80	70	148	65	61	148	54
	内部连通率(X)		15	2	18	1	4	8	1	4.5	21	2
	独立气泡率(Y)		88	95	78	97	90	92	95	91	83	88
	X/Y		0.17	0.02	0.23	0.01	0.04	0.09	0.01	0.01	0.05	0.25
	连续气泡率(Z)		18	7	19	5	8	10	2	9	21	5
	Z/Y		0.20	0.07	0.24	0.05	0.09	0.11	0.02	0.10	0.25	0.06
	发泡倍率		6.5	1.9	8	1.5	5.1	4.9	5.2	4.8	3.8	4.7
	气泡壁的厚度		1	20	0.4	32	4	2	5	5	9	5
相对于内部的平均气泡径的 表层附近的平均气泡径		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
最小气泡径/最大气泡径		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
比容		5.1	2.3	7.3	1.8	5.1	3.8	5.3	5	3.9	5.2	
10%压缩强度		2	14	0.7	19	4	4	4	5	4	3	4

[0141] (实施例2)

[0142] 利用与实施例1相同的方法得到含有1.6质量%二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系

树脂发泡颗粒用粒料。之后将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒170℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0143] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水料理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例2的评价结果示于表1。

[0144] (实施例3)

[0145] 利用与实施例1相同的方法得到含有14质量%水的树脂粒料形状的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。之后投入到5℃的压力釜中,吹送4MPa的二氧化碳,吸收12小时,使吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料中含有1.5质量%的作为发泡剂的二氧化碳。之后将包含二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒190℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0146] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例3的评价结果示于表1。

[0147] (实施例4)

[0148] 利用与实施例1相同的方法得到含有14质量%水的树脂粒料形状的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。之后投入50℃的压力釜中,吹送4MPa的二氧化碳,吸收12小时,使吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.4质量%的作为发泡剂的二氧化碳。之后,将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒170℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0149] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使预发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例4的评价结果示于表1。

[0150] (实施例5)

[0151] 利用与实施例1相同的方法得到含有1.6质量%二氧化碳的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。之后,将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒180℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0152] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使预发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例5的评价结果示于表1。

[0153] (实施例6)

[0154] 利用与实施例1相同的方法得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在15℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有18质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0155] 利用与实施例5相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.8质量%的二氧化碳,进行预发泡,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0156] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例6的评价结果示于表1。

[0157] (实施例7)

[0158] 利用与实施例1相同的方法得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在85℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有12质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0159] 利用与实施例5相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.2质量%的二氧化碳,进行预发泡,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0160] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例7的评价结果示于表1。

[0161] (实施例8)

[0162] 除了使用尼龙6(商品名:UBE Nylon 1030B、宇部兴产株式会社制)来代替尼龙666(尼龙66/6)(商品名:Novamid 2430A、株式会社DSM制)以外,与实施例1同样地得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有10质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0163] 利用与实施例5相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.1质量%的二氧化碳,之后将含有二氧化碳的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒230℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0164] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例8的评价结果示于表1。

[0165] (实施例9)

[0166] 将使所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料吸水的条件变更为在15℃的水中浸渍12小时,结果得到含有14质量%的水的粒料形状的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料,除此以外与实施例8同样地得到成型体。将实施例9的评价结果示于表1。

[0167] (实施例10)

[0168] 将使所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料吸水的条件变更为在85℃的水中浸渍1小时,结果得到含有7质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料,除此以外与实施例8同样地得到成型体。将实施例10的评价结果示于表1。

[0169] (实施例11)

[0170] 除了混合使用尼龙666(尼龙66/6)(商品名:Novamid 2430A、株式会社DSM制)80质量份和尼龙6I(商品名:Leona 7000、旭化成株式会社制)20质量份来代替该尼龙666以外,与实施例1同样地得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有13质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0171] 利用与实施例1相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.6质量%的二氧化碳,之后,将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒180℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0172] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和

加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例11的评价结果示于表2。

[0173]

[表 2]

聚酰胺系树脂 发泡颗粒用粒料 的组成	聚酰胺系树脂 发泡颗粒用粒料 的评价	聚酰胺系树脂 发泡颗粒的制造条件	聚酰胺系树脂 发泡颗粒的评价	成型体的评价			
PA6	质量份	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
PA6/66	质量份	100	100	100	100	100	100
PA6I	质量份						
滑石	质量份	1	1	0.8	0.8	0.8	0.8
聚酰胺系树脂		0.02	0.01	0.01	0.25	0.35	0.15
发泡颗粒用粒料		用50℃温水 吸水1hr	用50℃温水 吸水1hr	用50℃温水 吸水1hr	制成粒料时	制成粒料时	制成粒料时
成核剂		0.8	5	0.8	1	0.8	0.8
结晶度							
吸水条件							
吸水率	%	13	13	15	1.5	5	6.2
结晶度(吸水聚酰胺系树脂发泡 颗粒用粒料)		0.18	0.14	0.09	0.31	0.39	0.40
浸渗工序		10℃ 4MPa12hr	10℃ 4MPa12hr	10℃ 4MPa12hr	化学发泡 (异戊烷)	与吸水同时	10℃ 4MPa3hr
气体浓度	%	1.6	1.6	1.6	—	0.4	0.5
发泡工序		发泡温度 180℃20s	发泡温度 200℃10s	发泡温度 180℃20s	发泡温度 104℃60s	发泡温度 136℃	发泡温度 210℃
平均气泡径	μm	95	147	132	71	120	160
内部连通率 (X)	%	9	17	13	51	55	45
独立气泡率 (Y)	%	88	83	91	92	73	89
X/Y		0.10	0.17	0.14	0.55	0.75	0.51
连续气泡率 (Z)		10	19	15	44	56	40
Z/Y		0.11	0.23	0.16	0.48	0.77	0.45
发泡倍率	cm ³ /g	5	6.3	6.4	4.8	6.7	4.1
气泡壁的厚度	μm	3.2	2	1.2	3	0.8	4
相对于内部的平均气泡径的 表层附近的平均气泡径		0.2	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7
最小气泡径/最大气泡径		0.7	0.05	0.7	0.1	0.2	0.07
比容	cm ³ /g	3	5.1	5	5	5	3.5
10%压缩强度	Mpa	6	1.5	2	1	0.5	1

[0174] (实施例12)

[0175] 除了添加5重量份的滑石来代替添加0.8重量份的滑石以外,与实施例1同样地得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有13质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。利用与实施例1相同的方法得到含有1.6质量%的二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。之后,将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送10秒200℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0176] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例12的评价结果示于表2。

[0177] (实施例13)

[0178] 除了在制作粒料形状的基材树脂时在冷水槽中加入冰进行骤冷以外,与实施例1同样地得到粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有15质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0179] 利用与实施例1相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有1.6质量%的二氧化碳,之后将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒180℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0180] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将实施例13的评价结果示于表2。

[0181] (比较例1)

[0182] 将事先在80℃进行了4小时真空干燥的尼龙6(商品名:UBE Nylon 1030B、宇部兴产株式会社制)100份、水1.5份、异戊烷1份、以及作为成核剂的滑石1份进行混合,接下来利用双螺杆挤出机在加热+加压条件下进行熔融混炼,其后挤出成线料状,在冷水槽中水冷,进行切割,制作粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0183] 将所得到的包含水和作为发泡剂的异戊烷的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送60秒110℃的蒸气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0184] 将这样得到的吸水后的聚酰胺系树脂发泡颗粒封入高压釜内,用时1小时导入压缩空气,直至高压釜的压力达到0.24MPa为止,其后在压力0.95MPa、温度70℃保持24小时,由此对聚酰胺系树脂发泡颗粒实施加压处理。

[0185] 将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒填充在模内成型模具的成型腔(成型腔尺寸为纵:300mm、横:300mm、高:20mm)内至相当于成型腔体积的70%,其后合模。之后将该模具安装在模内发泡成型机中。

[0186] 其后向成型腔内供给30秒119℃的饱和水蒸气,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。

[0187] 通过向模具的成型腔内供给冷却水而将发泡成型体冷却,其后进行开模,取出发泡成型体。将比较例1的评价结果示于表2。

[0188] (比较例2)

[0189] 除了将包含水和作为发泡剂的异戊烷的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的发泡温度变更为104℃以外,与比较例1同样地得到成型体。将比较例2的评价结果示于表2。

[0190] (比较例3)

[0191] 向挤出机中供给表1所示的树脂,进行熔融混炼。将该熔融混炼物从安装于挤出机前端的模口的细孔中以截面圆形的单层线料的形式挤出,将挤出的线料进行水冷后,利用造粒机按照每1个的质量为约2.0mg的方式切断,进行干燥,得到聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0192] [聚酰胺系树脂发泡颗粒的制造]

[0193] 将所得到的聚酰胺系树脂颗粒10kg以及作为分散液的水310升投入到具备搅拌机的400升的高压釜内,进一步向分散液中添加相对于聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料100质量份为3.0质量份的作为分散剂的高岭土、以及0.08质量份的作为表面活性剂的烷基苯磺酸钠。对于高压釜内的内容物在搅拌下从室温(23℃)进行升温,达到136℃后,向该高压釜内压入作为发泡剂的二氧化碳,直至达到高压釜内的压力显示为4.0MPa的浸渗压力为止。此时,从室温(23℃)达到136℃的升温时间为30分钟。接下来,将保持温度、压力维持15分钟。

[0194] 其后将浸渗有发泡剂的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料与分散液一起在大气压(0.1MPa)下释放出。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒在60℃的烘箱内养护24小时,其后缓慢地冷却,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0195] [聚酰胺系树脂发泡颗粒成型体的制造]

[0196] 接着使用聚酰胺系树脂发泡颗粒制作发泡颗粒成型体。

[0197] 首先,将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒填充在纵200mm×宽250mm×厚50mm的平板成型模具中,通过蒸气加热进行模内成型,得到板状的发泡颗粒成型体。关于加热方法,在将两面的模具的排放阀开放的状态下供给5秒蒸气,进行预加热(排气工序)后,从移动侧模具供给蒸气,接下来从固定侧模具供给蒸气,之后加热至成型加热蒸气压力(成型压力=成型蒸气压)为止。

[0198] 加热结束后进行卸压,进行水冷直至由成型体的发泡力所致的表面压力降低至0.02MPa(表压)为止,之后打开模具,将成型体从模具中取出。将所得到的成型体在80℃的烘箱中养护12小时,其后缓慢冷却至室温。像这样得到了聚酰胺发泡颗粒成型体。将比较例3的评价结果示于表2。

[0199] (比较例4)

[0200] 与实施例8同样地制作粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。其后将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在180℃进行3小时老化处理。由此,聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的结晶度升至0.2。

[0201] 将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料在50℃的水中浸渍1小时,之后利用市售的洗衣机进行脱水,得到含有5.5质量%的水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。

[0202] 利用与实施例1相同的方法使所得到的含有水的吸水聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料含有0.9质量%的二氧化碳,之后将含有二氧化碳的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料转移至发泡装置中,吹送20秒250℃的空气,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。

[0203] 将这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将比较例4的评价结果示于表2。

[0204] (比较例5)

[0205] 与比较例3同样地制作粒料形状的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料3kg完全浸渍在水6升中,放置1小时。

[0206] 接着,将从水中取出的该粒料投入到高压釜中,向该高压釜内压入作为发泡剂的二氧化碳,直至高压釜内的压力达到4MPa为止。接着在10℃、4MPa维持3小时的时间。

[0207] 其后将浸渗有发泡剂的发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料从高压釜中取出,转移至用加热至210℃的油介质充满的发泡容器中,通过将发泡剂浸渗聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料进行浸渍来使其发泡。将所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒的表面利用正己烷清洗、除去油后,将聚酰胺系树脂发泡颗粒在60℃的烘箱内养护24小时,其后缓慢冷却,由此得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。对于这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将比较例5的评价结果示于表2。

[0208] (比较例6)

[0209] 除了所得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料的平均粒径为1.4mm以外,利用与实施例1相同的方法制作聚酰胺系树脂发泡颗粒用粒料。其后除了不进行使其含有水的处理以外,利用与实施例1相同的方法得到聚酰胺系树脂发泡颗粒。此时,发泡前的吸水率为2%。

[0210] 对于这样得到的聚酰胺系树脂发泡颗粒利用与实施例1相同的方法实施吸水处理和加压处理,调节成型腔内的温度,使聚酰胺系树脂发泡颗粒热熔接,由此成型出成型体。将比较例6的评价结果示于表2。

[0211] 符号的说明

[0212] dp 暗部

[0213] h1 孔

[0214] if 独立气泡

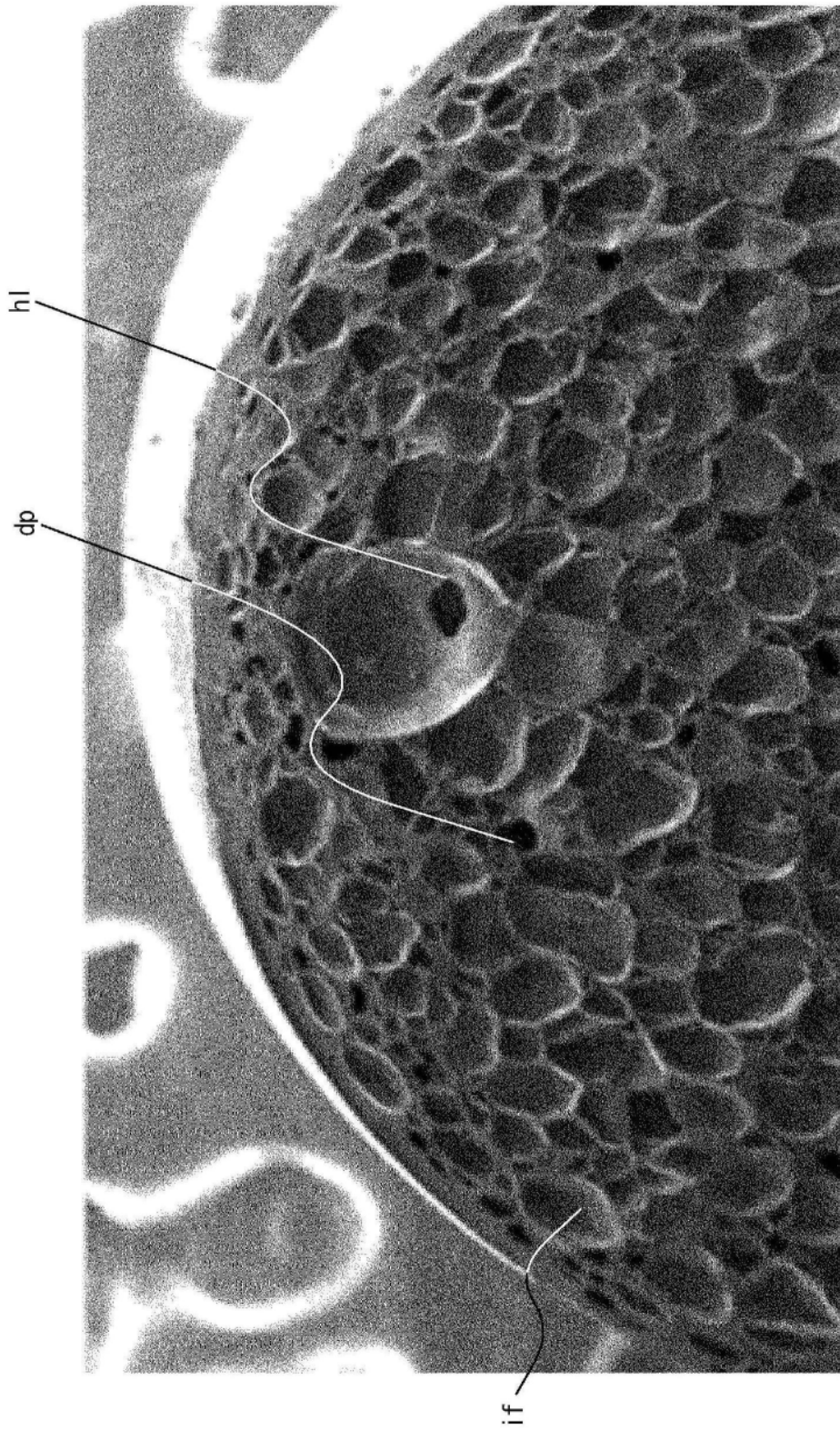


图1