

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月6日(06.04.2023)



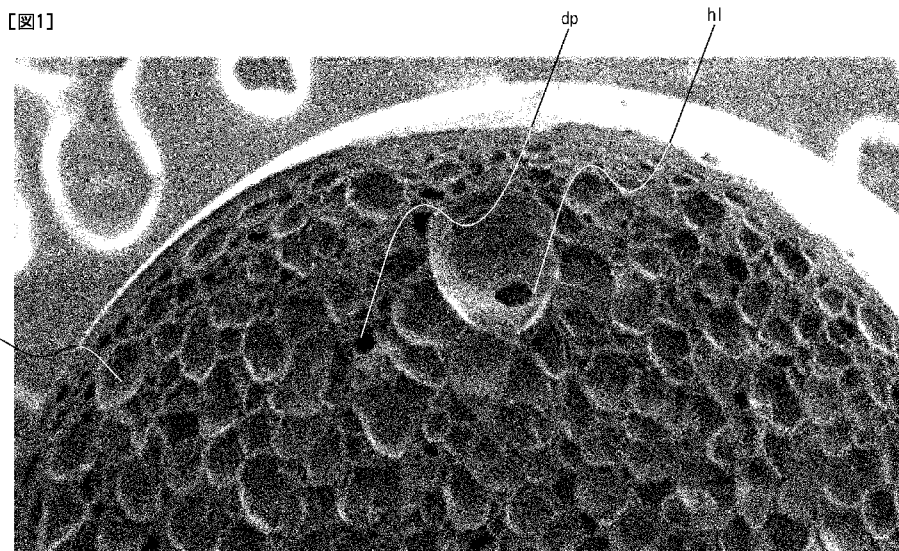
(10) 国際公開番号

WO 2023/054542 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036322
- (22) 国際出願日: 2022年9月28日(28.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-162158 2021年9月30日(30.09.2021) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尾上 崇 (ONOE Takashi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYAMIDE RESIN FOAM PARTICLES, POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, AND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ポリアミド系樹脂発泡粒子、ポリアミド系樹脂組成物、及び製造方法



(57) Abstract: These polyamide resin foam particles have an average cell diameter of 5 to 150 μm . The polyamide resin foam particles satisfy at least one of (A) and (B). (A) The ratio X/Y of the internally open cell percentage (X) and the closed cell percentage (Y) is 0.25% or less. (B) The ratio Z/Y of the open cell percentage (Z) and the closed cell percentage (Y) is 0.25 or less.

[続葉有]



WO 2023/054542 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : ポリアミド系樹脂発泡粒子の平均気泡径が $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。ポリアミド系樹脂発泡粒子は (A) 及び (B) の少なくとも一方を満たす。(A) 内部連通率 (X) と独立気泡率 (Y) の比 X/Y が 0.25 以下である。(B) 連続気泡率 (Z) と独立気泡率 (Y) の比 Z/Y が 0.25 以下である。

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド系樹脂発泡粒子、ポリアミド系樹脂組成物、及び製造方法 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2021年9月30日に日本国に特許出願された特願2021-162158の優先権を主張するものであり、この先の出願の開示全体をここに参照のために取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、ポリアミド系樹脂発泡粒子、ポリアミド系樹脂組成物、及び製造方法に関する。

背景技術

[0003] 近年、自動車産業において、環境に対する取り組みとして、排出ガス低減のために車体の軽量化が要求されている。この要求にこたえるために、自動車の外装材料や内装材料として、金属等と比較して軽量のプラスチック製部材が用いられるようになってきている。

[0004] 特に、さらなる軽量化の観点から、樹脂発泡成形体への期待が高まっている。しかしながら、汎用の発泡体はポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン等の汎用樹脂が用いられており、これら汎用樹脂は、耐熱性に劣るため、高い耐熱性が必要とされる自動車用部材等には使用することができなかった。

[0005] 一方、エンジニアリング樹脂、特に、ポリアミド系樹脂は、耐熱性が高く、また、耐摩耗性、耐薬品性等にも優れたプラスチックとして知られている。従って、ポリアミド系樹脂の発泡成形体によれば、より耐熱性が要求される用途にも使用することができると考えられる。

[0006] ここで、樹脂発泡成形体を製造する技術としては、押出發泡法、発泡射出成形法、型内発泡成形法（ビーズ発泡成形法ともいう。）等が挙げられる。

[0007] 押出發泡法は、押出機を用いて熔融状態の樹脂に有機又は無機発泡剤を圧

入し、押出機出口で圧力を開放することによって、一定の断面形状を有する、板状、シート状、又は柱状の発泡体を得て、これを金型に入れて熱加工する、又は切り貼りにより目的形状に成形する方法である。

[0008] 発泡射出成形法は、発泡性を備える樹脂を射出成形し、金型内にて発泡させることによって、空孔を有する発泡成形体を得る方法である。

[0009] 型内発泡成形法は、発泡性を備える樹脂粒子を型内に充填し、水蒸気等で加熱し、粒子を発泡させると同時に粒子同士を熱融着させることによって、発泡成形体を得る方法である。この型内発泡成形法は、製品形状を自由に設定しやすく、高発泡倍率の発泡成形体を得やすい等の利点があり、広く産業界に普及している。

[0010] 例えば、型内発泡成形法に適用可能なポリアミド系樹脂発泡粒子が提案されている（特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第6653049号公報

特許文献2：国際公開2011/134996号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 発泡体は非発泡体に比べて、内部に気泡が形成されるため、強度が低下することが一般的である。一方、上述のような用途においては発泡体の耐圧縮強度を向上することが求められている。引用文献1は高温時の圧縮強度に優れると共に型内成型性に優れるポリアミド系樹脂発泡粒子を提供することを述べているが、室温から高温付近での圧縮強度について言及しておらず、向上できていない。また、引用文献2に記載の樹脂発泡粒子には化学発泡剤が用いられており、その製造方法がゆえに気泡同士が連通しており、圧縮強度を持たせることができなかった。

[0013] そこで、本発明では、耐圧縮強度を向上させた発泡体を成形可能なポリア

ミド系樹脂発泡粒子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

平均気泡径が $5 \sim 150 \mu\text{m}$ であり、以下の(A)及び(B)の少なくとも一方を満たすポリアミド系樹脂発泡粒子。

(A) 内部連通率(X)と独立気泡率(Y)の比 X/Y が0.25以下

(B) 連続気泡率(Z)と独立気泡率(Y)の比 Z/Y が0.25以下

[2]

発泡倍率が $2 \sim 6 \text{cm}^3/\text{g}$ である

[1]に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。

[3]

気泡壁の厚みが $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ である

[1]又は[2]に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。

[4]

表層付近の平均気泡径/内部の平均気泡径が0.5以下である

[1]から[3]のいずれか1つに記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。

[5]

最小の気泡径/最大の気泡径が $1/10$ 以上1未満である[1]から[4]のいずれか1つに記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。

[6]

ポリアミド系樹脂の結晶化度が0.1以下である

[1]から[5]のいずれか1つに記載のポリアミド系樹脂発泡粒子を製作するためのポリアミド系樹脂組成物。

[7]

吸水率6質量%以上でポリアミド系樹脂組成物に吸水させる吸水工程と、前記吸水工程において吸水させたポリアミド系樹脂組成物に、発泡ガスを含浸させて発泡させる含浸・発泡工程と、を備える

ポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。

[8]

前記吸水工程における、前記ポリアミド系樹脂組成物への吸水温度は、0
～100℃である

[7] に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。

[9]

前記吸水工程による吸水後の吸水ポリアミド系樹脂組成物の結晶化度が0
. 3以下である

[7] 又は [8] に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。

[1 0]

前記吸水工程による吸水前のポリアミド系樹脂組成物の結晶化度が0. 1
以下である

[7] から [9] のいずれか1つに記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製
造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、強度を向上させた発泡体を成形可能なポリアミド系樹脂
発泡粒子及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]内部連通率の算出のための暗部、独立気泡の具体例を説明するためのS
EM像の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）に
ついて詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示で
あり、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範
囲内で種々変形して実施することができる。

[0018] [ポリアミド系樹脂発泡粒子]

本実施形態のポリアミド系樹脂発泡粒子とは、ポリアミド系樹脂の発泡に
よって形成された多孔構造を有し、最終段階の発泡を行っていない発泡性を

備えた樹脂粒子（ビーズ等）を指す。ポリアミド系樹脂発泡素子は、例えば、発泡成形体の原料として用いられ得る。

[0019] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、5～150 μm である。平均気泡径は、好ましくは20～100 μm であり、より好ましくは40～90 μm であり、最も好ましくは60～80 μm である。平均気泡径が5 μm 以上であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体が、非発泡体に比べて軽量化され得る。また、平均気泡径が150 μm 以下であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体の強度の極端な低下が抑制され得る。平均気泡径の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0020] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の内部連通率は、20%以下であることが好ましい。内部連通率は、隔壁の一部が欠落しており隣接する気泡と連通している気泡の割合である。内部連通率は、より好ましくは15%以下であり、更に好ましくは10%以下であり、最も好ましくは5%以下である。内部連通率が20%以下であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体の内部連通率が低く維持され得、気泡壁が平均的に堅牢となるため、発泡体の強度が向上する。内部連通率の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0021] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の連続気泡率は、20%以下であることが好ましい。連続気泡率は、隔壁の一部が欠落して、隣接する気泡と繋がっている気泡の体積の割合である。連続気泡率は、より好ましくは15%以下であり、更に好ましくは10%以下であり、最も好ましくは5%以下である。連続気泡率が20%以下であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体内部の気泡のつながりが少なく、気泡壁が平均的に堅牢となるため、発泡体の強度が向上する。連続気泡率の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0022] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の独立気泡率は、80%以上であることが好ましい。独立気泡率は、全体の気泡の体積と、壁によって

すべてを囲まれている気泡の体積の割合である。独立気泡率は、より好ましくは85%以上であり、更に好ましくは90%以上であり、最も好ましくは95%以上である。独立気泡率が80%以上となることにより成型時の膨張能力を持つことができ、隙間のない発泡体を得られ、かつ発泡体の強度が向上する。独立気泡率の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0023] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子は、以下の(A)及び(B)の少なくとも一方を満たす。(A)は、ポリアミド系樹脂発泡粒子の内部連通率(X)と独立気泡率(Y)の比 X/Y が0.25以下であることである。(B)は、連続気泡率(Z)と独立気泡率(Y)の比 Z/Y は0.25以下であることである。

[0024] 内部連通率(X)と独立気泡率(Y)の比 X/Y は好ましくは0.20以下であり、より好ましくは0.15以下であり、最も好ましくは0.10以下である。内部連通率(X)と独立気泡率(Y)の比 X/Y は0.25以下となることにより内部連通率と独立気泡率それぞれが上記の好適範囲を外れても発泡体の強度が向上する。

[0025] 連続気泡率(Z)と独立気泡率(Y)の比 Z/Y は好ましくは0.20以下であり、より好ましくは0.15以下であり、最も好ましくは0.10以下である。連続気泡率(Z)と独立気泡率(Y)の比 Z/Y は0.25以下となることにより連続気泡率と独立気泡率それぞれが上記の好適範囲を外れても発泡体の強度が向上する。

[0026] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の発泡倍率は、 $2\sim 6\text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。発泡倍率は、より好ましくは、 $2.5\sim 5\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、最も好ましくは $3\sim 4\text{ cm}^3/\text{g}$ である。発泡倍率が $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体が、非発泡体に比べて軽量化され得る。発泡倍率が $6\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体の強度の極端な低下が抑制され得る。発泡倍率が $2.5\sim 5\text{ cm}^3/\text{g}$ の時に発泡体の軽量化と強度の balan

スがより良くなり、 $3\sim 4\text{ cm}^3/\text{g}$ のときに最も良くなる。発泡倍率の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0027] なお、発泡倍率を高めるに伴い、内部連通率や連続気泡率を高く維持することの技術的困難性が高まる。本発明は、発泡倍率と内部連通率及び連続気泡率の少なくとも一方との関係を上記範囲に収めるという技術的困難性を解決する。

[0028] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の気泡壁の厚みは、 $0.5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。気泡壁の厚みは、より好ましくは、 $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ である。気泡壁の厚みが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子による発泡体の気泡壁の厚みも厚く維持され得、各気泡壁が堅牢となるため、発泡体の強度が向上する。気泡壁の厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、発泡体の軽量性が維持され得る。気泡壁の厚みの測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。

[0029] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子の、内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径の比は、 0.5 以下であることが好ましい。当該比は、より好ましくは、 0.4 以下であり、更に好ましくは 0.3 以下であり、最も好ましくは 0.2 以下である。内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径の比が 0.5 以下であることにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子の表層付近の樹脂の密度が高まる。したがって、ビーズ発泡法による発泡体の成形において、隣接する粒子との融着による表層の破壊が抑制され得るので、発泡体の強度が向上し得る。表層付近にスキン層を形成することで同様の効果が得られると推測されたが、ビーズ発泡において成型時に更に発泡させるために平均気泡径の比が 0.5 以下の気泡が重要であることが見出された。ここで、ポリアミド系樹脂発泡粒子の表層とはポリアミド系樹脂発泡粒子の厚み方向に直交する面の表面近傍の層のことを示し、内部とは表層の間に含まれる任意の部分を示す。

[0030] 本実施形態において、ポリアミド系樹脂発泡粒子内部の最小の気泡径／最

大の気泡径は、 $1/10$ 以上1未満であることが好ましい。最小の気泡径／最大の気泡径は、より好ましくは、 $1/5$ 以上1未満であり、更に好ましくは $1/2$ 以上1未満であり、最も好ましくは $2/3$ 以上1未満である。最小の気泡径／最大の気泡径が1に近づくことにより、気泡径が均一に近い状態となり、これにより気泡壁の厚みの均一性が取れることにより各気泡壁が堅牢となるため、発泡体の強度が向上する。

[0031] [ポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法]

本実施形態のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法は、ポリアミド系樹脂組成物に吸水させることにより吸水ポリアミド系樹脂組成物を生成する吸水工程と、吸水ポリアミド系樹脂組成物に発泡ガスを含浸させることにより発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物を生成する含浸工程と、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物を発泡させる発泡工程と、を備える。

[0032] (ポリアミド系樹脂系組成物)

水の吸水及び発泡ガスの含浸前の、ポリアミド系樹脂組成物について、以下に説明する。ポリアミド系樹脂組成物は、吸水工程、含浸工程、発泡工程等で構造が変化してもよいし、しなくてもよい。ポリアミド系樹脂組成物にはポリアミド系樹脂が含まれる。ポリアミド系樹脂としては、例えば、ポリアミド単独重合体、ポリアミド共重合体、これらの混合物が挙げられる。

[0033] ポリアミド単独重合体としては、例えば、ジアミンとジカルボン酸との重縮合により得られる、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン1212等；ラクタムの開環重合により得られるナイロン6、ナイロン12等；等が挙げられる。ポリアミド共重合体としては、例えば、ナイロン6/66、ナイロン66/6、ナイロン66/610、ナイロン66/612等が挙げられる。中でも、脂肪族ポリアミドが好ましく、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66、ナイロン66/6等がより好ましい。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] ポリアミド系樹脂組成物の融点としては、ポリアミド系樹脂発泡粒子の着

色を抑え、発泡成形体の耐熱性を十分にすることを観点から、170℃以上であることが好ましく、180℃以上であることが更に好ましく、また、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物を容易に発泡させる観点から、270℃以下であることが好ましく、250℃以下であることが更に好ましい。なお、本明細書において、ポリアミド系樹脂組成物の融点は、JIS K7121に準じて、示差走査熱量測定(DSC)により測定した値を指す。測定で現れた吸熱を示すピークを樹脂の融解を示すピークとし、最も高温側に現れた吸熱を示すピークにおける温度を、融点とする。測定装置としては、市販の示差走査熱量計を用いてよく、例えば、パーキンエルマー社製のDSC等が挙げられる。測定条件としては、通常条件を用いてよく、例えば、窒素雰囲気下、温度条件：樹脂をその融点超の温度(例えば300℃で5分)で保持し、その後、20℃/分で50℃程度まで急冷し、次いで、融点超の温度(例えば300℃)まで20℃/分で昇温させるという条件等が挙げられる。

[0035] (その他の成分)

ポリアミド系樹脂組成物には、安定剤、特に熱安定剤、衝撃改良材、難燃剤、滑剤、顔料、染料、耐候性改良剤、帯電防止剤、耐衝撃改質剤、結晶核剤、ガラスビーズ、無機充填材、架橋剤、タルク等の核剤やポリアミド系樹脂以外の他の熱可塑性樹脂、等のポリアミド系樹脂以外のその他の成分を、本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよい。

[0036] 上記安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ホスファイト化合物、チオエーテル系化合物等の有機系酸化防止剤や熱安定剤；ヒンダードアミン系、ベンゾフェノン系、イミダゾール系等の光安定剤や紫外線吸収剤；金属不活性化剤；等が挙げられる。これらは、1種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0037] ポリアミド系樹脂組成物中の上記その他の成分の含有量は、ポリアミド系樹脂100質量部に対して、15質量部以下としてよく、好ましくは6質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。

[0038] ポリアミド系樹脂組成物は、各成分を添加した後に均一に混合されてよい。上記ポリアミド系樹脂組成物は、吸水工程を容易にする観点から、熔融混練して、ストランド状に押し出すことにより、ペレット状であってもよい。ペレット状の原料ポリアミド系樹脂であるポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの直径としては1.5 mm以下が好ましく、1.0 mm以下がより好ましく、0.9 mm以下が更に好ましい。ポリアミド系樹脂組成物は、ペレット状に限定されず、例えば、球型、マカロニ型であってもよい。

[0039] なお、ポリアミド系樹脂組成物中のアミノ基又はカルボキシル基と反応する置換基を有する化合物や重合体等を用いて、樹脂の分子内においてかかる置換基を介した架橋構造を形成させることによって、樹脂の架橋度を高めてもよい。

[0040] ポリアミド系樹脂組成物の結晶化度は、0.1以下であることが好ましい。結晶化度は、より好ましくは0.08以下、さらに好ましくは0.05以下、最も好ましくは0.01以下である。結晶化度が0.1以下であることにより、非晶部が増大し、含浸工程での含浸時間が短縮できる。更に、非晶部が増大することにより吸水工程での吸水量が高められ、結果発泡工程での発泡温度を低くすることができる。結晶化度の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。結晶化度は、例えば、ポリアミド系樹脂組成物の造粒時に急冷して結晶化を抑制することにより調整することができる。

[0041] (吸水工程)

ポリアミド系樹脂組成物に水を吸水させる方法としては、特に限定されないが、水中に所定時間（例えば、0.5～10時間）浸す方法、高温加湿環境下（例えば、温度30～50℃、相対湿度50～95%）で一定期間保管する方法、水蒸気を一定時間吹き付ける方法等が挙げられる。

[0042] 吸水工程後の吸水ポリアミド系樹脂組成物に含まれる水分の割合（吸水率）は、ポリアミド系樹脂組成物100質量%に対して、ポリアミドの融点を低下して発泡性を良好にするする観点から、6質量%以上であることが好ましく、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、特に

好ましくは12質量%以上である。また、吸水率は、発泡時に上記に対して余剰の水分による熱量の低下を防ぐ観点から、20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは18質量%以下、更に好ましくは16質量%以下、特に好ましくは14質量%以下である。吸水率を上記範囲に制御し、かつ吸水時のポリアミド系樹脂組成物の内部での水分の偏りを低減することにより、ポリアミド系樹脂発泡粒子の内部連通率が低減され得る。吸水率の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。吸水ポリアミド系樹脂組成物の吸水率は、例えば、水温、水に浸す時間、吸水させた後に保管する条件、等により調整することができる。

[0043] 吸水工程における水温、言換えると吸水温度は、0～100℃であることが好ましい。吸水温度は、好ましくは15～85℃であり、より好ましくは30～70℃であり、更に好ましくは40～60℃である。吸水温度が0℃以上であることにより、吸水におけるポリアミド系樹脂組成物での水の拡散速度が高まり、ポリアミド系樹脂発泡粒子の中心まで十分に吸水が進み、その結果、中心付近における発泡不良の発生が防がれるものと推定される。吸水温度が100℃以下であることにより、吸水中のポリアミド系樹脂の結晶化の進行が抑制されることにより非晶部が増加し、その結果、飽和吸水率が増加するものと推定される。

[0044] 吸水工程による吸水ポリアミド系樹脂組成物の結晶化度は、0.3以下であることが好ましい。結晶化度は、好ましくは0.3以下であり、より好ましくは0.25以下であり、更に好ましくは0.2以下であり、特に好ましくは0.15以下である。結晶化度が0.3以下であることにより、非晶部の割合が増え、発泡に際して結晶融解時に生じる溶融粘弾性の急激な変化を抑えられるとともに発泡温度を低温にすることができる。又、溶融粘弾性の急激な変化を押さえることで、内部連通によって生じる穴の数を少なくすることができ、内部連通率及び連続気泡率の少なくとも一方を低く抑えることができる。結晶化度の測定方法は、後述の実施例において具体的に説明される。結晶化度は、例えば、ポリアミド系樹脂組成物の造粒時に急冷して結晶

化を抑制する、もしくは吸水工程での結晶化を抑えることにより調整することができる。

[0045] 吸水ポリアミド系樹脂組成物は、発泡温度を低くでき、発泡時の着色を一層抑えることができる観点から、水を均一に吸水していることが好ましい。例えば、吸水ポリアミド系樹脂組成物の任意の方向の断面において、該断面の重心を通る該断面の任意の2端を結ぶ線分の、一方の端から0～10%までの領域と、該一方の端から40～50%までの領域との吸水率が、共に上記範囲であることが好ましい。上記各領域の吸水率は、切り取った各領域を用いて、後述の実施例に記載の方法で吸水率を測定することにより、求めることができる。

[0046] 吸水ポリアミド系樹脂組成物は、吸水後、樹脂表面に付着した水を除去することが好ましい。表面の水を除去する方法としては、例えば、樹脂を遠心脱水する等の方法が挙げられる。吸水ポリアミド系樹脂組成物は、吸水工程後に、すぐに次の工程に用いられてもよいし、一定期間保管されてもよい。保管方法としては、例えば、水を含む雰囲気下（例えば加湿下）で保管する方法等が挙げられる。中でも、発泡温度を一層低く抑え、発泡時の着色をより一層防止する観点から、吸水後、連続して次の工程に用いることが好ましい。

[0047] （含浸工程・発泡工程）

吸水ポリアミド系樹脂組成物に発泡剤を含浸させる方法としては、特に限定されることなく、一般的に用いられている方法であってよい。発泡剤を含浸させる際の吸水ポリアミド系樹脂組成物は、溶解していてもよいし、ペレット等の固体であってもよいが、ペレットが好ましい。

[0048] 発泡剤を含浸させる方法としては、水等の懸濁系で水性媒体を用いて行う方法（懸濁含浸）、重炭酸ナトリウム等の熱分解型発泡剤を混合する方法（発泡剤分解）、ガスを臨界圧力以上の雰囲気とし液相状態にして、基材樹脂に接触させる方法（液相含浸）、ガスを臨界圧力未満の雰囲気とし気相状態にして、基材樹脂に接触させる方法（気相含浸）等が挙げられる。発泡剤を

含浸させる方法としては、特に気相含浸が好ましい。

[0049] なお、懸濁含浸等で吸水と発泡剤の含浸とを同時に行わせる場合、吸水が不均一となり、且つ十分に吸水しないため、発泡温度抑制効果及びポリアミド系樹脂発泡粒子の着色抑制効果を得ることが難しい。また、発泡剤分解法も、懸濁含浸と同様に高温条件下で実施される点で不都合がある。また、この方法では、加えた熱分解型発泡剤全てがガスになるわけではないため、ガス発生量が相対的に少なくなりやすい。

[0050] 気相含浸では、高温条件下で実施される懸濁含浸の場合と比較して、ガスの吸水ポリアミド系樹脂組成物への溶解度がより高く、発泡剤の含有量を高くしやすい。そのため、気相含浸では、高発泡倍率を達成しやすく、得られるポリアミド系樹脂発泡粒子内の気泡サイズが均一になりやすい。更に、気相含浸では、液相含浸の場合と比較して、耐圧装置や冷却装置等の設備がよりコンパクトになりやすく、設備費を低減しやすい。

[0051] 気相含浸の条件としては、特に限定されることなく、例えば、ガスの吸水ポリアミド系樹脂組成物への溶解をより効率的に進める観点から、雰囲気圧力としては、0.5～6.0 MPaであることが好ましく、雰囲気温度としては、5～30℃であることが好ましい。

[0052] ここで、上記発泡剤としては、特に限定されることなく、空気やガスとし得る化合物等が挙げられる。ガスとし得る化合物の例としては、二酸化炭素、窒素、酸素、水素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の無機化合物；トリクロロフルオロメタン（R11）、ジクロロジフルオロメタン（R12）、クロロジフルオロメタン（R22）、テトラクロロジフルオロエタン（R112）、ジクロロフルオロエタン（R141b）、クロロジフルオロエタン（R142b）、ジフルオロエタン（R152a）、HFC-245fa、HFC-236ea、HFC-245ca、HFC-225ca等のフルオロカーボン；HFO-1234y、HFO-1234ze（E）等のハイドロフルオロオレフィン；プロパン、n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタン、ネオペンタン等の飽和炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチ

ルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、フラン、フルフラール、2-メチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類；塩化メチル、塩化エチル等の塩素化炭化水素類；等が挙げられる。これらの空気やガスとし得る化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。発泡剤としては、環境への影響が少なく、可燃性や支燃性がないものが好ましく、取り扱い時の安全性の観点から、可燃性及び支燃性のない無機化合物が更に好ましく、樹脂への溶解性、取り扱いの容易性の観点から、二酸化炭素や窒素が特に好ましい。

[0053] 吸水ポリアミド系樹脂組成物に対する発泡剤の質量割合（吸溶媒後の含浸ガス濃度（質量%））は、0.5～5.0%であることが好ましく、より好ましくは1.0～3.0%であり、最も好ましくは1.5～2.0%である。なお、吸水後の含浸ガス濃度は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0054] 吸水ポリアミド系樹脂組成物に発泡剤を含浸させた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物を発泡する方法としては、特に限定されないが、例えば、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物を高圧雰囲気下から低圧雰囲気下に一気に持ち込むことによって、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物中に溶解している発泡剤としてのガスを膨張させて、発泡を生じさせる方法、圧力蒸気や熱風等を用いて加熱することによって、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物中のガスを膨張させて、発泡を生じさせる方法等が適用され得る。特に、得られるポリアミド系樹脂発泡粒子内部の気泡の大きさ（セルサイズ）を均一にするという利点、及び発泡倍率を制御して低発泡倍率のポリアミド系樹脂発泡粒子の作製を容易にするという利点が得られるため、後者の加熱・発泡を行う方法を用いることが好ましい。

[0055] ポリアミド系樹脂発泡粒子を所望の発泡倍率になるまで発泡させる際、一段階の発泡を行ってもよく、二次発泡、三次発泡等からなる多段階の発泡を行ってもよい。特に、多段階の発泡の場合、各段階での発泡前に発泡剤含浸

ポリアミド系樹脂組成物に対してガスによる加圧処理を行うことが好ましい。加圧処理に用いるガスとしては、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂組成物に対して不活性である限り、特に限定されないが、ガスの安全性が高く、ガスの地球温暖化係数の小さい、無機ガスやハイドロフルオロオレフィンが好ましい。

[0056] 無機ガスとしては、例えば、空気、炭酸ガス、窒素ガス、酸素ガス、アンモニアガス、水素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス等が挙げられ、また、ハイドロフルオロオレフィンとしては、例えば、 HFO-1234y 、 HFO-1234ze(E) 等が挙げられ、特に、取り扱い容易性及び経済性の観点から、空気や炭酸ガスが好ましい。加圧処理の手法としては、特に限定されないが、発泡粒子を加圧タンク内に充填し、該タンク内にガスを供給する手法等が挙げられる。

実施例

[0057] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0058] 実施例及び比較例においては、ポリアミド系樹脂組成物をペレット状に成形しており、以下の説明においては、ポリアミド系樹脂組成物を「ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレット」と呼ぶ。後述する実施例及び比較例のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットおよびポリアミド系樹脂発泡粒子の物性の測定方法を以下に示す。

[0059] (結晶化度)

X線回折(XRD)測定を、X線散乱装置(商品名: NanoViewer、リガク社製)を用いた透過法により、行った。測定条件は、第一スリット: $0.4\text{ mm}\phi$ 、第二スリット: $0.2\text{ mm}\phi$ 、X線波長: 0.154 nm 、カメラ長: 78.8 mm 、とした。検出器にはイメージングプレート(IP)を用いた。試料には試料厚みが 0.2 mm 程度になるようにスライスした発泡成形体を用いた。IPにより得られた二次元X線回折パターンを円環平均により一次元化した。また、空セル散乱補正も実施した。こうして得られた

一次元X線回折プロフィールを、ソフトウェア（商品名 Igor Pro Version 6.3.2.3、Wavemetrics社製）を用いて、ピーク形状としてガウス関数を仮定して、結晶由来の回折ピークと非晶由来の解析ピークとにピーク分離を行った。

[0060]（吸水率）

ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの吸水率について、重量 W_0 （g）を測定した後、乾燥した繊維シート（キムタオル 日本製紙製）に粒子を広げ、すばやく別の繊維シートで表面付着水を除去した後、重量 W_1 （g）を測定した。このポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを 80°C 、6時間真空乾燥させたのち、重量 W_2 （g）を測定した。これらにより、吸水率（%） $= (W_1 - W_2) / W_2 \times 100$ を算出した。

[0061]（ガス濃度）

ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットについて、質量 W' （g）を測定し、その後、以下の実施例又は比較例に記載の方法で、水を含有させた発泡性ペレットの質量 W'_a （g）を測定し、水及び発泡剤を含有させたあとに再度発泡性ポリアミド樹脂の質量 W'_b （g）を測定した。発泡性ポリアミド樹脂の質量 W'_b と質量 W' との差を、原料ポリアミドの質量 W' で除した値 $((W'_b - W'_a) / W') \times 100$ （質量%）を、ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの含有ガス濃度とした。

[0062]（平均気泡径）

ポリポリアミド系樹脂発泡粒子のフェザー剃り刃等で中心を割断したのち、導電性両面テープでサンプル台に固定した。割断はペレットの径方向由来の面と平行に行った。上記の断面サンプルをSEM（（株）キーエンス製、型式：VE-9800S）で観察し、二次電子像を取得した。なお、SEM取得条件は加速電圧 1.3 kV 、検出器：二次電子、WD 9.0 mm 、スポット径：8、傾き： 0° 、真空度：高真空、オートフォーカスにてフルオート調整を行い、断面SEM像の電子画像を取得した。独立気泡のセル面積の算出については、SEM像から画像ソフトを使って求めた。画像ソフトはI

imageJ 1.48v (フリーウェア Version 1.46 開発者 Wyne Rasband 2014年7月10日) を使用して以下の方法で算出した。30個の独立気泡面積 (S) を算出し、円形と仮定した場合の直径 $d = 2 \sqrt{S / 3.14}$ をそれぞれの独立気泡について求め、30個の加算平均値をポリアミド樹脂発泡粒子の平均独立気泡径 (D2) とした。

[0063] <独立気泡面積の算出>

まず、「File」→「Open」を開き、対象となる断面SEMの電子画像を開いた。次に、線選択ツール「Straight」を用いて画像中にある既知の距離を測定した。「Analyze」→「SET SCALE」を開き、測定単位及び既知の距離を入力し、スケールを設定を行った。次に、独立気泡面積を測定するために、「Polygon selections」を用いて、独立気泡の外周を囲んだ。その後「Analyze」→「Measure」で面積 (S) を算出した。

[0064] (内部連通率)

平均気泡径の算出と同様にポリポリアミド系樹脂発泡粒子の中心をフェザー剃り刃等で切断したのち、導電性両面テープでサンプル台に固定した。上記の断面サンプルをSEM (株) キーエンス製、型式: VE-9800S) で観察し、二次電子像を取得した。なお、SEM取得条件は加速電圧: 1.3 kV、検出器: 二次電子、WD: 9.0 mm、スポット径: 8、傾き: 0°、真空度: 高真空、オートファークスにてフルオート調整を行い、断面SEM像の電子画像を取得した。電子画像を撮影する際には、発泡粒子の切断面の中心を測定画面の中心としてポリポリアミド系樹脂発泡粒子全体が確認できるSEM像を用意した。このSEM像の中で独立気泡の奥側に確認できる内部連通によって生じた穴の数をカウントした。カウントした穴の数を画面内の独立気泡数で除した計算値をそれぞれのSEM像について求めた。5個のポリポリアミド系樹脂発泡粒子から得られた当該計算値の加算平均値をポリアミド系樹脂発泡粒子の内部連通率 (X) として算出した。

[0065] 穴のカウントに関しては、SEM画像で確認できる穴を穴としてカウントした。また、1つの独立気泡に対して複数の穴がある場合でも1とカウントし、穴を有する独立気泡を欠陥のある独立気泡と定義した。フェザー剃り刃等の割断面によって穴が分割される等して、2つ以上の気泡がつながった場合には、つながった状態を1とカウントすることとした。全体のSEM像にて気泡が明確でない場合は倍率を200倍で拡大した。拡大した電子画像を中心部、中心部から上下左右に粒子半径の1/2の位置が中心となるように5か所の画像を取得した。5か所の画像から得られた上記計算値の加算平均を内部連通率として算出した。5個のポリアミド系樹脂粒子についても同様に算出して得られた内部連通率の加算平均値をとり、その値をXとした。図1に示すように、奥側に気泡壁を全く確認できない部分を暗部dpと認定し、暗部を独立気泡の数のカウントからは除外した。一方、凹みがあり、凹み部分に気泡壁を確認できる部分を独立気泡ifと認定した。独立気泡の奥側である凹み部分にある気泡壁の一部に確認できる穴hlを内部連通によって生じた穴と認定した。

[0066] (独立気泡率)

ポリアミド系樹脂発泡粒子について、重量W(g)を測定し、その後、水没法により、ポリアミド系樹脂発泡粒子の見かけの容積Va(cm³)を測定した。そして、その見かけの容積Va、質量Wを測定したポリアミド系樹脂発泡粒子について、その真の容積(Vx)を空気比較式比重計(ベックマン(株)社製)を用いて測定した。そして、後述の式に従って、独立気泡率Y(%)を算出した。

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

式中、 ρ は、ポリアミド系樹脂発泡粒子の密度(g/cm³)である。

[0067] (連続気泡率)

ポリアミド系樹脂発泡粒子について、重量W'(g)を測定した。その後、発泡粒子の中心をフェザー剃り刃等で2分割した状態のもの、真の容積(Vx')を空気比較式比重計(ベックマン(株)社製)を用いて測定した

その後、水没法により、ポリアミド系樹脂発泡粒子の見かけの容積 $V a'$ (cm^3) を測定した。そして、後述の式に従って、連続気泡率 Z (%) を算出した。

$$Z (\%) = \{1 - (V x' - W' / \rho) / (V a' - W' / \rho)\} \times 100$$

式中、 ρ は、ポリアミド系樹脂発泡粒子の密度 (g / cm^3) である。

[0068] (発泡倍率)

前述 (独立気泡率) の見かけ容積 $V a$ を重量 W で除した値 $V a / W$ (cm^3 / g) をポリアミド系樹脂発泡粒子の発泡倍率とした。

[0069] (気泡壁の厚み)

ポリポリアミド系樹脂発泡粒子の中心を切断した面を走査型電子顕微鏡により撮影した。気泡壁の厚みは、SEM像から画像ソフトを使って算出した。画像ソフトには Image J 1.48v (フリーウェア Version 1.46 開発者 Wyne Rasband 2014年7月10日) を使用した。30個の独立気泡間の気泡壁について、各独立気泡の中心を結ぶ線上に存在する樹脂部分を気泡壁と定義し、気泡壁の厚みを算出し、30個の加算平均値をポリアミド系樹脂発泡粒子の平均気泡径の厚みとした。

[0070] (内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径)

ポリポリアミド樹脂予備発泡粒子の中心を切断した面を走査型電子顕微鏡により撮影した。平均気泡径は、SEM像から画像ソフトを使って算出した。画像ソフトには Image J 1.48v (フリーウェア Version 1.46 開発者 Wyne Rasband 2014年7月10日) を使用した。表層付近の平均気泡径は、最外表層に存在する30個の独立気泡面積 (S_1) を算出し、円形と仮定した場合の直径 $d = 2 (S_1 / 3.14) ^{1/2}$ をそれぞれの独立気泡について求め、30個の加算平均値を表層付近の平均気泡径 (D_1) とした。内部の平均気泡径は、表皮から3層以内に存在する気泡より内側に存在する30個の独立気泡面積 (S_2) を算出し、円形と仮定した場合の直径 $d = 2 (S_2 / 3.14) ^{1/2}$ をそれぞれの独立気泡について求め、30個の加算平均値を内部の平均気泡径 (D_2) とし

た。D1/D2を内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径として算出した。

[0071] (最小の気泡径/最大の気泡径)

(内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径)で算出した30個の内部の気泡径のうち、最小の気泡径と最大の気泡径を用い、最小の気泡径/最大の気泡径を算出した。

[0072] (比容)

ポリアミド系樹脂発泡成形体を直方体に切り出したのち、質量W(g)を測定した。体積V(cc)を算出し、V/W(cc/g)を比容とした。

[0073] (10%圧縮強さ)

ポリアミド系樹脂発泡成形体から、長さ20mm、幅20mmの試験片を切り出し、試験片を得た。得た試験片を、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、7日間放置後、24時間間隔で行う2回の秤量値の差が0.1%以下になるまで養生した。養生後の試験片をJIS K 7220に準拠して10%圧縮強さを求めた。

[0074] (実施例1)

ポリアミド系樹脂としてナイロン666(ナイロン66/6)(商品名: Novamid 2430A、(株)DSM製)を、熱安定剤としてヨウ化銅とヨウ化カリウムを、核剤としてタルクを、ポリアミド系樹脂とタルクは表1に示す割合で、ヨウ化銅は0.03質量部、ヨウ化カリウムは0.29質量部で混合した。次いで、二軸押出機(TEX30)にて加熱条件下で吐出量8kg/hrで熔融混練し、その後8穴のダイからストランド状に押し出し、10℃の冷水槽で水冷した。水冷した混合物を下記ペレット径になる速度で引き取りながらカッティングを行い、ペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを作製した。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの平均ペレット長は1300μm、平均ペレット径は900μmであった。

[0075] 得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを50℃の水の中に1時間

浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、14質量%の水を含有させたペレット形状の吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0076] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを、10°Cの圧力釜に投入し、4 MPaの炭酸ガスを吹き込み12時間吸収させ、吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットに発泡剤としての炭酸ガスを1.6質量%含有させた。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、190°Cの空気を20秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0077] 得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を通水性の不織布の袋に入れ、50°Cに加温された恒温水槽に30分浸漬したのち、含水ポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。この含水ポリアミド系樹脂発泡粒子の吸水率は12%であった。

[0078] こうして得られた含水ポリアミド系樹脂発泡粒子を、オートクレーブ内に封入し、オートクレーブの圧力が0.95 MPaとなるまで、圧縮空気を1時間かけて導入し、その後圧力を0.95 MPa、温度を70°Cで24時間保持することで、ポリアミド系樹脂発泡粒子に加圧処理を施した。

[0079] 加圧処理を行ったポリアミド系樹脂発泡粒子を、型内成形金型のキャビティ（キャビティ寸法は、縦：300 mm、横：300 mm、高さ：20 mm）内に、キャビティ体積の70%に相当する予備発泡粒子を充填し、その後、型締めした。そして、この金型を型内発泡成形機に取り付けた。

[0080] その後、キャビティ内に119°Cの飽和水蒸気を30秒間供給して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって発泡成形体を成形した。

[0081] 金型のキャビティ内に冷却水を供給することによって、発泡成形体を冷却し、その後、型開きを行い、発泡成形体を取り出した。

[0082] 実施例1の評価結果を表1に示す。

[0083]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリアミド系樹脂 発泡粒子用ベレットの 組成	質量部							100	100	100
	PA6	100	100	100	100	100	100			
	PA6/66									
ポリアミド系樹脂 発泡粒子用ベレットの 評価	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	PA6									
	タルク	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.095	0.095	0.095
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の製造条件	吸水条件	50°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	15°C水で 12hr吸水	85°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	15°C水で 12hr吸水	85°C温水で 1hr吸水
	吸水率	14	14	14	14	14	12	10	14	7
	結晶化度 (吸水ポリアミド系 樹脂発泡粒子用ベレット)	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.25	0.13	0.2	0.19
	合流工程	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
	ガス温度	1.6	1.6	1.5	1.4	1.6	1.8	1.2	1.1	1.3
	発泡工程	発泡温度 190°C20s	発泡温度 170°C20s	発泡温度 190°C20s	発泡温度 170°C20s	発泡温度 180°C20s	発泡温度 180°C20s	発泡温度 180°C20s	発泡温度 230°C20s	発泡温度 230°C20s
	平均気泡径	143	55	148	80	70	148	65	61	148
	内部透過率 (X)	15	2	18	1	4	8	1	4.5	21
	独立気泡率 (Y)	88	95	78	97	90	92	95	91	83
	X/Y	0.17	0.02	0.23	0.01	0.04	0.09	0.01	0.05	0.25
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の評価	連続気泡率 (Z)	18	7	19	5	8	2	9	21	5
	Z/Y	0.20	0.07	0.24	0.05	0.09	0.11	0.02	0.10	0.25
	発泡倍率	6.5	1.9	8	1.5	5.1	4.9	5.2	4.8	3.8
	気泡壁の厚み	1	20	0.4	32	4	2	5	5	9
	内部の平均気泡径に対する 表層付近の平均気泡径	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
成型体の評価	最小の気泡径/最大の気泡径	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	北窓	5.1	2.3	7.3	1.8	5.1	3.8	5.3	5	3.9
	10%圧縮強度	2	14	0.7	19	4	4	5	4	3

[0084] (実施例 2)

実施例 1 と同様の方法で炭酸ガスを 1.6 質量%含有させた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、170℃の空気を 20 秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0085] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例 1 と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例 2 の評価結果を表 1 に示す。

[0086] (実施例 3)

実施例 1 と同様の方法で水を 1.4 質量%含有させた樹脂ペレット形状の吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。そして、5℃の圧力釜に投入し、4 MPa の炭酸ガスを吹き込み 12 時間吸収させ、吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットに発泡剤としての炭酸ガスを 1.5 質量%含有させた。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、190℃の空気を 20 秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0087] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例 1 と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例 3 の評価結果を表 1 に示す。

[0088] (実施例 4)

実施例 1 と同様の方法で水を 1.4 質量%含有させた樹脂ペレット形状の吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。そして、50℃の圧力釜に投入し、4 MPa の炭酸ガスを吹き込み 12 時間吸収させ、吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットに発泡剤としての炭酸ガスを 1.4 質量%含有させた。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、170℃の空気を 20 秒吹き込むことでポリアミ

ド系樹脂発泡粒子を得た。

[0089] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、予備発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例4の評価結果を表1に示す。

[0090] (実施例5)

実施例1と同様の方法で炭酸ガスを1.6質量%含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、180℃の空気を20秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0091] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、予備発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例5の評価結果を表1に示す。

[0092] (実施例6)

実施例1と同様の方法でペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを15℃の水の中に1時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、18質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0093] 得られた水を含ませた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例5と同様の方法で炭酸ガスを1.8質量%含有させ、予備発泡を行うことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0094] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例6の評価結果を表1に示す。

[0095] (実施例7)

実施例1と同様の方法でペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレ

ットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを85℃の水の中に1時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、12質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0096] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例5と同様の方法で炭酸ガスを1.2質量%含有させ、予備発泡を行うことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0097] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例7の評価結果を表1に示す。

[0098] (実施例8)

ナイロン666(ナイロン66/6)(商品名:Novamid 2430A、(株)DSM製)の代わりにナイロン6(商品名:UBEナイロン1030B、宇部興産(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを50℃の水の中に1時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、10質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0099] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例5と同様の方法で炭酸ガスを1.1質量%含有させ、そして、炭酸ガスを含めた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、230℃の空気を20秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0100] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例8の評価結果を表1に示す。

[0101] (実施例9)

得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを吸水する条件を、15℃

の水の中に12時間浸漬させるように変更し、結果、14質量%の水を含有させたペレット形状の吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た以外は実施例8と同様に成形体を得た。実施例9の評価結果を表1に示す。

[0102] (実施例10)

得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを吸水する条件を、85℃の水の中に1時間浸漬させるように変更し、結果、7質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た以外は実施例8と同様に成形体を得た。実施例10の評価結果を表1に示す。

[0103] (実施例11)

ナイロン666(ナイロン66/6)(商品名:Novamid 2430A、(株)DSM製)の代わりに、同ナイロン666を80質量部と、ナイロン61(商品名:レオナ7000、旭化成(株)製)20質量部を混合して用いた以外は実施例1と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを50℃の水の中に1時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、13質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0104] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例1と同様の方法で炭酸ガスを1.6質量%含有させ、そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、180℃の空気を20秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0105] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例11の評価結果を表2に示す。

[0106]

[表2]

				実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
													質量部
ポリアミド系樹脂 発泡粒子用ベレットの 組成	PA6						100	100	100	100			
	PA6/66	80	100	100							100	100	
	PA6I	20											
ポリアミド系樹脂 発泡粒子用ベレットの 評価	タルク	0.8	5	0.8	1		1	1	0.8	0.8	0.8	0.8	
	結晶化度	0.02	0.01	0.01	0.25		0.25	0.25	0.35	0.2	0.35	0.15	
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の製造条件	吸水条件	50°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	50°C温水で 1hr吸水	ベレタイズ時	ベレタイズ時	ベレタイズ時	ベレタイズ時	136°Cで吸水 と含浸同時	50°C温水で 1hr吸水	1hr吸水	—	
	吸水率	13	13	15	1.5	1.5	1.5	1.5	5	5.5	6.2	2	
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の製造条件	結晶化度 (吸水ポリアミド系 樹脂発泡粒子用ベレット)	0.18	0.14	0.09	0.31	0.31	0.31	0.31	0.39	0.32	0.40	—	
	含浸工程	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa12hr	化学発泡 (インベンタン)	化学発泡 (インベンタン)	化学発泡 (インベンタン)	化学発泡 (インベンタン)	吸水と同時	10°C 4MPa12hr	10°C 4MPa3hr	10°C 4MPa3hr	
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の評価	ガス温度	1.6	1.6	1.6	—	—	—	—	0.4	0.9	0.5	0.6	
	発泡工程	発泡温度 180°C20s	発泡温度 200°C10s	発泡温度 180°C20s	発泡温度 110°C60s	発泡温度 104°C60s	発泡温度 110°C60s	発泡温度 104°C60s	発泡温度 136°C	発泡温度 250°C20s	発泡温度 210°C	発泡温度 190°C20s	
ポリアミド系樹脂 発泡粒子の評価	平均気泡径	95	147	132	173	71	173	71	120	189	160	160	
	内部透過率 (X)	9	17	13	4	51	4	51	55	67	45	30	
	独立気泡率 (Y)	88	83	91	89	92	74	89	73	74	89	90	
	X/Y	0.10	0.17	0.14	0.04	0.55	0.75	0.91	0.75	0.91	0.51	0.33	
	連続気泡率 (Z)	10	19	15	5	44	56	65	56	65	40	33	
	Z/Y	0.11	0.23	0.16	0.06	0.48	0.77	0.88	0.77	0.88	0.45	0.37	
	発泡倍率	5	6.3	6.4	1.9	4.8	6.7	3.2	6.7	3.2	4.1	3.3	
	気泡壁の厚み	3.2	2	1.2	61	3	0.8	4	3	0.8	4	4	30
	内部の平均気泡径に対する 表層付近の平均気泡径	0.2	0.2	0.2	0.9	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	最小の気泡径/最大の気泡径 比率	0.7	0.05	0.7	0.08	0.1	0.2	0.08	0.1	0.2	0.07	0.07	0.2
成型体の評価		3	5.1	5	1.8	5	5	5	5	2.5	3.5	5	
	10%圧縮強さ	6	1.5	2	13	1	13	1	0.5	4	1	1.1	

[0107] (実施例 1 2)

タルクを 0.8 重量部添加する代わりに 5 重量部添加した以外は実施例 1 と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを 50℃の水の中に 1 時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、13 質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。実施例 1 と同様の方法で炭酸ガスを 1.6 質量%含有させた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、200℃の空気を 10 秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0108] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例 1 と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例 1 2 の評価結果を表 2 に示す。

[0109] (実施例 1 3)

ペレット形状の基材樹脂を作製する際に、冷水槽に氷を入れ急冷する以外は実施例 1 と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを 50℃の水の中に 1 時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、15 質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0110] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例 1 と同様の方法で炭酸ガスを 1.6 質量%含有させ、そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、180℃の空気を 20 秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0111] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例 1 と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。実施例 1 3 の評価結果を表 2 に示す。

[0112] (比較例1)

事前に80℃で4時間真空乾燥したナイロン6(商品名:UBEナイロン1030B、宇部興産(株)製)100部と、水1.5部と、イソペンタン1部と、核剤としてタルク1部を混合し、次いで、二軸押出機にて加熱+加圧条件下で熔融混練し、その後ストランド状に押し出し、冷水槽で水冷し、カッティングを行い、ペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを作製した。

[0113] 得られた水と発泡剤としてイソペンタンが含まれた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを、発泡装置に移し、110℃の蒸気を60秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0114] こうして得られた吸水したポリアミド系樹脂発泡粒子を、オートクレーブ内に封入し、オートクレーブの圧力が0.24MPaとなるまで、圧縮空気を1時間かけて導入し、その後圧力を0.95MPa、温度を70℃で24時間保持することで、ポリアミド系樹脂発泡粒子に加圧処理を施した。

[0115] 得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、型内成形金型のキャビティ(キャビティ寸法は、縦:300mm、横:300mm、高さ:20mm)内に、キャビティ体積の70%に相当するように充填し、その後、型締めした。そして、この金型を型内発泡成形機に取り付けた。

[0116] その後、キャビティ内に119℃の飽和水蒸気を30秒間供給して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。

[0117] 金型のキャビティ内に冷却水を供給することによって、発泡成形体を冷却し、その後、型開きを行い、発泡成形体を取り出した。比較例1の評価結果を表2に示す。

[0118] (比較例2)

[0119] 水と発泡剤としてイソペンタンとが含まれた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡する温度を104℃に変更した以外は比較例1と同様に成形体を得た。比較例2の評価結果を表2に示す。

[0120] (比較例3)

押出機に、表 1 に示す樹脂を供給し、溶融混練した。その溶融混練物は、押出機先端に取り付けた口金の細孔から断面円形状の単層ストランドとして押し出し、押し出されたストランドを水冷した後、ペレタイザーで質量が 1 個当たり約 2.0 mg となるように切断し、乾燥してポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0121] [ポリアミド系樹脂発泡粒子の製造]

得られたポリアミド系樹脂粒子 10 kg と、分散液として水 310 リットルとを、攪拌機を備えた 400 リットルのオートクレーブ内に仕込み、更に、ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレット 100 質量部に対して、分散剤としてカオリン 3.0 質量部と、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.08 質量部とを分散液に添加した。オートクレーブ内の内容物を攪拌しながら室温 (23℃) から昇温し、136℃に到達後、該オートクレーブ内に発泡剤として二酸化炭素を、オートクレーブ内の圧力が 4.0 MPa に示す含浸圧力となるまで圧入した。このとき、室温 (23℃) から 136℃に到達するまでの昇温時間は 30 分であった。次に、保持温度、圧力を 15 分間維持した。

[0122] その後、発泡剤が含浸された発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを分散液とともに大気圧 (0.1 MPa) 下に放出した。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を 60℃のオーブン内にて 24 時間養生し、その後徐冷することによりポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0123] [ポリアミド系樹脂発泡粒子成形体の製造]

次に、ポリアミド系樹脂発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を作製した。

まず、得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を縦 200 mm × 横 250 mm × 厚さ 50 mm の平板成形型に充填し、スチーム加熱による型内成形を行なって板状の発泡粒子成形体を得た。加熱方法は両面の型のドレン弁を開放した状態でスチームを 5 秒間供給して予備加熱 (排気工程) を行ったのち、移動側型よりスチームを供給し、次いで固定側型よりスチームを供給した後、成形加熱スチーム圧力 (成形圧力 = 成形蒸気圧) まで加熱した。

[0124] 加熱終了後、放圧し、成形体の発泡力による表面圧力が0.02MPa（ゲージ圧）に低下するまで水冷したのち、型を開放し成形体を型から取り出した。得られた成形体は80℃のオーブンにて12時間養生し、その後、室温まで徐冷した。このようにして、ポリアミド発泡粒子成形体を得た。比較例3の評価結果を表2に示す。

[0125]（比較例4）

実施例8と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを作製した。その後、得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを180℃で3時間エージング処理を行った。これによりポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの結晶化度は0.2に上昇した。

[0126] 得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを50℃の水の中に1時間浸漬させたのち、市販の洗濯機で脱水を行い、5.5質量%の水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを得た。

[0127] 得られた水を含有させた吸水ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを実施例1と同様の方法で炭酸ガスを0.9質量%含有させ、そして、炭酸ガスを含めた発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを発泡装置に移し、250℃の空気を20秒吹き込むことでポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。

[0128] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。比較例4の評価結果を表2に示す。

[0129]（比較例5）

比較例3と同様にペレット形状のポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを作製した。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレット3kgを水6リットルに完全に浸漬させて1時間放置した。

[0130] 次に、水中から取り出した当該ペレットをオートクレーブに仕込み、該オートクレーブ内に発泡剤として二酸化炭素を、オートクレーブ内の圧力が4MPaとなるまで圧入した。次に、3時間の間、10℃、4MPaを維持し

た。

[0131] その後、発泡剤が含浸された発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットをオートクレーブから取り出し、210℃に加熱したオイル媒体で満たさせた発泡容器に移し、発泡剤含浸ポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを浸漬することにより発泡させた。得られたポリアミド系樹脂発泡粒子の表面をノルマルヘキサンで洗浄してオイルを取り除いた後、ポリアミド系樹脂発泡粒子を60℃のオープン内にて24時間養生し、その後、徐冷することによりポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理とを施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。比較例5の評価結果を表2に示す。

[0132] (比較例6)

得られたポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットの平均粒径が1.4mmであること以外は実施例1と同様の方法でポリアミド系樹脂発泡粒子用ペレットを作製した。その後、水を含有させる処理を行わない以外は実施例1と同様の方法でポリアミド系樹脂発泡粒子を得た。このとき、発泡前の吸水率は2%であった。

[0133] こうして得られたポリアミド系樹脂発泡粒子を、実施例1と同様の方法で吸水処理と加圧処理を施し、キャビティ内の温度を調節して、ポリアミド系樹脂発泡粒子を熱融着させることによって成形体を成形した。比較例6の評価結果を表2に示す。

符号の説明

[0134] d p 暗部
h l 穴
i f 独立気泡

請求の範囲

- [請求項1] 平均気泡径が5～150 μm であり、以下の(A)及び(B)の少なくとも一方を満たすポリアミド系樹脂発泡粒子。
(A) 内部連通率(X)と独立気泡率(Y)の比 X/Y が0.25以下
(B) 連続気泡率(Z)と独立気泡率(Y)の比 Z/Y が0.25以下
- [請求項2] 発泡倍率が2～6 cm^3/g である
請求項1に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。
- [請求項3] 気泡壁の厚みが0.5～30 μm である
請求項1又は2に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。
- [請求項4] 内部の平均気泡径に対する表層付近の平均気泡径の比が0.5以下である
請求項1又は2に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。
- [請求項5] 最小の気泡径/最大の気泡径が1/10以上1未満である
請求項1又は2に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子。
- [請求項6] ポリアミド系樹脂の結晶化度が0.1以下である
請求項1又は2に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子を作製するためのポリアミド系樹脂組成物。
- [請求項7] 吸水率6質量%以上でポリアミド系樹脂組成物に吸水させる吸水工程と、
前記吸水工程において吸水させたポリアミド系樹脂組成物に、発泡ガスを含浸させて発泡させる含浸・発泡工程と、を備える
ポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記吸水工程における、前記ポリアミド系樹脂組成物への吸水温度は、0～100 $^{\circ}\text{C}$ である
請求項7に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。
- [請求項9] 前記吸水工程による吸水後の吸水ポリアミド系樹脂組成物の結晶化

度が0.3以下である

請求項7又は8に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。

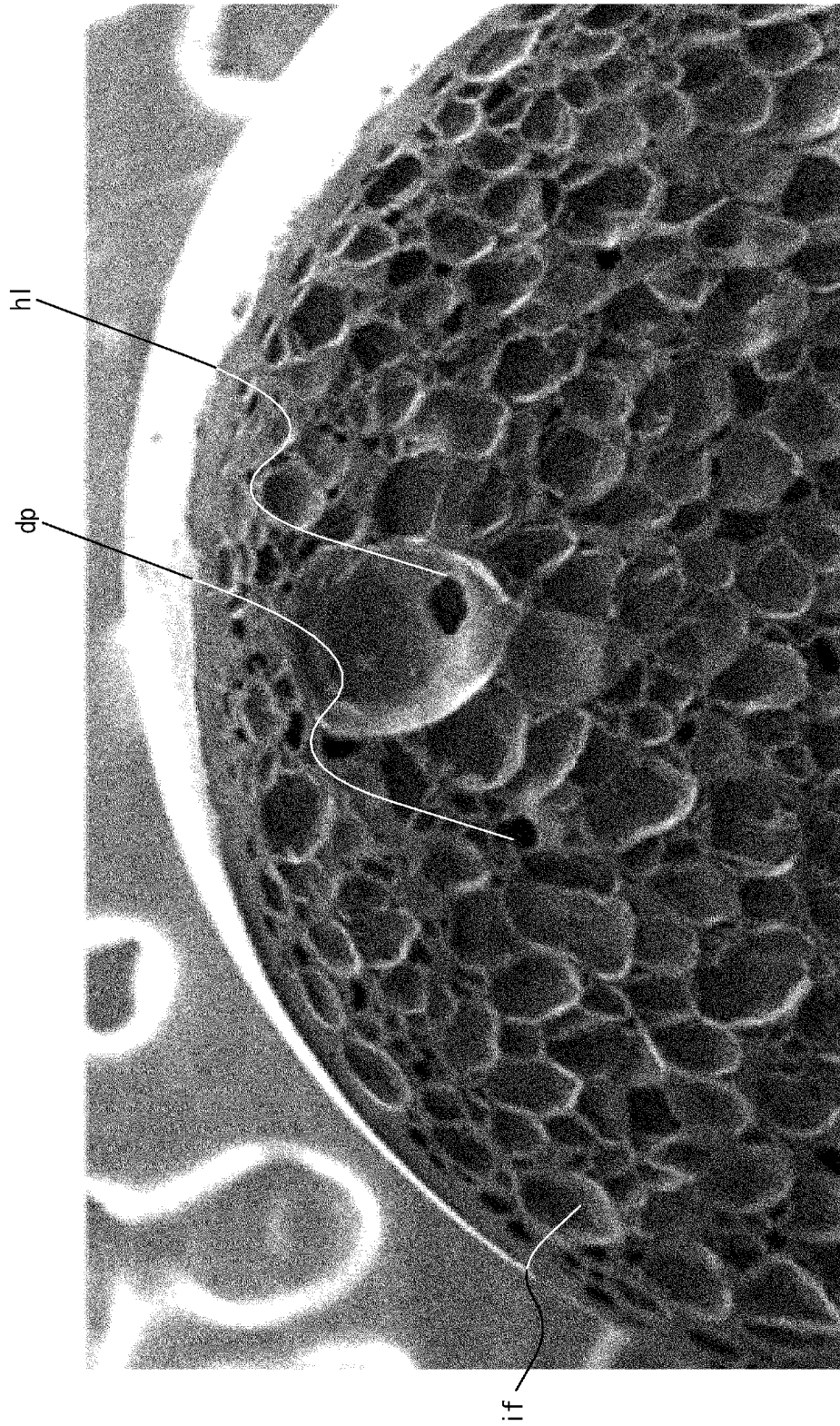
[請求項10]

前記吸水工程による吸水前のポリアミド系樹脂組成物の結晶化度が

0.1以下である

請求項7又は8に記載のポリアミド系樹脂発泡粒子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08J 9/22(2006.01)j FI: C08J9/22 CFG		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J9/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/052387 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 07 April 2016 (2016-04-07) claims, examples, fig. 1-9	1-5, 7-8
X	WO 2021/125264 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, examples 1-14	1-5, 7-8
X	JP 61-268737 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 28 November 1986 (1986-11-28) claims, examples 1-8 (particularly example 2)	1-5, 7-8
A	WO 2016/052647 A1 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 07 April 2016 (2016-04-07) claims, example 8	1-10
A	JP 2018-53080 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) claims, examples 1-5	1-10
A	JP 8-311230 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 26 November 1996 (1996-11-26) claims, examples 1-7	1-10
A	JP 58-201826 A (TEIJIN LIMITED) 24 November 1983 (1983-11-24) claims, examples 1-5	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 December 2022		Date of mailing of the international search report 13 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036322

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-179645 A (GUNZE LIMITED) 18 July 1995 (1995-07-18) claims, examples 1-3	1-10
A	JP 2011-105879 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 02 June 2011 (2011-06-02) claims, example 1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/036322

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/052387	A1	07 April 2016	US 2017/0283555 A1 claims, examples, fig. 1-9	
				EP 3202835 A1	
				KR 10-2017-0036090 A	
				CN 106687511 A	
				TW 201619256 A	
WO	2021/125264	A1	24 June 2021	(Family: none)	
JP	61-268737	A	28 November 1986	(Family: none)	
WO	2016/052647	A1	07 April 2016	US 2017/0157814 A1 claims, example 8	
				EP 3202829 A1	
				KR 10-2017-0032458 A	
				CN 106604955 A	
				TW 201617215 A	
JP	2018-53080	A	05 April 2018	(Family: none)	
JP	8-311230	A	26 November 1996	(Family: none)	
JP	58-201826	A	24 November 1983	US 4444911 A claims, examples 1-12	
				EP 98938 A2	
JP	7-179645	A	18 July 1995	(Family: none)	
JP	2011-105879	A	02 June 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/22(2006.01)i FI: C08J9/22 CFG		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J9/22		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/052387 A1（積水化成品工業株式会社）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 請求の範囲、実施例、図1 - 9	1-5, 7-8
X	WO 2021/125264 A1（旭化成株式会社）24.06.2021（2021 - 06 - 24） 請求の範囲、実施例1 - 14	1-5, 7-8
X	JP 61-268737 A（旭化成工業株式会社）28.11.1986（1986 - 11 - 28） 特許請求の範囲、実施例1 - 8（特に実施例2）	1-5, 7-8
A	WO 2016/052647 A1（積水化成品工業株式会社）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 請求の範囲、実施例8	1-10
A	JP 2018-53080 A（積水化成品工業株式会社）05.04.2018（2018 - 04 - 05） 特許請求の範囲、実施例1 - 5	1-10
A	JP 8-311230 A（旭化成工業株式会社）26.11.1996（1996 - 11 - 26） 特許請求の範囲、実施例1 - 7	1-10
A	JP 58-201826 A（帝人株式会社）24.11.1983（1983 - 11 - 24） 特許請求の範囲、実施例1 - 5	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.12.2022	国際調査報告の発送日 13.12.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 増永 淳司 4F 4511 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-179645 A (グンゼ株式会社) 18.07.1995 (1995 - 07 - 18) 特許請求の範囲、実施例 1 - 3	1-10
A	JP 2011-105879 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 02.06.2011 (2011 - 06 - 02) 特許請求の範囲、実施例 1	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/036322

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2016/052387	A1	07.04.2016	US 2017/0283555	A1	
				Claims, Examples, Figs.1-9		
				EP 3202835	A1	
				KR 10-2017-0036090	A	
				CN 106687511	A	
				TW 201619256	A	
WO	2021/125264	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)		
JP	61-268737	A	28.11.1986	(ファミリーなし)		
WO	2016/052647	A1	07.04.2016	US 2017/0157814	A1	
				Claims, Example 8		
				EP 3202829	A1	
				KR 10-2017-0032458	A	
				CN 106604955	A	
				TW 201617215	A	
JP	2018-53080	A	05.04.2018	(ファミリーなし)		
JP	8-311230	A	26.11.1996	(ファミリーなし)		
JP	58-201826	A	24.11.1983	US 4444911	A	
				Claims, Examples 1-12		
				EP 98938	A2	
JP	7-179645	A	18.07.1995	(ファミリーなし)		
JP	2011-105879	A	02.06.2011	(ファミリーなし)		