[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B29C 44/04
B29C 44/42

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97111630.X

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1104316C

[22] 申请日 1997.4.4 [21] 申请号 97111630.X

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 4 [33] JP [31] 82493/1996

[32] 1996.12.19 [33] JP [31] 339702/1996

[71] 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 西川茂雄 依田馨 市川功三
井上晴夫 江里口真男 末田公宣
雨宫英夫

[56] 参考文献

DE3436361 1986.04.10 C08G69/18

US5158986 1992.10.27 C08J9/00

审查员 何 文

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

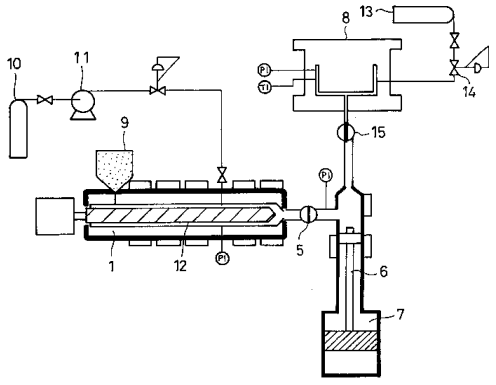
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 8 页

[54] 发明名称 注射发泡成型的热塑性树脂产品及其生产方法

[57] 摘要

一种注射发泡成型的热塑性树脂产品的生产方法，包括，将热塑性树脂在连续塑化器内熔融，将超临界二氧化碳和/或氮气加入，形成溶解态；将熔融树脂组合物冷却并保持压力等于或高于发泡剂的临界压力；通过注射器计量冷却的熔融树脂组合物并将其充入模具；模具的内压降至发泡剂的临界压力以外以形成泡孔核，由此控制泡孔直径；将发泡剂保持在超临界态直至计量和注射步骤，该发泡产品具有良好的外观。



ISSN1008-4274

1. 一种注射发泡成型的热塑性树脂产品的生产方法，该树脂产品包括作为内层的发泡部分和作为表面层的未发泡部分，所说的发泡部分具有从 0.01 至 50μm 的平均泡孔直径以及从 10^8 至 10^{16} 泡孔数/cm^3 的平均数所说的未发泡部分具有 10 至 1000μm 的厚度并与所说的发泡部分成一体;

该方法包括:

（Ⅰ）气体溶解步骤，在 100－450℃于装配有发泡剂加料线的连续塑化器（1）中熔融 100 重量份热塑性树脂，以每 100 重量份所说的热塑性树脂为 0.1-30 重量份的比率加入超临界二氧化碳和/或氮气，并形成熔融树脂组合物，其中所说的熔融树脂与所说的超临界二氧化碳和/或氮气处于相互溶解状态，

（Ⅱ）冷却步骤，在所说的连续塑化器（1）内将所说的熔融树脂组合物冷却到 50 至 300℃的温度同时保持压力等于或高于所说的二氧化碳和/或氮气的临界压力，

（Ⅲ）计量和注射步骤，通过注射器（7）计量如此冷却的熔融树脂组合物，该注射器被连接到所说的连续塑化器（1）并装配注射柱塞（6），然后将该组合物填充入模具（8），和

（Ⅳ）发泡控制步骤，将所说模具（8）的内压降低至低于所说的二氧化碳和/或氮气的所说的临界压力以形成泡孔核，由此控制所说的泡孔的直径;

其中所说的二氧化碳和/或氮气直到所说的计量和注射步骤都保持在超临界状态，而通过由所说的连续塑化器（1）进行的所说气体溶解步骤和所说冷却步骤及由通过所说的注射器（7）进行的所说计量和注射步骤都独立进行。

2. 权利要求 1 的方法，其中在配备有用于所说发泡剂的所说加料线的所说的连续塑化器（1）和配备有所说注射柱塞（6）的所说

的注射器（7）之间配置一有混合部分的注嘴接头（2），以致使所说的注嘴接头被连接到所说的连续塑化器（1）的运送通道上，所说的运送通道通过开关阀（5）被有选择地连接到所说的注射器（7）。

3. 权利要求 1 的方法，其中所说的发泡控制步骤可在所说的熔融树脂组合物的注射之后通过除去填充在所说模具（8）内的高压气体，和/或使所说模具（8）的至少一部分的芯后退来进行。

4. 权利要求 1 的方法，其中以所说热塑性树脂的 0.1－10 重量份的比例另外加入一种定泡剂。

5. 权利要求 4 的方法，其中在配备有用于所说发泡剂的所说加料线的所说的连续塑化器（1）和配备有所说注射柱塞（6）的所说的注射器（7）之间配置一带柱塞的树脂蓄料器（4）以致使所说的树脂蓄料器通过开关阀（5）被有选择地连接到所说的注射器（7）。

6. 权利要求 5 的方法，其中在有混合部分的注嘴接头（2）和配备有所说的注射柱塞（6）的所说注射器（7）之间配置配备有所说柱塞的所说树脂蓄料器（4），以致使所说的树脂蓄料器通过所说开关阀（5）被有选择地连接到所说的注射器（7）。

注射发泡成型的热塑性树脂产品及其生产方法

本发明涉及一种具有良好物理性能和表面外观的发泡的热塑性树脂产品，更特别涉及一种注射发泡成型的热塑性树脂产品，该产品包括含有很小的平均泡孔直径和均匀的平均泡孔数目的泡孔的发泡部分，和作为表面层的、与发泡部分成一体并有良好外观的未发泡部分。本发明还涉及用二氧化碳和/或氮气作为发泡剂的生产该发泡产品的方法。

对于发泡热塑性产品的生产来说，使用化学发泡剂或物理发泡剂的工艺是已知的。

化学发泡工艺一般包括将原料与低分子量的有机发泡剂（它在成型温度下分解产生气体）混合，然后加热所得的混合物至该发泡剂的分解温度或更高以进行发泡成型。根据此工艺，气体的产生正比于成型温度，而分解温度可通过加入发泡助剂或其他同类的东西等容易地进行调节。并且，此工艺可以得到具有封闭的泡孔的发泡产品。

然而使用特殊的发泡剂除了提高生产成本外，由于该发泡剂的分解残余物之故该发泡产品还易于出现褪色、难闻气体、食品卫生问题等等。所说的分解残余物留在该发泡产品中。还有其他问题，包括由化学发泡剂造成的成型机的污斑和与此污斑相关的不合格模制品。

另一方面，气体发泡过程是物理发泡过程，它包括在成型机中熔融树脂，将低沸点有机化合物例如丁烷、戊烷或二氯二氟甲烷加到树脂中，将树脂与有机化合物一起捏合，然后将所得的混合物送至低压区以进行发泡成型。在此工艺中使用的低熔点有机化合物与树脂有很高的相容性，从而其溶解度和保留性都很好，因此其特征是可得到高发泡率发泡产品。不过，这种发泡剂是昂贵的而且有易燃性和毒性的危险。此外，它们还有污染空气的潜在问题。此外，鉴于环境问题例如臭氧层的破坏，出现全面禁止由二氯二氟甲烷引起的氟利昂系列气体的运动。

为了克服常规工艺的这种问题，已建议许多使用惰性气体例如二氧化碳气体或氮气作为发泡剂的工艺，所说的惰性气体是洁净和经济的。然而由于该惰

性气体与树脂的低相容性它在树脂中的溶解性差。发泡产品具有大而不均匀的泡孔直径和低的泡孔数目，导致在外观、机械强度、热绝缘性和发泡率方面发生问题。

关于建筑泡沫塑料的注射发泡成型，已建议了许多工艺。由这些工艺得到的发泡产品具有常规注射成型产品3 至4 倍的劲度，因为形成由表面皮层和内部芯层组成的夹心结构，它们的体积与相同重量的树脂相比因发泡而显著提高。然而现已指出，由这些工艺生产的发泡产品的泡孔直径大至5 0 －1 0 0 μm，并且是不均匀的，因此在冲击强度试验中其泡孔成为导致降低冲击强度而断裂的起点。

作为解决这些问题的技术，美国专利4 4 7 3 6 6 5 号揭示了一种生产方法可得到具有均匀地分布在其中的2 －2 5 μm 的很小泡孔直径的发泡成型制品。根据此方法，热塑性树脂片首先在压力下用惰性气体渗透直至饱和。随后，将该片材加热至该热塑性树脂的玻璃化转变温度，然后降压致使渗透在树脂中的气体出现超饱和状态以形成泡孔核。然后将该片材迅速冷却致使泡孔的生长得到控制。此外，通过挤出成型或注射成型的生产工艺已被例举。这种发泡成型或注射成型使用的工艺包括加热和熔融热塑性树脂，该树脂已被预先用惰性气体在压力下饱和，在压力下成型如此熔融的热塑性树脂，冷却并降压该树脂以形成泡孔核，然后冷却该树脂以控制其泡孔直径。利用这些工艺可以得到含有大量很小泡孔的发泡产品。然而事实上很难在工业上实施这些工艺，因为惰性气体与树脂相容性低，用该气体完全渗透该树脂需要十余小时。

美国专利5 1 5 8 9 8 6 号揭示了一种得到发泡产品的技术，该产品具有非常小的泡孔直径和很高的泡孔数目，该技术使用超临界流体作为发泡剂并用该超临界流体渗透热塑性塑料。由于超临界流体具有类似于液体的良好溶解性和接近于气体的极大扩散性，所以树脂可在短时间内被该发泡剂渗透。为了获得发泡产品，在此专利公开中建议了两项工艺，一种包括通过挤出机将热塑性树脂成型为片材，把该片材引入用超临界状态二氧化碳填充的加压室，用二氧化碳渗透该片材，然后在大气压力下于发泡室内加热该片材使该片材发泡；另一种包括在挤出机中熔融树脂，在超临界状态用二氧化碳渗透该熔融树脂，将所得的被渗透的树脂挤出为类似片材的产品，将该类似片材的产品引入到加压室由于压力差而形成泡孔核，然后加热或冷却所得的片材以控制泡孔的直径和

数目。

然而这两种工艺都需要大规模的高压设备及因此需要巨大的初始费用，而且工作效率差，致使它们很难以工业规模实施。另外，前一种工艺需要用二氧化碳长时间完全渗透类似片材的产品，因为类似片材的产品是被直接渗透的。另一方面，后一种工艺是将二氧化碳渗透到熔融树脂中，致使后一种工艺中的二氧化碳渗透速度比前一种工艺中的快。然而仅在一台挤出机中很难进行混合二氧化碳和通过捏合熔融树脂和二氧化碳形成许多泡孔核，由此很难得到具有很多非常小的泡孔的发泡产品。

本发明人在日本公开特许11190/1996号中建议一种通过发泡挤出生产均匀地含有许多很小的泡孔的发泡热塑性树脂产品的工艺，其特征在于该工艺包括在第一挤出机和与第一挤出机连接并有混合部分的连接器中用作为发泡剂的惰性气体渗透熔融热塑性树脂的气体溶解步骤，在第二挤出机中降低熔融树脂温度同时保持其受压状态的冷却步骤，由于压力突降而产生许多泡孔核的产生核步骤，和控制泡孔直径的发泡控制步骤。

根据此生产工艺，可以连续地进行实际上很难用美国专利4473665号或美国专利5158986号中揭法的生产工艺来进行的发泡产品的生产。然而，此生产工艺需要使口模的模唇开口非常窄以便在产生核步骤的过程中对熔融树脂施加高剪切力。因此，越来越清楚地表明此生产工艺仅适于薄发泡产品的生产而不适于较厚发泡产品的生产。要指出的是日本公开特许号11190/1996号仅仅揭示了挤出工艺。

美国专利5158986号还建议一种在注射成型机的料筒内通过成型热塑性树脂，用超临界二氧化碳渗透如此熔融的树脂，和在均匀分散二氧化碳的同时突然加热如此浸渍的树脂以形成泡孔核，以及然后将熔融树脂注入已充入高压气体以控制发泡的模具内而获得发泡产品的工艺。

然而此工艺伴有以下缺陷，例如：

1）由于树脂的熔融，二氧化碳的捏合和注射都由注射成型机单独进行而且更进一步因为树脂在注射时停止计量，因此很难保证连续喂入的二氧化碳以恒定的量供应，也很难保持热塑性树脂与二氧化碳的恒定的混合比；以及

2）由于在简单使用常规注射成型机的情况下完成计量之后不再施加螺杆背压，因此在相互溶解状态中的热塑性树脂和二氧化碳被分离，由此当将其注

入模具内时很难形成微小的泡孔。

因此这些缺陷产生一个问题，即尽管在发泡产品是小的模制产品情况下（像用于测量物理性能的试件），可以得到很小泡孔的发泡产品，然而在大的模制产品情况下，很难得到均匀且很小直径的泡孔。

因此本发明的一个目的是提供一种注射发泡成型的热塑性树脂产品，该产品包括含有很小的平均泡孔直径和均匀的泡孔数目的发泡部分，和作为表面层的、与所说的发泡部分成一体并有良好表面外观的未发泡部分。本发明的另一目的是提供用二氧化碳和/或氮气作为发泡剂生产该发泡产品的方法。

本发明人已着手进行深入研究其目的在于提供一种注射发泡成型的热塑性树脂产品，该产品包括含有很小平均泡孔直径和均匀的泡孔数目的发泡部分，和作为表面层的、与所说的发泡部分成一体并有良好表面外观的未发泡部分。结果发现注射发泡成型的热塑性树脂产品—它包含作为表面层的有良好表面外观并与发泡部分成一体的未发泡部分—可通过将注射器（它配备有注射柱塞）至连续塑化器（它配备有用于发泡剂的加料线），完全捏合热塑性树脂和惰性气体至相互溶解的状态，然后使所得的混合物经受突变的压力降，在短时间内连续生产，从而导致实现本发明。

在本发明的一个方面中，相应地提供一种注射发泡成型的热塑性树脂产品，该产品包括作为内层的发泡部分和作为表面层的未发泡部分。所说的发泡部分具有从0.01至50 μm的平均泡孔直径以及从$10^{8}-10^{16}$泡孔数/cm^{3}的平均泡孔数目，所说的未发泡部分具有10至1000 μm的厚度并与发泡部分成一体。

在本发明的另一方面中，还提供一种注射发泡成型的热塑性树脂产品的生产方法，该方法包括：

（I）气体溶解步骤，在100-450℃下于装配有发泡剂加料线的连续塑化器（1）中熔融100重量份热塑性树脂，以每100重量份热塑性树脂为0.1-30重量份的比率加入超临界二氧化碳和/或氮气，并形成熔融树脂组合物，其中熔融树脂与超临界二氧化碳和/或氮气处于相互溶解状态，

（II）冷却步骤，在连续塑化器（1）内将熔融树脂组合物冷却至50-300℃的温度同时保持压力等于或高于二氧化碳和/或氮气的临界压力，

（III）计量和注射步骤，通过注射器（7）计量如此冷却的熔融树脂

组合物，该注射器连接到连续塑化器（1）并装配注射柱塞（6），然后将该组合物填充入模具（8），和

（Ⅳ）发泡控制步骤，将模具（8）的内压降低至低于二氧化碳和/或氮气的临界压力以形成泡孔核，由此控制泡孔的直径；

其中二氧化碳和/或氮气直到计量和注射步骤都保持在超临界状态，而通过连续塑化器（1）进行的气体溶解步骤和冷却步骤及通过注射器（7）进行的计量和注射步骤都独立进行。

为了更彻底理解本发明，也许有必要参考附图参看以下的详细说明，附图中：

图1 是一简要结构图，说明根据本发明第一种实施方案生产注射发泡成型的热塑性树脂产品的工艺；

图2 是一简要结构图，说明根据本发明第二种实施方案生产注射发泡成型的热塑性树脂产品的工艺；

图3 是一简要结构图，说明根据本发明第三种实施方案生产注射发泡成型的热塑性树脂产品的工艺；

图4 是一简要结构图，说明根据本发明第四种实施方案生产注射发泡成型的热塑性树脂产品的工艺；

图5 是一简要结构图，说明用常规挤出机（对比例3）生产发泡的热塑性树脂产品的工艺；

图6 是一简要结构图，说明通过挤出（对比例4－6）生产发泡的热塑性树脂产品的工艺；

图7 是根据本发明注射发泡成型的热塑性树脂产品的说明性的剖面照片；

图8 是通过发泡挤出生产的发泡的热塑性树脂产品的说明性的剖面照片；

特别要说明，本发明包括以下实施方案：

（1）一种注射发泡成型的热塑性树脂产品，该产品包括作为内层的发泡部分和作为表面层的未发泡部分。所说的发泡部分具有从0.01至50 μm的平均泡孔直径以及从10^{8}－10^{16}泡孔数/cm^{3}的平均泡孔数目，所说的未发泡部分具有10至1000 μm的厚度并与所说的发泡部分成一体。

（2）以上（1）中所述的产品，其中所说的平均泡孔直径范围从0.01至20 μm以及所说的平均泡孔数目范围从10^{8}－10^{16}泡孔数/

cm^3。

(3) 以上 (1) 或 (2) 中所说的注射发泡成型的热塑性树脂产品的生产方法，该方法包括:

(I) 气体溶解步骤，在100-450℃于装配有发泡剂加料线的连续塑化器中熔融100重量份热塑性树脂，以每100重量份所说的热塑性树脂为0.1-30重量份的比率加入超临界二氧化碳和/或氮气，形成熔融树脂组合物，其中所说的熔融树脂与所说的超临界二氧化碳和/或氮气处于相互溶解状态，

(II) 冷却步骤，在所说的连续塑化器内将所说的熔融树脂组合物冷却至50-300℃的温度同时保持压力等于或高于所说的二氧化碳和/或氮气的临界压力，

(III) 计量和注射步骤，通过注射器计量如此冷却的熔融树脂组合物，该注射器连接到所说的连续塑化器并装配注射柱塞，然后将该组合物填充入模具，和

(IV) 发泡控制步骤，将所说模具的内压降低至低于所说的二氧化碳和/或氮气的所说的临界压力以形成泡孔核，由此控制所说的泡孔的直径;

其中所说的二氧化碳和/或氮气直到所说的计量和注射步骤保持在超临界状态，而由所说的连续塑化器进行的所说气体溶解步骤和所说冷却步骤及由所说的注射器进行的所说计量和注射步骤都独立进行。

(4) 以上 (3) 中所述的方法，其中在配备有用于所说发泡剂的所说加料线的所说的连续塑化器和配备有所说注射柱塞的所说的注射器之间配置一有混合部分的注嘴接头，以便所说的注嘴接头被连接到所说的连续塑化器的运送通道上，所说的运送通道通过开关阀被有选择地连接到所说的注射器。

(5) 以上 (3) 中所述的方法，其中所说的方法可以生产0.5-50mm厚的发泡产品。

(6) 以上 (3) 中所述的方法，其中所说的方法可以生产10-50mm厚的发泡产品。

(7) 以上 (3) 中所述的方法，其中所说的发泡控制步骤在所说的熔融树脂组合物的注射之后通过除去填充在所说模具内的高压气体，和/或使所说模具的至少一部分的芯的后退而进行的。

（8）以上（3）中所述的方法，其中以为所说热塑性树脂的0．1－10 重量份的比例另外加入一种定泡剂。

（9）以上（8）中所述的方法，其中在配备有用于所说发泡剂的所说加料线的所说的连续塑化器和配备有所说注射柱塞的所说的注射器之间配置一带柱塞的树脂蓄料器，以便所说的树脂蓄料器通过开关阀有选择地连接到所说的注射器。

（10）以上（9）中所述的方法，其中在混合部分的注嘴接头和配备有所说的注射柱塞的所说注射器之间配置配备有所说柱塞的所说树脂蓄料器，结果所说的树脂蓄料器通过所说开关阀被选择地连接到所说的注射器。

为了实现上述目的本发明人进行了试验。以下将围绕为本发明而设计的图1 的设备和方法加以叙述。将配备注射柱塞6 的注射器7 通过开关阀5 连接到配备发泡剂加料线的连续塑化器1 上。将树脂传送至连续塑化器1，同时加热并熔融该树脂，引入超临界状态的二氧化碳和/或氮气，由此形成相互溶解的熔融树脂组合物。

然后将该熔融树脂组合物传送至配备注射柱塞6 的注射器7，此传送之后关闭开关阀5 致使连续塑化器1 和注射器7 相互隔绝。连续塑化器1 连续形成熔融树脂组合物，即使在注射器7 进行计量和注射时也不中断。由于在注射器7 计量和注射过程中熔融树脂组合物不计量到注射器7，因此连续塑化器1 内的压力升高。因为熔融树脂组合物的相互溶解状态不因压力的升高而遭破坏，因此气体溶解步骤和冷却步骤的延续不会出现问题。然而如果由于连续塑化器1 的压力阻力上升而预计出现任何问题则可以在不脱离本发明原理的情况下按这种方式改进该装置，即通过操作开闭阀5 将熔融树脂组合物排放出该系统。

另一方面，注射器7 在完成计量后进行注射。在图5 所示的常规注射成型机中曾省去了完成计量后的背压。然而在本发明中从计量开始直至计量结束一直施加比发泡剂临界压力高的背压。在连续塑化器1 中形成的熔融树脂组合物因此被注入模具8，且发泡剂和树脂之间无相分离。

在模具8 内，通过除去熔融树脂组合物注射后已被充入模具8 内的高压气体或通过使部分芯或整个芯部分后退而进行发泡控制步骤。这样注射的部分树脂，即与模具8 接触的树脂，此时被冷却致使形成作为基本上无泡孔且厚度大于1 μm 的致密未发泡层，该部分与发泡产品的表面部分形成一体，因此该注

射发泡产品的剖面具有像图7 中所描述的那种结构。

根据本发明第二种实施方案的方法被示于图2 。在配备发泡剂加料线的连续塑化器1 和配备注射柱塞6 的注射器7 之间配置带有混合部分的连接装置2 ，以使连接装置2 连接到连续塑化器1 的输送通道，所说的输送通道通过开关阀5 连接到注射器7 。连接装置2 的配置可以进一步促进熔融热塑性树脂和二氧化碳和/或氮气之间的混合以便于熔融热塑性树脂和二氧化碳和/或氮气形成相互溶解的状态。此外，通过连接装置2 的温度控制可以简化熔融态树脂的冷却，致使该树脂具有适于随后注射和发泡的粘度。对带有混合部分的连接装置2 没有强加特别的限制，但是带有内装静态混合器的连接装置是适用的，因为树脂在那里可以经受捏合与冷却。

参考图3 ，将描述本发明的第三种实施方案。在配备注射柱塞6 的注射器7 之前配置着配备柱塞的树脂蓄料器4 结果使树脂蓄料器4 通过开关阀5 连接到注射器7 。在完成计量之后与此同时注射柱塞6 进行注射至模具8 ，开关阀5 关闭后，从连续塑化器1 加入的熔融树脂被加入到紧配置在开关阀5 之前的树脂蓄料器4 。由于熔融树脂的流入，引起树脂蓄料器4 的柱塞的后退。通过树脂蓄料器4 的控制可容易地将装置系统内部保持在预定压力下。这又促使熔融树脂组合物保持在相互溶解状态，从而易于形成带有很小泡孔直径的发泡注射成型产品。因此树脂蓄料器4 的配置是优选的。

下一步参考图4 叙述本发明的第四种实施方案。可以配置一个附加的配备注射柱塞6 的注射器7 ，取代配备柱塞的树脂蓄料器4 。这使得更易于使装置体系内部保持在预定的压力下。这又促使熔融树脂组合物保持在相互溶解状态，从而易于形成带有很小泡孔直径的发泡注射成型产品。因此配备有注射柱塞6 的附加注射器7 的配置是优选的。

对本发明中可用的热塑性树脂不强加特殊的限制，只要其塑化温度落在１００－４５０℃的范围内的热塑性树脂均可使用。该热塑性树脂的说明例证是苯乙烯树脂（例如，聚苯乙烯、丁二烯－苯乙烯共聚物、丙烯腈－苯乙烯共聚物、丙烯腈－丁二烯－苯乙烯共聚物，等等），ＡＢＳ 树脂、聚乙烯、聚丙烯、乙烯－丙烯树脂、乙烯－丙烯酸乙酯树脂、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丁烯、聚碳酸酯、聚缩醛、聚苯氧、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、饱和聚酯树脂（例如，聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯，等等）、可生物降

解聚酯（例如，羟基羧基缩合产物如聚乳酸、二醇－二羧酸缩合产物如聚丁烯琥珀酸酯等，等等）、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氟化树脂、聚砜、聚醚砜、多芳基化合物、聚醚醚酮、液晶聚合物。它们可以单个使用或配合使用。在这些热塑性树脂中，优选的是苯乙烯基的树脂和聚烯烃基的树脂，特别优选的是聚苯乙烯和聚丙烯。

此外，每种热塑性树脂的熔体流动指数当围绕其加工温度测量时希望都落在0.05－60g/10分钟范围内，优选落在0.1－40g/10分钟范围内，更优选落在0.2－20g/10分钟范围内。在此情况下，测量条件，即，测量温度和载荷可用ASTM所规定的条件作为指数进行设定。例如，测量温度和载荷对于聚丙烯可设定为230℃和2.16kgf/cm^2，对于聚苯乙烯可设定为200℃和5.0kgf/cm^2。其它条件可按ASTMD1238所规定的对应条件来设定。

接近上述范围的下限或以上的熔体流动指数提供熔融时适当的树脂粘度以便不对挤出机施加过大的负荷且便于加工。另一方面，接近上述范围的上限或以下的熔体流动指数允许该树脂在发泡过程中承受气体压力也许其保持粘度以便可以形成很小的泡孔而不产生瘪泡。根据这些指数，对于要使用的树脂可适当选择熔体指数。

使用熔体流动指数为10－60g/10分钟的树脂，例如聚丙烯或聚苯乙烯，作为热塑性树脂易于得到高发泡比率的产品。另一方面，使用熔体流动指数0.05－10g/10分钟的树脂，由于快速冷却和固化而可能缩短冷却时间，由此作为有利的效果带来生产率提高。

关于本发明中用作发泡剂的超临界二氧化碳和/或氮气的量，希望使用发泡的比例为每100重量份热塑性树脂组合物为0.1－30份，更优选为0.2－20份。

如果发泡剂的比例小于0.1重量份，就不能得到很小的均匀泡孔直径。当此比例大于30重量份量就会导致发泡产品带有类似气泡缺陷外观的表面，由此难于获得吸引人的表面外观。

尽管可以单独使用超临界二氧化碳和氮气作为发泡剂，但也可将它们联合使用。当联合使用时，其混合比优选范围从1：9至9：1。当发泡产品的热塑性树脂是聚酯树脂例如PET、PBT或聚乳酸、聚碳酸酯、聚酰胺、等等

时，更优选联合使用二氧化碳和氮气而不单独使用二氧化碳作为发泡剂，因为联合使用有可能较容易地减小泡孔尺寸且易于形成较高数目的泡孔。

在注射成型机内熔融的树脂组合物中混合发泡剂的方法的例子包括注入压力状态下的气体二氧化碳和/ 或氮气或通过柱塞泵或类似物注入液态状的二氧化碳和/或氮气。

考虑到该气体的溶解度、渗透性、扩散性等等，熔融树脂组合物中的这些二氧化碳和/或氮气在成型机内被要求为超临界状态。

本发明也允许联合使用热分解型发泡剂作为发泡成核剂。该发泡剂热分解时放出二氧化碳或氮气。其例子包括偶氮二酰胺、N，N－二亚硝基五亚甲基四胺、偶氮二异丁腈、柠檬酸，和碳酸氢钠。

为使泡孔直径很小， 也可以在本发明所用的热塑性树脂中加入一种或多种不同的定泡剂。作为这样的定泡剂，可以使用一般发泡成型中使用的按常规所知的定泡剂。适宜的可用的定泡剂例子包括有机聚硅氧烷和脂肪烃的氟代烷烃酯。

这种有机聚硅氧烷的例子是聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、和聚甲基氢硅氧烷；和通过用含氧化合物、含氨基化合物、含酯键化合物等改性有机聚硅氧烷而得到的改性有机聚硅氧烷。在它们之中，从在树脂中的分散性和溶解性的观点和改进表面外观的效应等来看优选聚二甲基硅氧烷。

当使用改性的有机聚硅氧烷时，联合加入游离基产生剂例如过氧化物可以改进该改性的有机聚硅氧硅与树脂的溶混性。

脂族羧酸的氟代烷烃酯的例子包括在3 －3 0 个碳原子的脂族羧酸与含有3 －3 0 个碳原子的烷基衍生的氟代烷基的氟代烷烃之间的酯。脂族羧酸的适宜例子包括月桂酸、硬脂酸、巴豆酸、油酸、马来酸、戊二酸、和褐煤酸。从在树脂中的分散性和溶解性的观点和改进表面外观的效应等来看优选褐煤酸的氟代烷烃酯。当然，褐煤酸的全氟代烷烃酯特别优选。

这种定泡剂的适宜比例为0 .1 －1 0 重量份，优选为从0 .2 －8 重量份，更优选为0 .3 －5 重量份。

以0 . 1 重量%或更高的比例加入泡孔稳定剂便于生产带较小泡孔的发泡产品。1 0 重量份或更小的比例使该树脂有可能保持足够的粘度来承受发泡过

程中的气体压力从而形成较小泡孔而无瘪泡。

作为热塑性树脂组合物的添加剂，本发明也允许使用当作发泡核化剂的细无机粉末。这种细的无机粉末的例子包括滑石、碳酸钙、粘土、氧化镁、氧化锌、玻璃珠、玻璃粉、二氧化钛、炭黑，和无水硅石。在这些物质中，优选的是滑石、碳酸钙、二氧化钛，和无水硅石，而滑石是特别优选的。它们的颗粒尺寸优选的是50 μm或更小，更优选10 μm或更小，特别是5 μm或更小。

上述树脂组合物还可以根据目的和应用领域的需要结合除了以上例举的细无机粉末，脂族羧酸及其衍生物以外的添加剂或其它同类的东西等至不损害本发明特性的程度。这些其它添加剂或其它同类的东西等包括各种弹性体例如乙烯－丙烯橡胶、乙烯－丁烯橡胶、丙烯－丁烯橡胶、苯乙烯－丁二烯嵌段共聚物的水解产物，苯乙烯－异戊二烯二元嵌段共聚物的加氢产物，苯乙烯－异戊二烯－苯乙烯三元共聚物的加氢产物、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、乙烯－丙烯酸乙酯共聚物、乙烯－醋酸乙烯共聚物和聚丁烯；增塑剂；颜料；稳定剂；填料；和金属粉末。

对于用作根据本发明注射发泡成型的热塑性树脂产品的原料的热塑性树脂组合物的生产方法并不施加特别的限制，可以采用常规的已知方法。该热塑性树脂组合物可以例如通过以下步骤来制备，将热塑性树脂和，如果需要的话，一种添加剂例如有机高分子聚硅氧烷或脂族羧酸的氟代烷烃酯用一高速搅拌器或类似物形成均质混合物，然后用具有足够捏合能力的单螺杆或多螺杆挤出机、混炼辊、捏合机、布拉本德混合机或类似物熔融和捏合所得的混合物来制备。作为可替换的方法，该热塑性树脂和有机高分子聚硅氧烷或脂族羧酸的氟代烷烃酯也可以均质混合的状态使用而无不便。

本发明的气体溶解步骤，其中热塑性树脂组合物和二氧化碳和/或氮气形成相互溶解的状态，是这样的步骤，其中在图1所示的注射发泡成型热塑性树脂产品的生产方法中，该树脂组合物在连续塑化器1中被加热和使之熔融，二氧化碳和/或氮气以超临界状态加到如此熔融的树脂组合物中，然后将所得的混合物形成为均匀的混合物。冷却步骤是这样的步骤，其中熔融状态的树脂组合物被冷却以调整其粘度至适于注射和发泡的水平。

在图2所示的注射发泡成型热塑性树脂产品的生产方法中，在连续塑化器1和注嘴接头2中进行气体溶解步骤和冷却步骤。此外，在图3所示的注射发

泡成型热塑性树脂产品的生产方法中，在连续塑化器1 、注嘴接头2 和树脂蓄料器4 中进行气体溶解步骤和冷却步骤。

计量和注射步骤是这样的步骤，其中树脂组合物，其温度已被控制到给出适于注射和发泡的粘度，被计量到注射器7 ，然后由注射柱塞6 注射。发泡控制步骤是这样的步骤，其中已被注入模具8 的树脂组合物从受压状态减压形成泡孔核从而控制了泡孔直径。在这些步骤中，至少气体溶解步骤和冷却步骤是按照在以下叙述的日本公开特许1 1 1 9 0 / 1 9 9 6 号中揭示的方法进行的。在日本公开特许1 1 1 9 0 /1 9 9 6 号中叙述了这些步骤，其内容在此引作参考。

将热塑性树脂从料斗9 加入到连续塑化器1并在1 0 0-4 5 0 ℃被加热和使之熔融。另一方面使二氧化碳和/或氮气从气缸1 0 流到压缩泵1 1 ，在该处二氧化碳和/或氮气被压缩。压力受控制的二氧化碳和/或氮气然后被加入到连续塑化器1 内的熔融树脂组合物中。此时，该系统内部保持在被包含在连续塑化器1 中的二氧化碳和/或氮气的临界压力和临界温度以上，致使二氧化碳和/或氮气溶解和扩散到树脂组合物的速度被显著提高，从而允许在短时间内渗入到树脂组合物中。此外，被加入到连续塑化器1 的二氧化碳和/或氮气，其温度和压力都升高并因此使其成为超临界状态，或在被加入到连续塑化器1 以前，将其温度和压力都升高到临界状态，然后再加入到连续塑化器1 中。

在连续塑化器1 内，熔融树脂组合物和二氧化碳和/ 或氮气由螺杆1 2 捏合致使该热塑性树脂组合物和二氧化碳和/或氮气形成相互溶解的状态。在相互溶解后进行冷却步骤。通过控制连续塑化器1 自由端部分的温度，熔融状态的树脂组合物被冷却至5 0 -3 0 0 ℃的温度，优选8 0 -2 8 0 ℃的温度并且等于或高于熔融树脂组合物的塑化温度致使该树脂组合物的粘度被调整至适于接着的注射和发泡的水平。

在下文将参看附图叙述本发明的第一至第四种实施方案。在图1 至图4 中，显示连续塑化器1 、注嘴接头2 、树脂蓄料器柱塞3 、树脂蓄料器4 、开关阀5 、注射柱塞6 、注射器7 、模具8 、料斗9 、气瓶1 0 、压缩泵1 1 、螺杆1 2 、气瓶1 3 、压力调节阀1 4 、和开关阀1 5 。

现在参看附图1 。在气体溶解步骤中，将1 0 0 重量份热塑性树脂从料斗9 加入到连续塑化器1 并将其加热和使之熔融。另一方面，允许0.1-3 0 重量

份二氧化碳和/或氮气从气瓶10流入压缩泵11，在该处二氧化碳和/或氮气被压缩。然后将压力受控的二氧化碳和/或氮气加入到连续塑化器1内的熔融树脂组合物中进行气体溶解步骤。在此时，需要保持系统内部在连续塑化器1中所包含的二氧化碳和/或氮气的临界压力和临界温度之上致使二氧化碳和/或氮气溶解和扩散到树脂组合物的速度被显著提高，从而允许在短时间内使其渗入树脂组合物。例如，在二氧化碳的情况临界压力和临界温度是75.3kg/cm²和31.35℃，而在氮气的情况临界压力和临界温度是33.5kg/cm²和-147.0℃。在连续塑化器1内部，压力可以在75-400kg/cm²的范围、优选在100-300kg/cm²的范围，温度可以在100-450℃的范围，优选在110-280℃的范围。

此外，加入到连续塑化器1的二氧化碳和/或氮气，其温度和压力都升高因此使其成为超临界状态，或在被加入到连续塑化器1以前，将其温度和压力都升高到临界状态，然后再加入到连续塑化器1中。

在连续塑化器1内，熔融树脂组合物和二氧化碳和/或氮气由螺杆12捏合致使该热塑性树脂组合物和二氧化碳和/或氮气形成相互溶解状态。在相互溶解后进行冷却步骤。通过控制连续塑化器1自由端部分的温度、熔融状态的树脂组合物被冷却至50-300℃的温度、优选为80-280℃的温度并且等于或高于熔融树脂组合物的塑化温度致使该树脂组合物的粘度被调整至适于接着的注射和发泡的水平。

在计量和注射步骤，熔融树脂组合物，其温度已被控制到具有适于注射和发泡的粘度，被加入到通过开关阀5连接的并配备注射柱塞6的注射器7。当开关阀5打开时，熔融树脂组合物流入注射器7造成注射柱塞6后退从而进行计量。在常规的注射成型机中，完成计量后不再立即施加背压。然而，在本发明中，需要继续施加背压和控制系统的内压直至注射的结束，从而防止熔融树脂组合物在此时间过程在注射器7内发泡。在此时间过程中需要背压等于或高于二氧化碳和/或氮气的临界压力。直到步骤系列，即，气体溶解步骤、冷却步骤和计量与注射步骤被完成，需要总是保持压力等于或高于发泡剂的临界压力，从而防止熔融树脂组合物被分离成树脂和气体。一旦树脂和气体分离，该树脂和气体就不再能形成相互溶解状态，即使系统内部的压力再被升高也不行。因此不可能形成很小的泡孔。

完成计量后，关闭开关阀5 然后将树脂和气体的相互溶解混合物通过注射柱塞6 进行注射至模具8 。在计量之后预成型注射之前抽回注射柱塞6 ，注射器7 的内压可被稍微降低导致泡孔核的形成。此方法也适于使用。

在改变开关阀5 至闭合位置之后由注射柱塞6 将相互溶解的树脂和气体的混合物注射到模具8 的同时，连续塑化器1 独立于注射步骤进行树脂组合物的熔融和二氧化碳的加入与捏合。这使得可以以恒定的量在热塑性树脂中连续混合和溶解二氧化碳致使连续塑化器1 的内部总保持压力等于或高于发泡剂的临界压力。当完成计量和注射步骤之后将开关阀5 改变至打开位置时，将已冷却的熔融树脂组合物从连续塑化器1 立即加入到注射器7 并开始计量步骤。

顺便说说，为了生产含有很小的平均泡孔直径和均匀平均泡孔数目泡孔的发泡产品，至少在气体溶解步骤、冷却步骤，和计量与注射步骤的过程中始终将二氧化碳和/或氮气保持在临界状态。

在注射至模具8 之前不久，将已从气瓶1 3 或压缩泵通过压力控制阀1 4 加入的高压气体加注到预定的压力。例如当氮气被用作高压气体时，其压力可以优选等于或高于用作发泡剂的二氧化碳和/或氮气的临界压力。

在发泡控制步骤中，将处于相互溶解状态的热塑性树脂组合物的熔融树脂组分和二氧化碳和/或氮气注入到已充入高压气体的模具8 。注射后，由于充入模具8 而形成的高压气体被迅速释放致使在模具8 内部发生突变压力降。通过此步骤，使渗透树脂的气体成为超饱和状态，由此形成许多泡孔核。

可通过模具8 的温度、模具8 的内压，以及减压速率来控制泡孔直径，由此得到具有 0.01 - 50 μ m、优选为 0.01 - 20 μ m、更优选为 0.1 - 20 μ m、最优选为 1 - 20 μ m 的平均泡孔直径和 10^8 - 10^{16} 泡孔数/cm^3、优选 10^8 - 10^{14} 泡孔数/cm^3、更优选 10^8 - 10^{12} 泡孔数/cm^3 的平均泡孔数目，和具有作为表面层的10 至1000 μm 厚度、基本上没有1 μm 或更大泡孔的未发泡部分的注射发泡成型的热塑性树脂产品。

就为引起模具8 内部压力突降的方法来说，还有一适宜可用的方法，其中相互溶解状态中的热塑性树脂组合物的熔融树脂组分和二氧化碳和/ 或氮气被注入模具8 ，造成芯的一部分或整个部分后退，从而使模具8 的内部容积突然增加而演变为模具8 内的压力降。

尽管这些发泡控制方法每一种都可产生足够的发泡控制效果，然而将两种

方法联合使用也不会出现问题和不便。

如图2 所示，有混合部分的注嘴接头2 被配置在配备发泡剂加料线的连续塑化器1 和配备注射柱塞6 的注射器7 之间，致使注射嘴接头2 被连接到连续塑化器1 的供应通道，所说的供应通道通过开关阀5 连接到注射器7 。注嘴接头2 的配置可以进一步促进熔融热塑性树脂和二氧化碳和/ 或氮气之间的混合而便于熔融热塑性树脂和二氧化碳和/或氮气形成相互溶解状态。此外， 通过注嘴接头2 的温度控制便于冷却熔融状态下的树脂，致使该树脂具有适于接着注射和发泡的粘度且气体溶解步骤和冷却步骤易于进行。对于具有混合部分的注嘴接头2 并不强加特别的限制，但具有内装静态混合器的注嘴接头是适用的，因为树脂在那里经受捏合和冷却。

如图3 所示，将配备柱塞的树脂蓄料器4 配置在配备有注射柱塞6 的注射器7 之前致使树脂蓄料器4 通过开关阀5 连接到注射器7 。完成计量后在由注射柱塞6 进行注射至模具8 时关闭开关阀5 ，将来自连续塑化器1 的熔融树脂加入到紧紧配置在开关阀5 之前的树脂蓄料器4 。由于熔融树脂的流入，造成树脂蓄料器4 的柱塞后退。通过树脂蓄料器4 的这种控制使得容易保持该装置系统内部在预定压力下。这又便于将熔融树脂组合物保持在相互溶解的状态，由此使得容易形成具有很小的泡孔直径的发泡注射成型制品。因此优选配置树脂蓄料器。

如图4 所描述的，可以取代配备柱塞的树脂蓄料器而配置附加的注射器7 ，该注射器也配备注射柱塞6 。这使得容易保持该装置系统内部在预定压力下。这又便于将熔融树脂组合物保持在相互溶解的状态，由此使得容易形成具有很小的泡孔直径的发泡注射成型制品。因此优选配置带有注射柱塞的附加注射器7 。

根据本发明的方法，将作为发泡剂的二氧化碳和/ 或氮气加入到连续塑化器1 的熔融树脂内。在发泡剂与溶融树脂完全捏合后通过开关阀5 将所得的混合物计量到有注射柱塞6 的注射器7 ，接着注射成型。即使在注射过程中开关阀5 也被改变为闭合位置，致使连续塑化器1 可以进行独立于注射步骤的树脂的熔融和二氧化碳的加入与捏合。这便于控制系统的内压，由此使得容易得到具有较小的泡孔直径的注射发泡成型制品。因此可以在短时间内连续地生产注射发泡成型的、具有许多均匀小泡孔的热塑性树脂产品。

本发明使这可能有效地生产注射发泡成型的、具有未发泡部分作为表面层的、具有良好表面外观的、且为整体的热塑性树脂产品。

图7 所示为注射发泡成型的热塑性树脂产品的横断面照片之一例。该成形产品具有这样的结构：未发泡部分作为表面与发泡内层部分成一整体。每一作为表面层的未发泡部分的厚度为大约10－1000μm。这些未发泡部分是由通过注射被引入模具且与模具接触的熔融树脂组合物冷却的结果而形成的。该发泡产品的厚度是0.5－50mm，优选为1－40mm，更优选为2－30mm。根据本发明，通过预先调整要注入熔融树脂组合物的模腔的厚度可以得到所希望厚度的注射发泡成型制品。因此可以容易地生产10mm或15mm或更大的发泡产品，尽管挤出发泡成型中很难生产这样厚的发泡产品。

以下将通过随后叙述的实施例叙述本发明。然而要注意本发明的内容不受此处随后叙述的实施例的限制。

顺便说说，在实施例和对比例中对所说的物理性能的评价是分别按照以下的方法进行的。

1）表面外观

当发泡产品（它在注射成型时，在模具8 中的冷却时间被设定为60 秒，由此而被成型）的表面用肉眼观察是均匀的并在其横断面观察发泡产品时含有整体的未发泡部分作为表面层部分，则该发泡产品被定为“A”，在除“A”以外的情况例如包含起泡凸起，则该发泡制品被定为“B”。

2）平均泡孔直径

经过图象加工由扫描电子显微镜拍照的照片而确定的泡孔等效圆直径被记作泡孔的平均直径。

3）平均泡孔数目

连续成型注射发泡成型的热塑性树脂产品，每10 个成型产品收集3 个样品。用扫描电子显微镜拍照该3 个样品的照片，然后将其进行图象加工。从500 μm^2 面积的泡孔数目，计算每cm^2 的泡孔数。通过将该泡孔数自乘至3/2 次幂而得到的数值就作为泡孔数。将这3 个样品泡孔数的平均值记作平均泡孔数。

4）泡孔的均匀度

当由扫描电子显微镜拍照的照片500 μm^2 面积中最大的泡孔直径不大

于平均泡孔直径的1．5 倍且如此测定的3 个样品的泡孔数目为该平均泡孔数目的2 /3 －1 .5 倍时，发泡产品中泡孔的均匀度被定作“A”。当最大的泡孔直径不大于平均泡孔直径的2 倍且所测定的3 个样品的泡孔密集度为该平均泡孔密度的1 /2 －2 倍时，发泡产品中泡孔的均匀度被定作“B”。否则，发泡产品的均匀度被定作“C”。

5）表面层厚度

从由扫描电子显微镜拍照的发泡产品的横截面照片，测定未发泡表面层部分的厚度。

6）艾佐德冲击强度

在每个实施例和对比例中切割哑铃形状来制备2 mm宽和4 mm厚的2 A号缺口艾佐德冲击试验样品。然后进行艾佐德冲击试验来测定其对相同形状未发泡样品的强度比。顺便说说，要被比较强度的聚苯乙烯，在“TOPOREX555 －57”（商品名：Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品）情况下，其未发泡样品的艾佐德冲击强度是1 .76 kg －cm/cm^2，在“TOPOREX 525 －51”（商品名：Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品）情况下，其未发泡样品的艾佐德冲击强度是1 .54 kg －cm/cm^2，在“TOPOREX 575 －57”（商品名：Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品）情况下，其未发泡样品的艾佐德冲击强度是1 .83 kg －cm/cm^2。

实施例1

从料斗9，将100 重量份聚苯乙烯树脂（具有在200 ℃ 5 kg 下为2 .6 g /10 分钟的熔体流动指数[“TOPOREX 555 －57”，商品名：Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品]）粒料加到机筒直径为30 mm并配备螺杆12 （其L /D 比是30）的连续塑化器1 内。将该树脂加热并在230℃使之熔融。当完成树脂的熔融时，加入15 重量份被压缩到180 kg /cm^2 的，即由压缩泵11 压缩至临界状态的二氧化碳。该二氧化碳和熔融树脂在连续塑化器1 内被捏合到一起并相互溶解。将该熔融树脂组合物的树脂温度逐渐冷却到150 ℃。将如此冷却的熔融树脂组合物计量到控制在150 ℃的注射器7 之后，将该熔融树脂组合物注射到温度设定在50 ℃的模

具8 内。在此时，紧接在注射之前以80 kg / cm² 的压力将氮气填充到模具8 内。完成注射后将充入模具8 内的氮气排放1 秒钟和使模具8 的芯后退2 mm，由此得到发泡成型的树脂产品，即，用于拉伸试验的哑铃形试样（样品厚度：4 mm）。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例2

按照实施例1 的程序（只是在连续塑化器1 的传送通道上连接一配备内装静态混合器的注嘴接头2 ，且该注嘴接头2 的温度沿流动方向被依次设定在200 ℃、160 ℃和120 ℃以便控制熔融树脂组合物的树脂温度为120 ℃）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例3

按照实施例2 （只是在注嘴接头2 的传送通道上连接一树脂蓄料器）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例4

按照实施例1 的程序（只是作为突然改变模具8 内压的方法，在完成注射之后使模具8 的芯迅速后退来代替实施例1 的方法，其特征在于紧接在熔融树

脂组合物被注入模具8 之前，在80 kg /cm² 的压力下， 先将氮气充入模具8 ）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例5

按照实施例1 的程序（只是模具8 的温度被设定在20 ℃）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均均泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例6

按照实施例1 的程序（只是模具8 的温度被设定在80 ℃）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例7

按照实施例1 的程序（只是二氧化碳的量被改变为5 重量份）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

对比例1

按照实施例1 的程序（只是哑铃形试样的厚度通过预先使模具8 的芯后退而被改变为4 mm，同时紧接在熔融树脂组合物被注入模具8 之前保持模具8 用大气压力的空气填充而不用高压氮气填充模具8 ）得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品由于艾佐德冲击强度低、表面外观差、泡孔无很小的平均泡孔直径，泡孔少等等，因而不是优选的。因此不可能生产任何本发明中所预期的发泡产品。

对比例2

按照实施例1 的程序（只是在注射步骤过程中连续塑化器1 内不进行二氧化碳和熔融树脂的捏合和溶解，但是它们的捏合和溶解在完成注射步骤之后重新开始），得到用于拉伸试验的发泡成型聚苯乙烯树脂产品，即，哑铃形试样。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品由于艾佐德冲击强度低、表面外观差、泡孔无很小的平均泡孔直径、泡孔少等等，因而不是优选的。因此不可能生产任何本发明中所预期的发泡产品。

此外，在扫描电子显微镜下观察发泡产品的横断面。观察到50－100 μm直径泡孔的非均匀分布。

对比例3

将100 重量份聚苯乙烯树脂（具有在200 ℃ 5 kg 下为2 .6 g / 10 分钟的熔体流动指数[“TOPOREX 555 －57 ”，商品名：Mitsui-Toatsu Chemicals Ins的产品]）粒料加到图5 所示的串联注射成型机，机筒直径为30 mm并配备螺杆12 （其L / D比是30 （料筒温度：230 －150 ℃）的连续塑化器1 内。将该树脂加热并在230 ℃熔融。当完成树脂的熔融时，加入15 重量份被压缩到180 kg /cm^2 的，即由压缩泵11 压缩到临界状态的二氧化碳。计量后，停止螺杆的转动从而中断气体溶解步骤和冷却步骤。停止螺杆的结果，就消除了螺杆背压。计量后，将该熔融树脂组合物注射到温度设定在50 ℃的模具8 内。在此时，紧接在注射之

前以80 kg /c m² 的压力将氮气填充到模具8 内。 完成注射后将充入模具8 内的氮气排放1 秒钟，和使模具8 的芯后退2 mm，由此得到发泡成型的树脂产品，即，用于拉伸试验的哑铃形试样（样品厚度：4 mm）。

该发泡产品的评价结果示于表1 。该发泡产品由于艾佐德冲击强度低、表面外观差、泡孔无很小的平均泡孔直径、泡孔少等等，因而不是优选的。因此不可能生产任何本发明中所预期的发泡产品。

实施例8 －10

在每一例中，提供与实施例3 所用相同类型的注射成型机与模具8 ，它能形成尺寸为80 ×80 ×6 （厚度）mm的片材。根据芯的后退距离该厚度可在6 mm －15 mm范围调整。使用与实施例3 中所用等量的聚苯乙烯作为成型材料。按照实施例3 的程序只是将被注入的二氧化碳的量变为8 重量份。测量如此得到的片材的比重。通过观察SEM照片也测量未发泡皮层的厚度和发泡层的平均泡孔直径与泡孔数目。用高速冲击试验机（“RIT8000”，商品名；由Rheometrics，Inc制造）在以下条件下测量其平面冲击强度（断裂能）—温度：0 ℃，落镖直径：1 /2 英寸，支撑直径：2 英寸，落镖速度：10 米/秒。测量结果示于表2 。平均泡孔直径甚至在厚度大时也很小。

实施例11 －12

像实施例8 －10 那样得到发泡片材，只是配装能形成尺寸为80 ×80 ×15 （厚度）mm的片材的模具8 ，并且根据芯的后退距离该厚度可在20 mm －50 mm范围调整。结果示于表2 。平均泡孔直径甚至在厚度大时也很小。

对比例4 －8

在每一对比例中，串联挤出机（它由第一台挤出机（17）［螺杆直径：50 mm，L /D：25 ，料筒温度：180 －220 ℃］和第二台挤出机（18）［螺杆直径：65 mm，L /D：38 ，料筒温度：150 ℃］组成）安装着图6 所示的挤出模头和冷却装置（19）。当控制模头温度在140 ℃时，将二氧化碳以8 重量份的量注入第一台挤出机（在从螺杆自由端返回到

400mm处的位置）从而得到发泡片材（20）。通过调节模唇开口、挤出量和模头内压可得到6－15mm厚的片材。与例实施例8相类似，测量它们的比重、平均泡孔直径、泡孔数目和平面冲击强度。结果示于表2。与实施例8－12对比，其中使用注射成型，平均泡孔直径随厚度变大。此外，平面冲击强度与实施例8－12相比较小。如图8所示，每一通过发泡挤出方法得到的发泡片材表面层象其内层那样发泡并且不包括未发泡的致密层。

实施例13

将1重量份的聚二甲基硅氧烷干混到100重量份的聚苯乙烯树脂（具有在200℃ 5kg下为2.6g/10分钟的熔体流动指数[“TOPOREX 555-57”，商品名；Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品]粒料中，将所得的混合物从料斗9加到机筒直径为30mm并配备螺杆12（其L/D比是30）的连续塑化器1内。将该混合物230℃加热并使之熔融。当完成树脂的熔融时，加入15重量份被压缩到180kg/cm²的，即由压缩泵11压缩至临界状态的二氧化碳。该二氧化碳和熔融树脂在连续塑化器1内被捏合到一起并相互溶解。将该熔融树脂组合物的树脂温度逐渐冷却到150℃。将如此冷却的熔融树脂组合物计量到控制在150℃的注射器7之后，将该熔融树脂组合物注射到温度设定在50℃的模具8内。在此时，紧接在注射之前以80kg/cm²的压力将氮气填充到模具8内。完成注射后将充入模具8内的氮气排放1秒钟并使模具8的芯后退2mm，由此得到发泡成型的树脂产品，即，用于拉伸试验的哑铃形试样（样品厚度：4mm）。通过将模具8内的冷却时间设定在30秒而将该成型连续反复。然而从模具离模后，绝对不形成发泡产品这样的问题，即，其表面由于第二次发泡而有缺陷。

该发泡产品的评价结果示于表3。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例14

像实施例13那样得到发泡产品，只是除了聚苯乙烯树脂和聚二甲基硅氧

烷以外还加入了2 重量份的滑石（其平均粒径为2 μm）。

发泡产品的评价结果示于表3 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例15 -18

在每一实施例中，像实施例13 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯、聚二甲基硅氧烷和二氧化碳的比例如表3 所示加以设定。发泡产品的评价结果示于表3 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡部分作为表面层。该未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例19

像实施例13 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯树脂由另一种聚苯乙烯树脂（具有在200℃ 5kg 下为10g /10 分钟的熔体流动指数[“TOPOREX 525 -51”，商品名；Mitsui-Toatsu Chemicals Inc 的产品]）代替。发泡产品的评价结果示于表3 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡部分作为表面层。该未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例20

像实施例13 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯树脂由另一种聚苯乙烯树脂（具有在200℃ 5kg 下为1.8g /10 分钟的熔体流动指数[“TOPOREX 575 -57”，商品名；Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品]）代替。发泡产品的评价结果示于表3 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡部分作为表面层。该未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

对比例9 -11

在每一对比例中，像实施例1 3 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯、聚二甲基硅氧烷和二氧化碳的比例如表3 所示加以设定。发泡产品的评价结果示于表3 。发泡产品由于艾佐德冲击强度低、表面外观差、泡孔无很小的平均泡孔直径、泡孔少等等，因而不是优选的。因此不可能生产任何本发明中所预期的发泡产品。

实施例2 1

将1 重量份的全氟丙基褐煤酸酯干混到1 0 0 重量份的聚苯乙烯树脂（具有在2 0 0 ℃ 5 k g 下为2 .6 g /1 0 分钟的熔体流动指数[“T O P O R E X 5 5 5 -5 7 ”，商品名; Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品]）粒料中，将所得的混合物从料斗9 加到机筒直径为3 0 m m 并配备螺杆1 2 （其L /D 比是3 0 ）的连续塑化器1 内。将该混合物在2 3 0 ℃加热并熔融。当完成树脂的熔融时，加入1 5 重量份被压缩到1 8 0 k g /c m^2 的， 即由压缩泵1 1 压缩至临界状态的二氧化碳。该二氧化碳和熔融树脂在连续塑化器1 内被捏合到一起并相互溶解。将该熔融树脂组合物的树脂温度逐渐冷却到1 5 0 ℃。将如此冷却的熔融树脂组合物计量到控制在1 5 0 ℃的注射器7 之后，将该熔融树脂组合物注射到温度设定在5 0 ℃的模具8 内。在此时，紧接在注射之前以8 0 k g /c m^2 的压力将氮气填充到模具8 内。 完成注射后将充入模具8 内的氮气排放1 秒钟并使模具8 的芯后退2 m m，由此得到发泡成型的树脂产品，即，由于拉伸试验的哑铃形试样（样品厚度: 4 m m）。 通过将模具8 内的冷却时间设定在3 0 秒而将该成型连续地重复。然而从模具离模后，绝对不形成发泡产品这样的问题，即，其表面由于第二次发泡而有缺陷。

该发泡产品的评价结果示于表4 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例2 2

像实施例2 1 那样得到发泡产品，只是除了聚苯乙烯树脂和全氟丙基褐煤酸酯以外还加入2 重量份的滑石（其平均粒径为2 μm）。

发泡产品的评价结果示于表4 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，并有良好的表面外观，有发泡部分作为中间层和与发泡部分成一体的未发泡部分作为表面层。未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例2 3 －2 6

在每一例中，像实施例2 1 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯、全氟丙基褐煤酸酯和二氧化碳的比例如表4 所示加以设定。

发泡产品的评价结果示于表4 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡作为表面层。该未发泡部分含有均匀泡孔数目、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例2 7

像实施例2 1 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯树脂由另一种聚苯乙烯树脂（具有在2 0 0 ℃ 5 k g 下为1 0 g /1 0 分钟的熔体流动指数[“T O P O R E X 5 2 5 －5 1 ”，商品名；Mitsui-Toatsu Chemicals Inc的产品]代替。发泡产品的评价结果示于表4 。该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡部分作为表面层。该未发泡部分含有均匀孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

实施例2 8

像实施例2 1 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯树脂由另一种聚苯乙烯树脂（具有在2 0 0 ℃ 5 k g 下为1 .8 g /1 0 分钟的熔体流动指数[“T O P O R E X 5 7 5 －5 7 ”，商品名；Mitsui-Toatsu Chemicals Inc 的产品]）代替。发泡产品的评价结果示于表4 。 该发泡产品在艾佐德冲击强度方面有改进，有良好的表面外观，并有发泡部分作为中间层和与该发泡部分成整体的未发泡部分作为表面层。该未发泡部分含有均匀泡孔数目的、很小的平均泡孔直径的泡孔。

对比例1 2 －1 4

在每一对比例中，像实施例2 1 那样得到发泡产品，只是聚苯乙烯、全氟丙基褐煤酸酯和二氧化碳的比例如表4 所示加以设定。

发泡产品的评价结果示于表4 。该发泡产品由于艾佐德冲击强度低、表面外观差、泡孔无很小的平均泡孔直径、泡孔少等等，因而不是优选的。因此不可能生产任何本发明中所计划的发泡产品。

表 1

	实施例							对比例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
聚苯乙烯树脂（重量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化碳（重量份）	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
表面外观	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
平均泡孔直径(μm)	8	5	2	10	12	12	30	50-100	50-100	50-100
平均泡孔数量（泡孔数/cm^2）	5×10^3	1×10^9	1×10^{10}	5×10^8	4×10^8	5×10^8	2×10^8	-	-	-
泡孔的均匀度	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
表面层厚度(μm)	30	78	72	84	660	22	180	12	20	15
艾佐德冲击强度（kg-cm/cm^2）	2.08	2.14	2.32	2.05	2.20	1.96	1.90	1.50	1.48	1.50
冲击强度的提高(%)	18	22	32	17	25	11	8	-15	-16	-15

表 2

	实施例						对比例			
	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8
聚苯乙烯树脂（重量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二氧化碳（重量份）	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
芯后退距离	0	5	9	5	30	-	-	-	-	-
比 重	0.81	0.52	0.32	0.78	0.43	0.85	0.48	0.34	0.060	0.030
产品厚度 (mm)	6.1	10.0	14.9	20.2	50.1	6.3	11.2	15.2	21.0	48.2
表面层厚度 (μm)	78	105	92	88	95	0	0	0	0	0
表面外观	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
平均泡孔直径(μm)	15	18	20	15	20	17	50	100	500	700
平均泡孔数目（泡孔数/cm^2）	4×10^8	3×10^8	2×10^8	4×10^8	3×10^8	3×10^8	1×10^6	1×10^5	5×10^2	1×10^2
泡孔的均匀度	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C
平面冲强度 (%)	15	16	18	21	23	11	10	8	6	3

表 3

	实施例								对比例		
	13	14	15	16	17	18	19	20	9	10	11
聚苯乙烯树脂（重量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚二甲基硅氧烷（重量份）	1	1	1	1	0.5	5	1	1	1	15	1
二氧化碳（重量份）	15	15	3	25	15	15	15	15	0.05	15	40
滑石（重量份）	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
表面外观	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
平均泡孔直径（μm）	8	6	20	3	10	4	10	6	50	100	8
平均泡孔数目（泡孔数/cm^2）	3×10^9	6×10^9	2×10^8	9×10^9	1×10^9	8×10^9	2×10^9	5×10^9	3×10^6	3×10^3	8×10^9
泡孔的均匀度	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	C
表面层厚度（μm）	80	84	410	20	78	88	80	90	1100	22	8
艾佐德冲击强度（kg-cm/cm^2）	2.12	2.12	1.95	2.24	2.06	2.24	2.06	2.10	1.70	1.52	1.74
冲击强度的提高(%)	20	20	11	27	17	27	34	15	-4	-14	-1

表 4

	实施例								对比例		
	21	22	23	24	25	26	27	28	12	13	14
聚苯乙烯树脂（重量份）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
褐煤酸全氟丙基酯（重量份）	1	1	1	1	0.5	5	1	1	1	15	1
二氧化碳（重量份）	15	15	3	25	15	15	15	15	0.05	15	40
滑石（重量份）	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
表面外观	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
平均泡孔直径（μm）	8	7	18	3	10	6	10	6	50	100	8
平均泡孔数目（泡孔数/cm^2）	2×10^9	5×10^9	2×10^8	8×10^9	2×10^9	7×10^9	1×10^9	4×10^9	3×10^6	3×10^3	7×10^9
泡孔的均匀度	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B	C
表面层厚度（μm）	78	86	390	26	88	82	80	94	1050	24	10
艾佐德冲击强度（kg-cm/cm^2）	2.14	2.12	1.96	2.24	2.10	2.20	2.04	2.08	1.72	1.54	1.72
冲击强度的提高（%）	22	20	11	27	19	25	32	14	-2	-12	-2

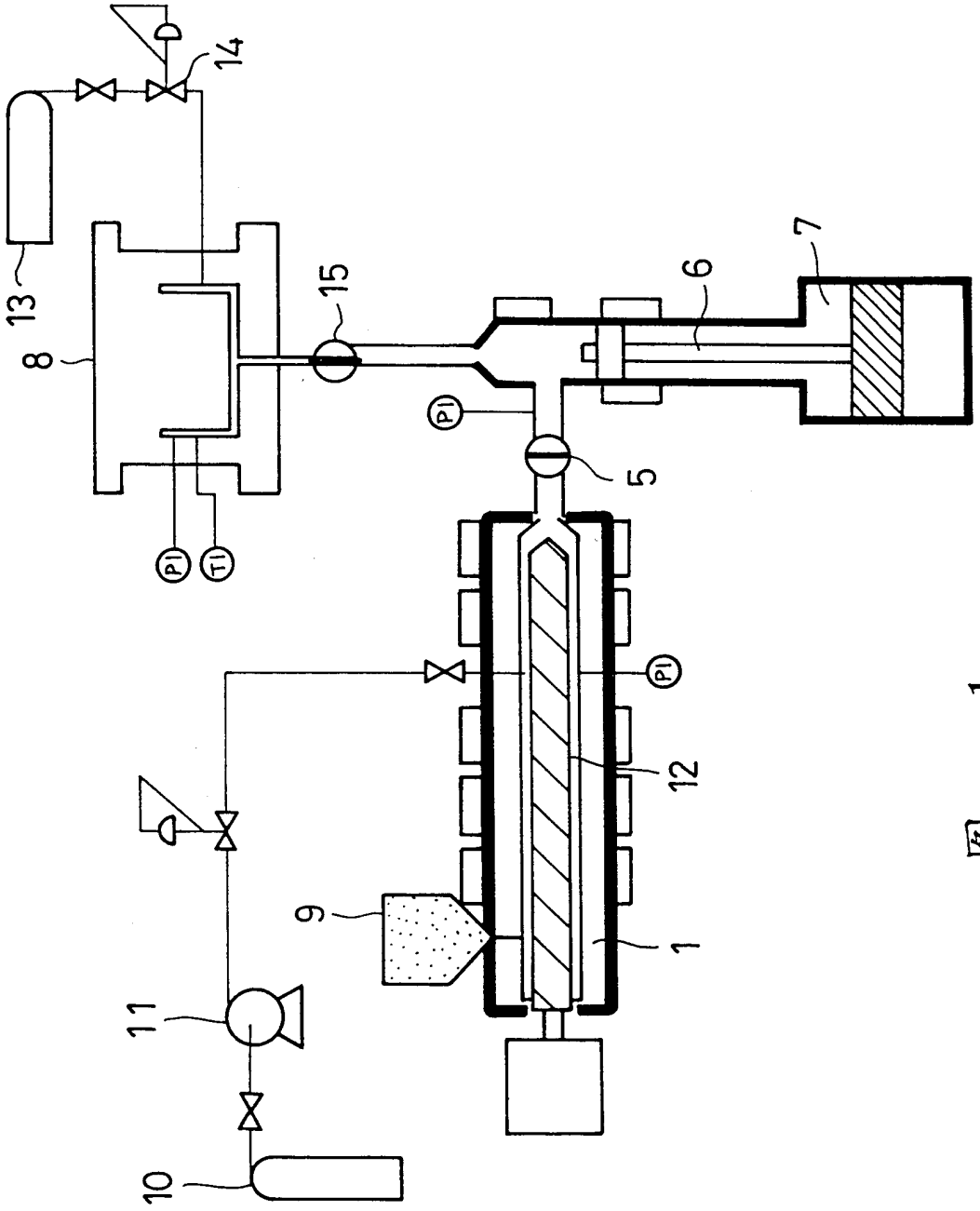


图 1

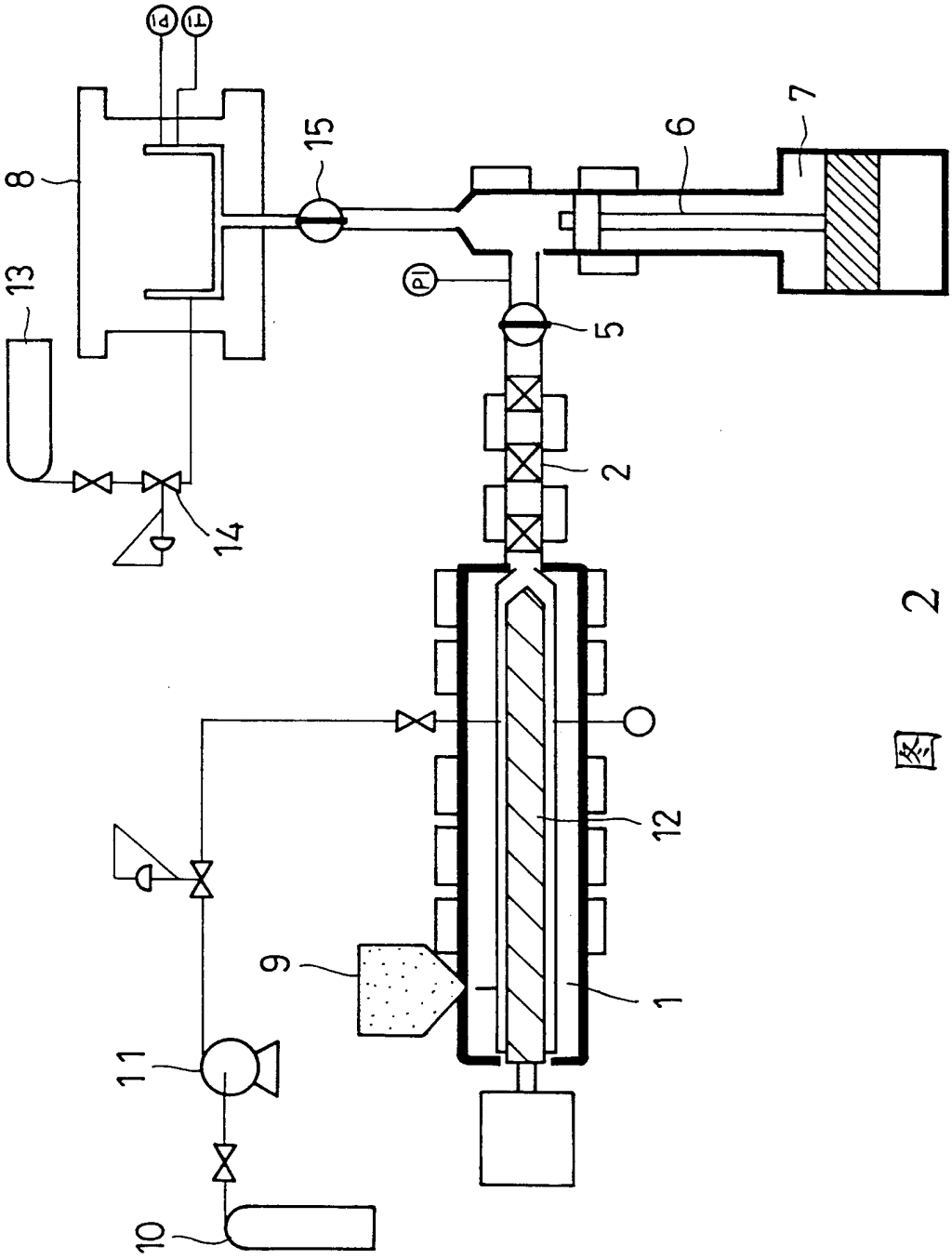


图 2

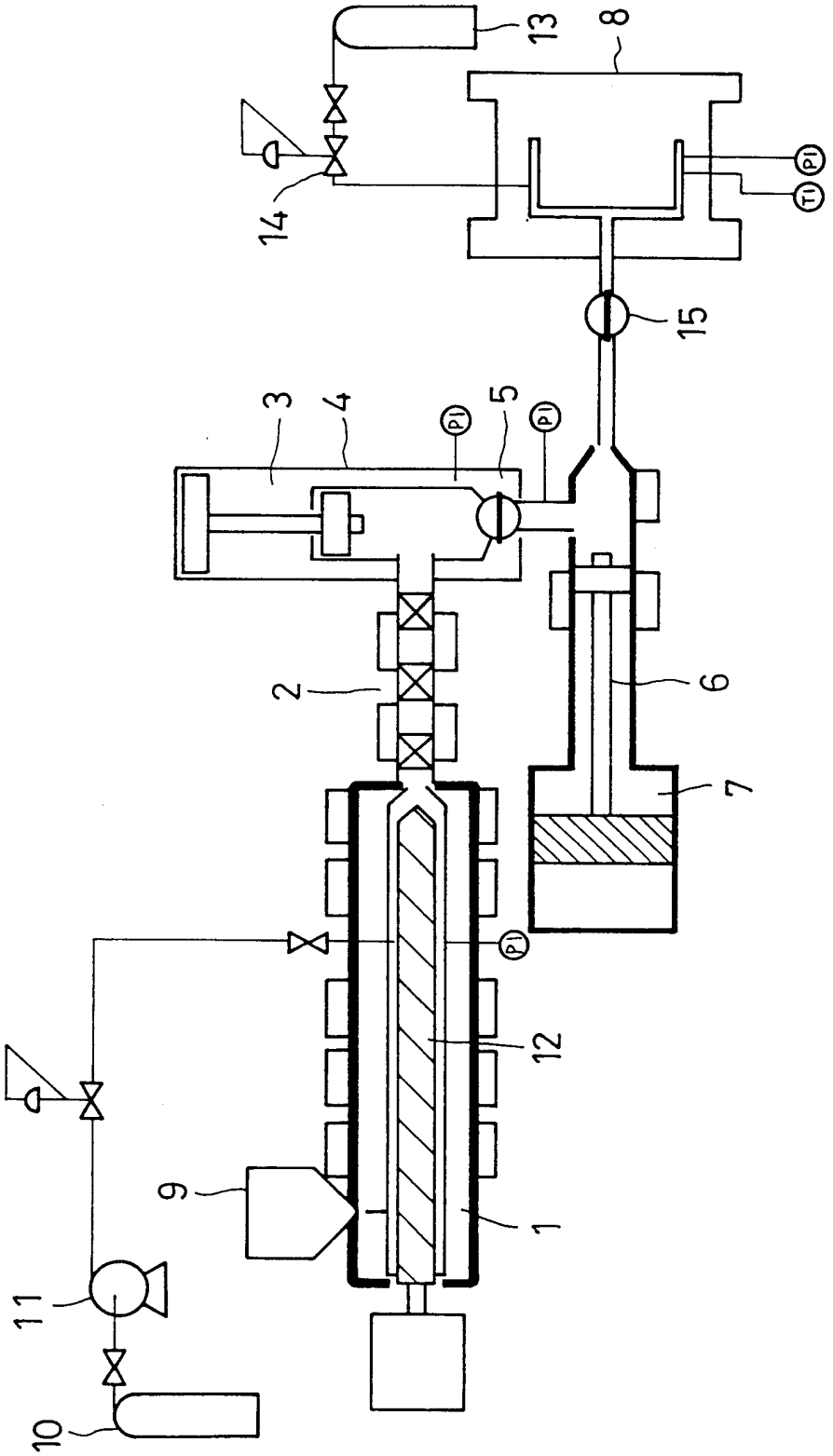


图 3

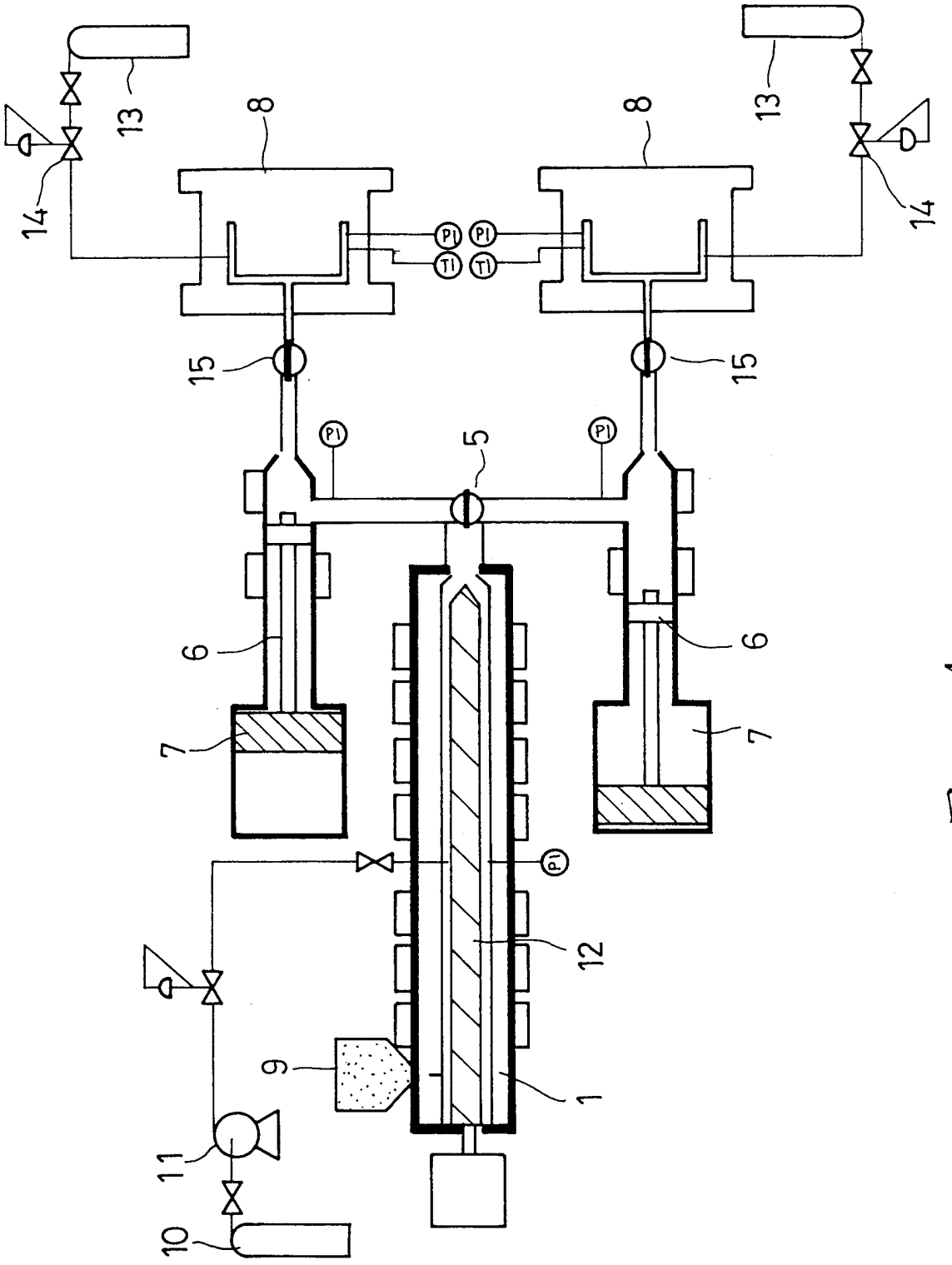


图 4

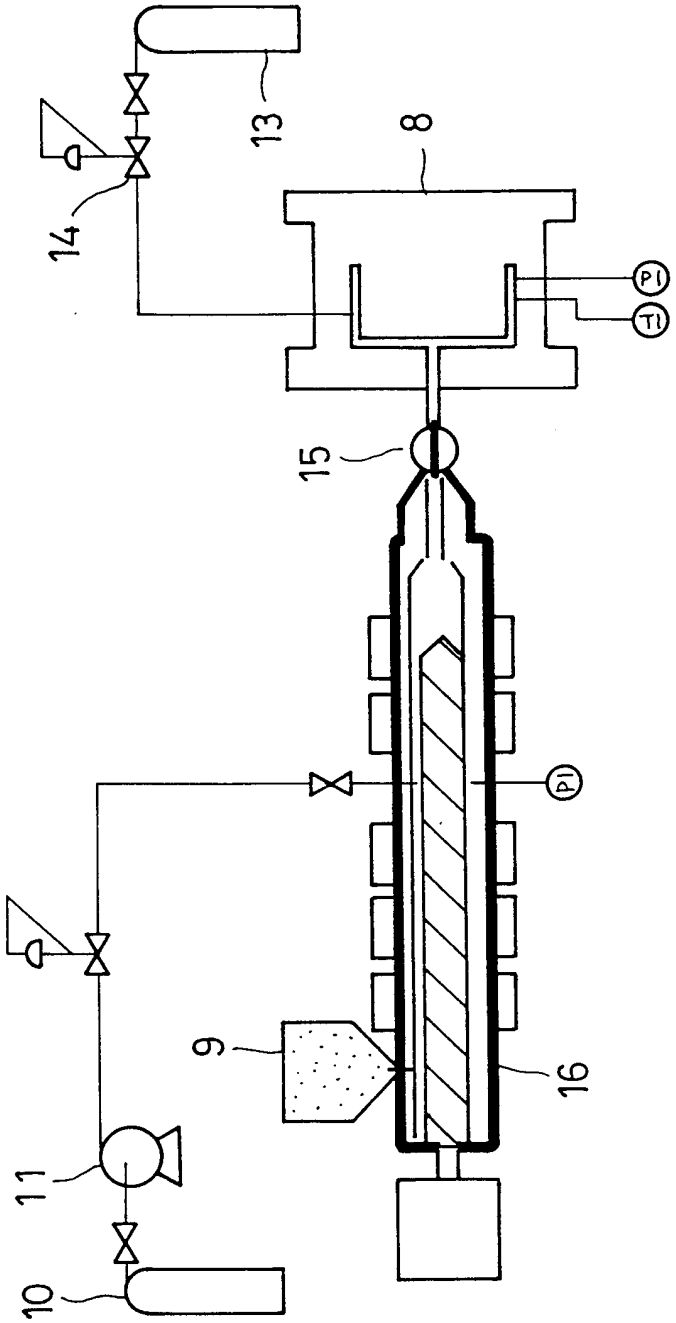


图 5

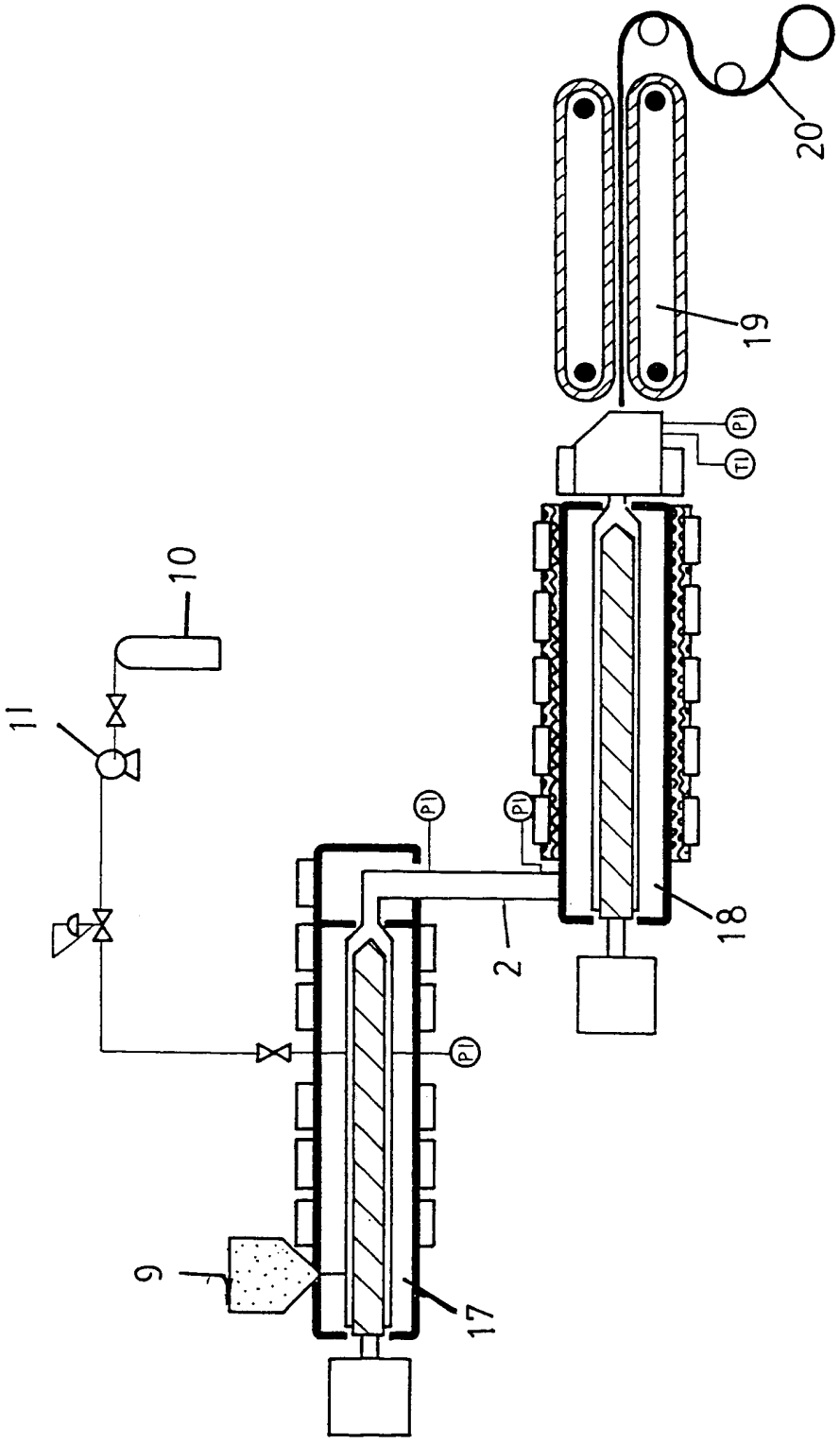


图 6

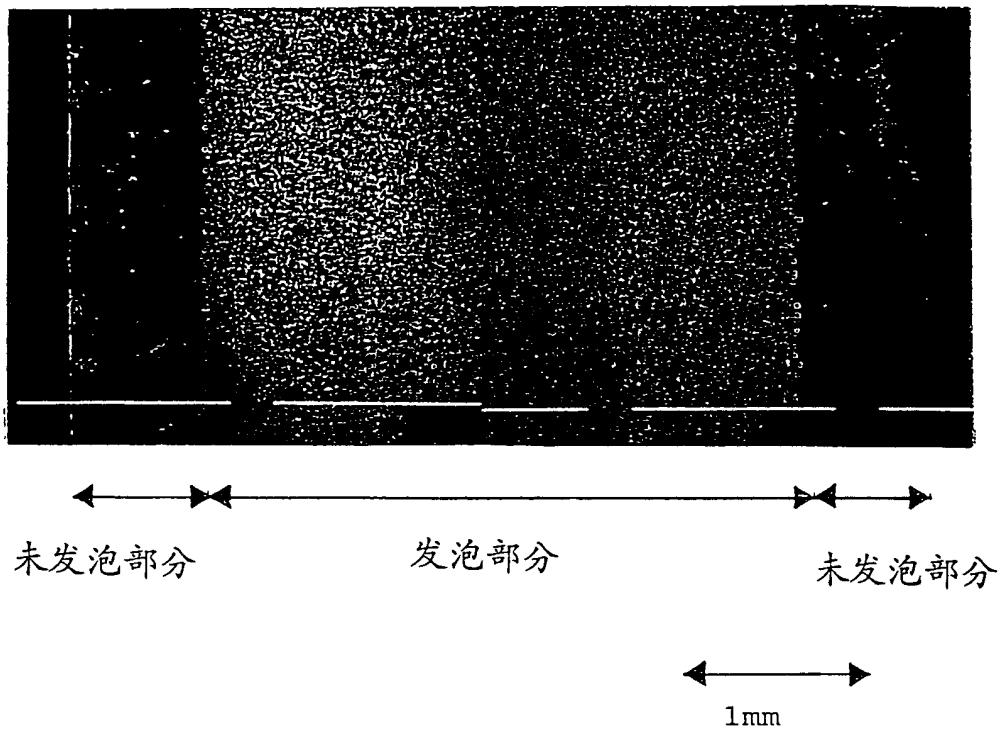


图 7

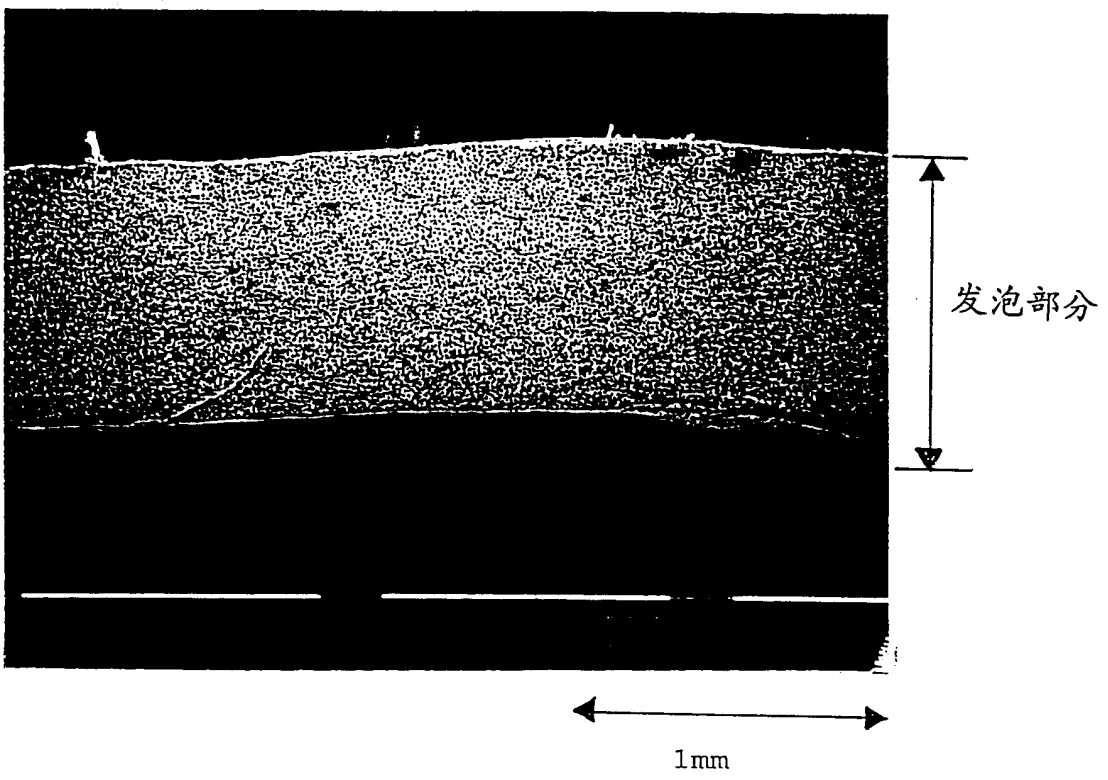


图 8