



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108047686 A

(43)申请公布日 2018.05.18

(21)申请号 201810021542.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.08.30

C08L 69/00(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 64/30(2006.01)

2011-189681 2011.08.31 JP

C08G 64/16(2006.01)

2011-235371 2011.10.26 JP

C08J 9/12(2006.01)

2011-236746 2011.10.28 JP

(62)分案原申请数据

201280041682.X 2012.08.30

(71)申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 高岛彻 山冈克史 石川健

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王利波

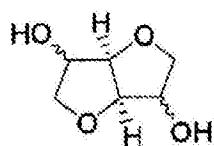
权利要求书2页 说明书31页

(54)发明名称

发泡成型体

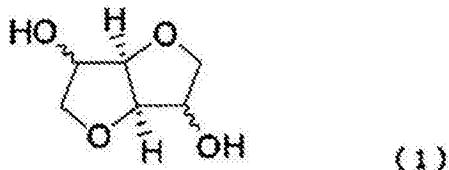
(57)摘要

本发明提供一种容易制造、质量轻且机械特性等优异的成型体，该成型体是使含有异山梨醇为原料的聚碳酸酯共聚物发泡而得到的。本发明涉及的发泡成型体包含聚碳酸酯共聚物，且其玻璃化转变温度(T_g)小于145℃，所述聚碳酸酯共聚物具有来自下述式(1)表示的二羟基化合物的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元。



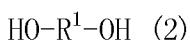
(1)

1. 一种发泡成型体，其包含聚碳酸酯共聚物，且玻璃化转变温度Tg小于145℃，所述聚碳酸酯共聚物具有来自下述式(1)表示的二羟基化合物的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元，



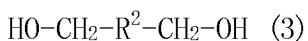
其中，来自其它二羟基化合物的结构单元是选自下述结构单元中的至少一种结构单元：

来自下述式(2)表示的二羟基化合物的结构单元，



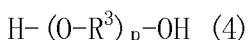
式(2)中，R¹表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基；

来自下述式(3)表示的二羟基化合物的结构单元，



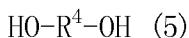
式(3)中，R²表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基；

来自下述式(4)表示的二羟基化合物的结构单元，



式(4)中，R³表示碳原子数2~10的取代或未取代的亚烷基，p为2~50的整数；以及

来自下述式(5)表示的二羟基化合物的结构单元，



式(5)中，R⁴表示碳原子数2~20的取代或未取代的亚烷基、或者取代或未取代的具有缩醛环的基团。

2. 根据权利要求1所述的发泡成型体，其中，所述聚碳酸酯共聚物的艾佐德冲击强度为30J/m²以上。

3. 根据权利要求1所述的发泡成型体，其中，相对于聚碳酸酯共聚物中所含的全部来自二羟基化合物的结构单元，来自式(1)表示的二羟基化合物的结构单元的比例为30摩尔%以上且99摩尔%以下。

4. 根据权利要求2所述的发泡成型体，其中，相对于聚碳酸酯共聚物中所含的全部来自二羟基化合物的结构单元，来自式(1)表示的二羟基化合物的结构单元的比例为30摩尔%以上且99摩尔%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的发泡成型体，其中，所述树脂组合物满足下述性状(1)，

(1) 在200℃下的二氧化碳相对于树脂组合物的亨利常数为 $2.5 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa的树脂组合物。

6. 根据权利要求1所述的发泡成型体，其中，发泡剂为无机气体。

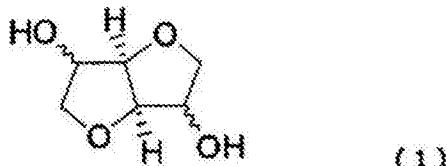
7. 根据权利要求6所述的发泡成型体，其中，无机气体为氮气或二氧化碳气体。

8. 根据权利要求1、6~7中任一项所述的发泡成型体，其中，模腔扩张后的模腔容积相对于树脂组合物填充完成时的模腔容积为超过1.1倍且20倍以下的范围。

9. 一种发泡成型体的制造方法，该方法包括：

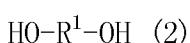
相对于聚碳酸酯共聚物100质量份,使用0.1质量份以上且20质量份以下的发泡剂,通过伴有模腔扩张的注射发泡进行发泡成型,从而形成发泡成型体,

所述发泡成型体包含聚碳酸酯共聚物,且玻璃化转变温度T_g小于145℃,所述聚碳酸酯共聚物具有来自下述式(1)表示的二羟基化合物的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元,



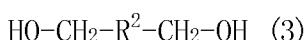
其中,来自其它二羟基化合物的结构单元是选自下述结构单元中的至少一种结构单元:

来自下述式(2)表示的二羟基化合物的结构单元,



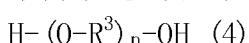
式(2)中,R¹表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基;

来自下述式(3)表示的二羟基化合物的结构单元,



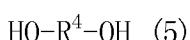
式(3)中,R²表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基;

来自下述式(4)表示的二羟基化合物的结构单元,



式(4)中,R³表示碳原子数2~10的取代或未取代的亚烷基,p为2~50的整数;以及

来自下述式(5)表示的二羟基化合物的结构单元,



式(5)中,R⁴表示碳原子数2~20的取代或未取代的亚烷基、或者取代或未取代的具有缩醛环的基团。

10. 根据权利要求9所述的发泡成型体的制造方法,其中,相对于聚碳酸酯共聚物中所含的全部来自二羟基化合物的结构单元,来自式(1)表示的二羟基化合物的结构单元的比例为30摩尔%以上且99摩尔%以下。

11. 根据权利要求9或10所述的发泡成型体的制造方法,其中,所述树脂组合物满足下述性状(1),

(1) 在200℃下的二氧化碳相对于树脂组合物的亨利常数为 $2.5 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa的树脂组合物。

12. 根据权利要求9所述的发泡成型体的制造方法,其中,发泡剂为无机气体。

13. 根据权利要求12所述的发泡成型体的制造方法,其中,无机气体为氮气或二氧化碳气体。

14. 根据权利要求9、12~13中任一项所述的发泡成型体的制造方法,其中,模腔扩张后的模腔容积相对于树脂组合物填充完成时的模腔容积为超过1.1倍且20倍以下的范围。

发泡成型体

[0001] 本申请是申请日为2012年8月30日、申请号为201280041682.X、发明名称为“发泡成型体”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及使聚碳酸酯共聚物发泡而形成的成型体。

背景技术

[0003] 聚碳酸酯树脂通常使用由石油资源衍生的原料来制造。但近年来，面临着石油资源枯竭的危险，要求提供使用由植物等生物质资源获得的原料而得到的聚碳酸酯树脂。另外，由于二氧化碳排放量的增加、蓄积而导致的地球变暖会带来气候变化等，也要求开发即使在使用后进行废弃处理也可保持碳中性的、以来自植物的单体为原料的聚碳酸酯树脂。

[0004] 由于以上情况，提出了例如使用作为来自植物的单体的异山梨醇，并通过与碳酸二苯酯的酯交换反应来得到聚碳酸酯树脂(例如，参照专利文献1)。另外，由于含有异山梨醇为原料的聚碳酸酯树脂的机械特性优异、且具有耐热性，因此提出了将其用于汽车部件等工业材料用途(例如，参照专利文献2)。

[0005] 另一方面，使聚合物发泡而得到的成型体(发泡成型体)是质量轻、隔热性及冲击吸收性优异的结构体，可有效利用其特性而制成各种材料使用。其中，在专利文献3中公开了在特定条件下将以异山梨醇为原料的聚碳酸酯树脂(异山梨醇均聚物)进行发泡成型而得到的发泡成型品。另外，专利文献4中公开了使用溶解二氧化碳的聚碳酸酯树脂的比较例。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：英国专利第1,079,686号说明书

[0009] 专利文献2：日本特开2009-74031号公报

[0010] 专利文献3：日本特开2009-964号公报

[0011] 专利文献4：日本特开2002-192549号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 对于含有异山梨醇为原料的聚碳酸酯树脂的发泡成型体，基本上未进行研究开发，就本发明人等所知，仅在专利文献3中提出了其均聚物的发泡成型体。但是，专利文献3中的异山梨醇均聚物的发泡性能未必良好。另外，在专利文献4中虽然公开了使用溶解二氧化碳的聚碳酸酯树脂的实例，但该实例是比较例，由此可知，以往的聚碳酸酯树脂的发泡性能未必良好。

[0014] 如果能够提供含有异山梨醇为原料的聚碳酸酯树脂的发泡成型体，则其用途能够扩大，要求容易制造、且具有良好特性的发泡成型体。

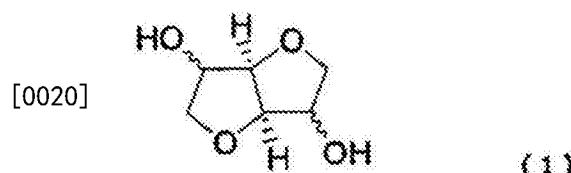
[0015] 本发明的目的在于，提供一种容易制造、质量轻且机械特性等优异的成型体，该成型体是使含有异山梨醇为原料的聚碳酸酯共聚物发泡而得到的。解决问题的方法

[0016] 为了解决上述课题，本发明人等反复进行了深入研究的结果发现，具有来自异山梨醇的结构单元和来自其它二羟基化合物、例如环己烷二甲醇类、三环癸烷二甲醇类或己二醇类的结构单元，且玻璃化转变温度在某一特定范围的聚碳酸酯共聚物具有优异的发泡性能，能够形成质量轻且强度高的成型体。本发明就是基于上述发现而完成的。

[0017] 即，本发明的主旨如以下所述。

[0018] [1]一种发泡成型体，其包含聚碳酸酯共聚物，且玻璃化转变温度(T_g)小于145℃，所述聚碳酸酯共聚物具有来自下述式(1)表示的二羟基化合物的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元。

[0019] [化学式1]



[0021] [2]上述[1]所述的发泡成型体，其中，来自其它二羟基化合物的结构单元是选自下述结构单元中的至少一种结构单元：

[0022] 来自下述式(2)表示的二羟基化合物的结构单元，

[0023] $\text{HO}-\text{R}^1-\text{OH}$ (2)

[0024] (式(2)中， R^1 表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基)；

[0025] 来自下述式(3)表示的二羟基化合物的结构单元，

[0026] $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{R}^2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (3)

[0027] (式(3)中， R^2 表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基)；

[0028] 来自下述式(4)表示的二羟基化合物的结构单元，

[0029] $\text{H}-\left(\text{O}-\text{R}^3\right)_p-\text{OH}$ (4)

[0030] (式(4)中， R^3 表示碳原子数2~10的取代或未取代的亚烷基， p 为2~50的整数)；以及

[0031] 来自下述式(5)表示的二羟基化合物的结构单元，

[0032] $\text{HO}-\text{R}^4-\text{OH}$ (5)

[0033] (式(5)中， R^4 表示碳原子数2~20的取代或未取代的亚烷基、或者取代或未取代的具有缩醛环的基团)。

[0034] [3]上述[1]或[2]所述的发泡成型体，其中，来自其它二羟基化合物的结构单元是选自环己烷二甲醇类、三环癸烷二甲醇类及己二醇类中的至少一种结构单元。

[0035] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的发泡成型体，其中，相对于聚碳酸酯共聚物中所含的全部来自二羟基化合物的结构单元，来自式(1)表示的二羟基化合物的结构单元的比例为30摩尔%以上且99摩尔%以下。

[0036] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的发泡成型体，其是将满足下述性状(1)的树脂组合物进行发泡成型而得到的，

[0037] (1)在200℃下的二氧化碳相对于树脂组合物的亨利常数为 $2.5 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-}$

³g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa的树脂组合物。

[0038] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的发泡成型体,其发泡倍率为1.1倍以上且100倍以下的范围。

[0039] [7]上述[5]或[6]所述的发泡成型体,其是使用发泡剂,通过伴有模腔(Cavity)扩张的注射发泡使所述树脂组合物发泡成型而得到的。

[0040] [8]上述[7]所述的发泡成型体,其中,发泡剂为无机气体。

[0041] [9]上述[8]所述的发泡成型体,其中,无机气体是氮气或二氧化碳气体。

[0042] [10]上述[7]~[9]中任一项所述的发泡成型体,其中,模腔扩张后的模腔容积相对于树脂组合物填充完成时的模腔容积为超过1.1倍且20倍以下的范围。发明的效果

[0043] 按照本发明,可以得到发泡倍率高、抗冲击性良好,即,特别是质量轻、强度优异、拉伸弹性模量优异的发泡成型体。

具体实施方式

[0044] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下说明的实施方式,可以在其主旨的范围内进行各种变形来实施。

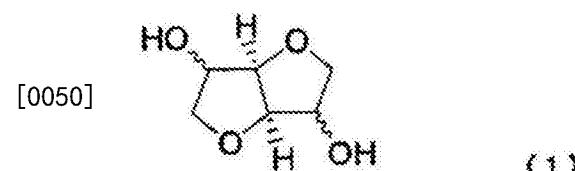
[0045] 另外,在本说明书中,“质量份”与“重量份”同义。

[0046] 首先,对本发明中使用的聚碳酸酯共聚物进行说明,接着,对树脂组合物、发泡成型方法、发泡成型体(以下,也记载为“成型体”)的用途等进行说明。

[0047] [1]聚碳酸酯共聚物

[0048] 本发明中的聚碳酸酯共聚物是具有来自下述式(1)所示的二羟基化合物的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元、且具有特定的玻璃化转变温度的共聚物,其可以通过使用以下的二羟基化合物为原料来制造。

[0049] [化学式2]



[0051] <式(1)所示的二羟基化合物>

[0052] 作为上述式(1)所示的二羟基化合物(以下,有时将其简称为“式(1)的化合物”),例如可以举出存在立体异构体关系的异山梨醇、异二缩甘露醇、异艾杜糖醇。这些化合物分别由D-葡萄糖、D-甘露糖、L-艾杜糖获得。例如,在异山梨醇的情况下,可以在对D-葡萄糖进行加氢后,通过使用酸催化剂进行脱水而获得。

[0053] 这些二羟基化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。这些二羟基化合物中,从获取及制造的容易程度、光学特性、成型性方面考虑,最优选由作为资源丰富存在、且可以容易获取的各种淀粉制造的山梨醇经脱水缩合而得到的异山梨醇。

[0054] <其它二羟基化合物>

[0055] 作为其它二羟基化合物,只要是能够通过通常使用的聚合方法与上述式(1)的化合物一起形成聚碳酸酯共聚物的二羟基化合物,则没有特别限制,优选例如选自下述式(2)~(5)所示的二羟基化合物中的至少任一种化合物。需要说明的是,在下述中,各种基团的

碳原子数在该基团具有取代基的情况下是指将该取代基的碳原子数也包括在内的总碳原子数。

[0056] $\text{HO}-\text{R}^1-\text{OH}$ (2)

[0057] (式(2)中, R^1 表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基。)

[0058] $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{R}^2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (3)

[0059] (式(3)中, R^2 表示碳原子数4~20的取代或未取代的环亚烷基。)

[0060] $\text{H}-\text{(O}-\text{R}^3\text{)}_p-\text{OH}$ (4)

[0061] (式(4)中, R^3 表示碳原子数2~10的取代或未取代的亚烷基, p 为2~50的整数。)

[0062] $\text{HO}-\text{R}^4-\text{OH}$ (5)

[0063] (式(5)中, R^4 表示碳原子数2~20的取代或未取代的亚烷基、或者取代或未取代的具有缩醛环的基团。)

[0064] 以下,对上述式(2)~(5)所示的二羟基化合物更具体地进行说明。

[0065] <式(2)所示的二羟基化合物>

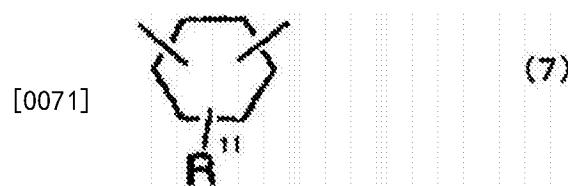
[0066] 式(2)所示的二羟基化合物(以下,有时将其简称为“式(2)的化合物”)是具有碳原子数4~20、优选碳原子数4~18的取代或未取代的环亚烷基作为 R^1 的脂环式二羟基化合物。其中, R^1 具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出碳原子数1~12的取代或未取代的烷基,该烷基具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基等。

[0067] 该二羟基化合物通过具有环结构,可以提高将所得到的聚碳酸酯共聚物成型时所得到的成型品的韧性。

[0068] 作为 R^1 的环亚烷基,只要是具有环结构的烃基,则没有特别限制,也可以是具有桥头碳原子的桥连结构。从二羟基化合物的制造容易且能够减少杂质的观点考虑,上述式(2)所示的二羟基化合物优选为包含5元环结构或6元环结构的化合物,即 R^1 为取代或未取代的环亚戊基或者取代或未取代的环亚己基的二羟基化合物。如果是这样的二羟基化合物,则可以通过含有5元环结构或6元环结构来提高所得到的聚碳酸酯共聚物的耐热性。该6元环结构可以通过共价键固定为椅式或船式。

[0069] 其中,上述式(2)的化合物优选为 R^1 以下述式(7)表示的各种异构体。其中,式(7)中的 R^{11} 表示氢原子、或碳原子数1~12的取代或未取代的烷基。 R^{11} 为具有取代基的碳原子数1~12的烷基的情况下,作为该取代基,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基等。

[0070] [化学式3]



[0072] 作为上述式(2)的化合物,更具体地,可以举出例如四甲基环丁二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、2-甲基-1,4-环己二醇、三环癸烷二醇类、五环十五烷二醇类等,但并不限于这些。

[0073] 根据所得到的聚碳酸酯共聚物的要求性能,上述式(2)的化合物可以单独使用一

种,也可以组合两种以上使用。

[0074] <式(3)所示的二羟基化合物>

[0075] 上述式(3)所示的二羟基化合物(以下,有时将其简称为“式(3)的化合物”)是具有碳原子数4~20、优选碳原子数3~18的取代或未取代的环亚烷基作为R²的脂环式二羟基化合物。其中,R²具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出碳原子数1~12的取代或未取代的烷基,该烷基具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、苯基、萘基等芳基等。

[0076] 该二羟基化合物通过具有环结构,可以提高将所得到的聚碳酸酯共聚物成型时所得到的成型品的韧性。

[0077] 作为R²的环亚烷基,只要是具有环结构的烃基,则没有特别限制,也可以是具有桥头碳原子的桥连结构。从二羟基化合物的制造容易且能够减少杂质的观点考虑,上述式(3)所示的二羟基化合物优选为包含5元环结构或6元环结构的化合物,即R²为取代或未取代的环亚戊基或者取代或未取代的环亚己基的二羟基化合物。如果是这样的二羟基化合物,则可以通过含有5元环结构或6元环结构来提高所得到的聚碳酸酯共聚物的耐热性。该6元环结构可以通过共价键固定为椅式或船式。上述式(3)的化合物优选为R²以上述式(7)表示的各种异构体。

[0078] 作为上述式(3)的化合物,更具体地,可以举出1,3-环戊烷二甲醇等环戊烷二甲醇类、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等环己烷二甲醇类、3,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、3,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、4,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷等三环癸烷二甲醇类,但并不限定于这些。

[0079] 根据所得到的聚碳酸酯共聚物的要求性能,上述式(3)的化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0080] 即,由于制造上的原因,上述二羟基化合物有时以异构体的混合物的形式获得,此时,可以直接以异构体混合物的形式使用。例如,可以使用3,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、3,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷、和4,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2·6}]癸烷的混合物。

[0081] 上述式(3)的化合物的具体例子中,特别优选环己烷二甲醇类,从获取的容易性、操作的容易性这样的观点考虑,优选1,4-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇。

[0082] <式(4)所示的二羟基化合物>

[0083] 上述式(4)所示的二羟基化合物(以下,有时将其简称为“式(4)的化合物”)是具有碳原子数2~10、优选碳原子数2~5的取代或未取代的亚烷基作为R³的化合物。p为2~50、优选为2~30、更优选为2~15的整数。

[0084] 作为上述式(4)的化合物,具体可以举出:二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(分子量150~4000)等,但并不限定于这些。作为上述式(4)的化合物,优选分子量300~2000的聚乙二醇,其中特别优选分子量600~1500的聚乙二醇。

[0085] 根据所得到的聚碳酸酯共聚物的要求性能,上述式(4)的化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

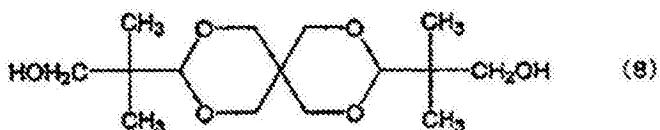
[0086] <式(5)所示的二羟基化合物>

[0087] 上述式(5)所示的二羟基化合物(以下,有时将其简称为“式(5)的化合物”)是具有碳原子数2~20、优选碳原子数2~10的取代或未取代的亚烷基、或取代或未取代的具有缩醛环的基团作为R⁴的二羟基化合物。R⁴的亚烷基具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出碳原子数1~5的烷基。另外,R⁴的具有缩醛环的基团具有取代基的情况下,作为该取代基,可以举出碳原子数1~3的烷基。

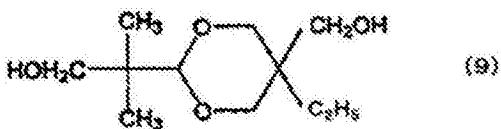
[0088] 上述式(5)的化合物中,作为R⁴为碳原子数2~20的取代或未取代的亚烷基的二羟基化合物,可以举出例如:1,3-丙二醇、1,2-丙二醇等丙二醇类、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等丁二醇类、1,5-戊二醇等戊二醇类、1,6-己二醇等己二醇类等,但并不限定于这些。上述当中,优选己二醇类。

[0089] 另一方面,作为R⁴为取代或未取代的具有缩醛环的基团的二羟基化合物,没有特别限定,其中,优选下述式(8)、式(9)所示的具有螺环结构的二羟基化合物,特别优选下述式(8)所示的具有多个环结构的二羟基化合物。

[0090] [化学式4]



[0091]



[0092] 这些二羟基化合物中,从获取的容易性、操作的容易性、聚合时的反应性高、所得到的聚碳酸酯共聚物的色相的观点考虑,优选1,3-丙二醇、1,6-己二醇。另外,从耐热性的观点考虑,优选具有包含缩醛环的基团的二羟基化合物类,特别优选上述式(8)所表示的具有多个环结构的二羟基化合物。

[0093] 根据所得到的聚碳酸酯共聚物的要求性能,上述式(5)所示的化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0094] <式(1)~(5)所示的化合物以外的二羟基化合物>

[0095] 对于本发明的聚碳酸酯共聚物而言,除了来自上述式(1)~(5)的化合物的结构单元以外,还可以含有来自上述式(1)~(5)的化合物以外的二羟基化合物的结构单元。

[0096] 作为式(1)~(5)的化合物以外的二羟基化合物,可以举出例如双酚类等。

[0097] 作为双酚类,可以举出例如:2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(=双酚A)、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二乙基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-(3,5-二苯基)苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、2,4'-二羟基二苯基甲烷、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-5-硝基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基)砜、2,4'-二羟基二苯基砜、双(4-羟基苯基)硫醚、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二氯二苯基醚、4,4'-二羟基-2,5-二乙氧基二苯基醚等。

[0098] 根据所得到的聚碳酸酯共聚物的要求性能,上述式(1)~(5)的化合物以外的二羟

基化合物可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0099] 作为本发明的聚碳酸酯共聚物中的来自其它二羟基化合物的结构单元,优选为选自环己烷二甲醇类、三环癸烷二甲醇类及己二醇类中的任意结构单元。

[0100] <来自二羟基化合物的结构单元的含有比例>

[0101] 来自式(1)所示的二羟基化合物的结构单元相对于来自构成聚碳酸酯共聚物的全部二羟基化合物的结构单元的比例没有特别限制,通常为30摩尔%以上、优选为40摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上,另外,通常为99摩尔%以下、优选为95摩尔%以下、更优选为90摩尔%以下。

[0102] 如果来自式(1)所示的二羟基化合物的结构单元相对于来自构成聚碳酸酯共聚物的全部二羟基化合物的结构单元的比例小于上述范围,则植物来源度下降,此外,玻璃化转变温度下降,可能不能获得需要的耐热性。另外,如果来自式(1)所示的二羟基化合物的结构单元相对于来自构成聚碳酸酯共聚物的全部二羟基化合物的结构单元的比例大于上述范围,则抗冲击性下降,此外,气体溶解度小,发泡成型时可能无法得到充分的轻量化效果。

[0103] <聚碳酸酯共聚物的物理化学性质>

[0104] 其中,本发明的聚碳酸酯共聚物的特征在于,其玻璃化转变温度小于145℃。

[0105] 对于玻璃化转变温度(T_g)而言,作为其上限,优选为140℃以下、更优选为135℃以下、特别优选为130℃以下,另外,作为其下限,通常为40℃以上、优选为50℃以上、更优选为60℃以上、进一步优选为70℃以上。

[0106] 如果玻璃化转变温度过高,则存在在进行发泡成型时需要较高温度的倾向,另外,气体对聚合物的溶解度小,在进行发泡成型时可能无法获得高的发泡倍率。此外,如果玻璃化转变温度过低,则发泡成型体的耐热性可能变差。

[0107] 玻璃化转变温度(T_g)以外的其它物理化学性质没有特别限制,但优选使具有以下性质的聚碳酸酯共聚物发泡来制成成型体。

[0108] 首先,聚碳酸酯共聚物的聚合度以比浓粘度表示优选为0.40dL/g以上、更优选为0.40dL/g以上,且通常为2.00dL/g以下、优选为1.60dL/g以下的聚合度,所述比浓粘度是使用苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷的质量比1:1的混合溶液作为溶剂,将聚碳酸酯浓度精密调整为1.00g/dL,在温度30.0℃±0.1℃下测定的。该比浓粘度极低的聚碳酸酯共聚物在进行发泡成型时的机械强度变弱,另外,如果比浓粘度过大,则存在进行成型时的流动性容易降低的倾向。

[0109] 另外,聚碳酸酯共聚物在进行差示扫描量热测定(DSC)时虽然得到单一的玻璃化转变温度,但可以通过在进行制造时调整式(1)所示的二羟基化合物和其它二羟基化合物的种类及配比来获得具有任意玻璃化转变温度的聚合物。

[0110] 另外,5%热减重温度优选为340℃以上、更优选为345℃以上。5%热减重温度越高,热稳定性越是变高,可耐受在更高温下的使用。另外,由于还可以提高制造温度,制造时的控制范围更宽,因此制造变得容易。5%热减重温度越低,热稳定性越是变低,难以在高温下使用。另外,制造时的控制容许范围变窄,变得难以制作。因此,5%热减重温度的上限没有特别限定,越高越好,其上限为共聚物的分解温度。

[0111] 另外,艾佐德冲击强度优选为30J/m²以上。艾佐德冲击强度越大,成型体的强度越是变高,越不易被破坏,因此对其上限没有特别限定。

[0112] 另外,本发明的聚碳酸酯共聚物优选在110℃下每单位面积的苯酚成分以外的气体产生量(以下,有时仅称为“气体产生量”)为5ng/cm²以下,另外,更优选来自式(1)所示的二羟基化合物以外的二羟基化合物的气体产生量为0.5ng/cm²以下。该气体产生量越少,则越能用于需要避免产生气体的影响的用途,例如保管半导体等电子部件的用途、建筑物的内部装饰材料用途、家电产品等的框体等。

[0113] 需要说明的是,聚碳酸酯共聚物的5%热减重温度、艾佐德冲击强度、气体产生量的测定方法具体如后述的实施例项中所示。

[0114] 在本发明的聚碳酸酯共聚物中,优选同时具有上述物性中的至少两种的聚碳酸酯共聚物,例如玻璃化转变温度(Tg)小于145℃、且艾佐德冲击强度为30J/m²以上的聚碳酸酯共聚物,此外,更优选同时具有其它物性的聚碳酸酯共聚物。如果玻璃化转变温度为145℃以上,则在进行发泡成型时存在需要较高温度的倾向,另外,气体溶解度小,发泡成型时可能难以获得高的发泡倍率。此外,如果艾佐德冲击强度小于30J/m²,则发泡成型体的强度可能降低。

[0115] 本发明的聚碳酸酯共聚物可以利用通常使用的聚合方法来制造,该聚合方法可以是使用了碳酰氯的溶液聚合法、与碳酸二酯碳酸反应的熔融聚合法等任意的方法。更具体来说,优选例如在聚合催化剂的存在下使上述式(1)所示的二羟基化合物、上述其它二羟基化合物(选自式(2)~(5)的化合物中的任意化合物)和根据需要使用的上述以外的二羟基化合物与碳酸二酯反应的熔融聚合法。

[0116] 该熔融聚合法本身是已知的方法,其详细情况记载于例如日本特开2008-24919号公报、日本特开2009-161746号公报、日本特开2009-161745号公报、国际公开第2011/06505号、日本特开2011-111614号公报等中。本发明的聚碳酸酯共聚物可以根据这些文献中记载的方法来制造。

[0117] [2]树脂组合物

[0118] <热塑性树脂>

[0119] 在本发明中,还优选在上述的聚碳酸酯树脂中配合给定量的热塑性树脂。

[0120] 聚碳酸酯树脂与热塑性树脂的配含量为聚碳酸酯树脂1质量份~99质量份、及热塑性树脂99质量份~1质量份的范围,优选为聚碳酸酯树脂10质量份~99质量份、及热塑性树脂90质量份~1质量份,更优选为聚碳酸酯树脂30质量份~99质量份、及热塑性树脂70质量份~1质量份,进一步优选为聚碳酸酯树脂50质量份~99质量份、及热塑性树脂50质量份~1质量份。如果热塑性树脂的配含量过多,则植物来源度可能降低,相反,如果热塑性树脂的配含量过少,则可能无法充分地进行聚碳酸酯树脂的改良。

[0121] 在此,作为热塑性树脂,可以举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯等芳香族聚酯类树脂;聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚环己烷二甲醇环己烷二羧酸酯等脂肪族聚酯类树脂等饱和聚酯类树脂;由双酚A、双酚Z等各种双酚类形成的芳香族聚碳酸酯类树脂;由3(4),8(9)-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷等脂环式二元醇形成的脂环式聚碳酸酯类树脂;由3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一碳烷等杂环二元醇形成的脂肪族聚碳酸酯类树脂等聚碳酸酯类树脂;6,66,46,12等脂肪族聚酰胺类树脂;6T,6I,9T等半芳香族聚酰胺类树脂等聚酰胺类树脂;聚苯乙烯树脂、高抗冲击聚苯乙烯类树脂、丙烯腈/苯乙

烯类树脂(AS)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯类树脂(ABS)、丙烯腈/乙烯丙烯(二烯)/苯乙烯树脂(AES)、结晶性间规聚苯乙烯树脂等苯乙烯类树脂;PMMA及MBS等丙烯酸类树脂;低密度、中密度及高密度聚乙烯、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物(EMA)、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(E/GMA)等共聚聚乙烯类树脂;聚丙烯类树脂、4-甲基戊烯-1树脂、环烯烃聚合物(COP)及环烯烃共聚物(COC)等烯烃类树脂;聚缩醛树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚苯砜树脂、聚醚醚酮树脂、液晶性聚酯树脂、热塑性聚氨酯树脂、聚氯乙烯树脂、氟树脂等热塑性树脂或它们的混合物。

[0122] 这些当中,优选由芳香族聚酯类树脂、饱和聚酯类树脂等构成的聚酯类树脂,以及由芳香族聚碳酸酯类树脂等构成且不具有来自上述式(1)所示的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂。此外,这些当中,作为聚酯类树脂,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯等芳香族聚酯类树脂,作为由芳香族聚碳酸酯类树脂等构成且不具有来自上述式(1)所示的二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯树脂,更优选由双酚A、双酚Z等各种双酚类构成的芳香族聚碳酸酯类树脂。

[0123] 这些热塑性树脂可以使用一种或混合两种以上使用,可以根据使用目的基于所需要的耐热性、耐药品性、成型性等特性适当选择使用。此外,也可以用马来酸酐等不饱和化合物进行接枝改性或末端修饰后使用。

[0124] <添加剂等>

[0125] 在本发明中,上述的聚碳酸酯共聚物可根据需要配合热稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、上蓝剂等各种添加剂、气泡调整剂、以及其它树脂等来制成树脂组合物,并与适合发泡成型方法的发泡剂一起供于发泡成型。

[0126] 具体地,在本发明中,为了防止成型时等产生分子量下降、色相恶化,可以在聚碳酸酯共聚时配合热稳定剂。

[0127] 作为热稳定剂,可以列举例如亚磷酸、磷酸、亚膦酸、膦酸、及它们的酯等。具体可以列举例如:亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸二癸基单苯基酯、亚磷酸二辛基单苯基酯、亚磷酸二异丙基单苯基酯、亚磷酸单丁基二苯基酯、亚磷酸单癸基二苯基酯、亚磷酸单辛基二苯基酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、双(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯基单邻联苯基酯、磷酸二丁酯、磷酸二辛酯、磷酸二异丙酯、4,4'-亚联苯基二次膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、苯膦酸二甲酯、苯膦酸二乙酯、苯膦酸二丙酯等。

[0128] 其中,优选亚磷酸三(壬基苯基)酯、磷酸三甲酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、及苯膦酸二甲酯。

[0129] 这些热稳定剂可单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0130] 热稳定剂可以在除了熔融聚合时添加的添加量以外,进一步通过追加来配合。即,

如果在配合适当量的亚磷酸化合物、磷酸化合物以获得聚碳酸酯之后进一步配合亚磷酸化合物，则能够避免聚合时的雾度上升、着色及耐热性的降低，能够进一步配合大量的热稳定剂，从而实现防止色相变差。

[0131] 相对于聚碳酸酯共聚物100质量份，上述热稳定剂的配合量优选为0.0001质量份以上、更优选为0.0005质量份以上、进一步优选为0.001质量份以上，并且优选为1质量份以下、更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.2质量份以下。

[0132] 另外，在本发明中，为了防止氧化，可以在聚碳酸酯共聚物中配合抗氧剂。

[0133] 作为抗氧剂，可列举例如：季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)、丙三醇-3-硬脂基硫代丙酸酯、三乙二醇双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、1,6-己二醇双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、N,N-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸酯-二乙基酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、4,4'-亚联苯基二次膦酸四(2,4-二叔丁基苯基)酯、3,9-双{1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一碳烷等。

[0134] 这些抗氧剂可单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

[0135] 相对于聚碳酸酯共聚物100质量份，上述抗氧剂的配合量优选为0.0001质量份以上、更优选为0.01质量份以上，并且优选为0.5质量份以下、更优选为0.3质量份以下。

[0136] 另外，在本发明中，为了进一步提高在挤出发泡成型时从冷却辊上进行辊脱离、或者在注塑发泡成型时从模具上脱离的脱模性等，可以在聚碳酸酯共聚物中配合脱模剂。

[0137] 作为脱模剂，可以举出例如：一元醇或多元醇的高级脂肪酸酯、高级脂肪酸、石蜡、蜜蜡、烯烃类蜡、含有羧基和/或羧酸酐基团的烯烃类蜡、硅油、有机聚硅氧烷等。

[0138] 作为高级脂肪酸酯，优选例如碳原子数1~20的一元醇或多元醇与碳原子数10~30的饱和脂肪酸形成的部分酯或全酯。

[0139] 作为一元醇或多元醇与饱和脂肪酸形成的部分酯或全酯，可以举出例如：硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸三甘油酯、硬脂酸单山梨糖醇酯、硬脂酸硬脂酯、山嵛酸单甘油酯、山嵛酸山嵛酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇四硬脂酸酯、季戊四醇四壬酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、硬脂酸硬脂酯、棕榈酸棕榈酯、硬脂酸丁酯、月桂酸甲酯、棕榈酸异丙酯、联苯菊酯(biphenyl biphenate)、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、硬脂酸2-乙基己酯等。

[0140] 其中，优选硬脂酸单甘油酯、硬脂酸三甘油酯、季戊四醇四硬脂酸酯、山嵛酸山嵛酯。

[0141] 作为高级脂肪酸，优选例如碳原子数10~30的饱和脂肪酸。作为该脂肪酸，可以举出肉豆蔻酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸等。

[0142] 这些脱模剂可单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

[0143] 相对于聚碳酸酯100质量份，脱模剂的配合量优选为0.01质量份以上、更优选为0.1质量份以上，并且优选为5质量份以下、更优选为1质量份以下。

[0144] 另外，在本发明中，为了防止由紫外线引起的变色，聚碳酸酯共聚物可以配合紫外线吸收剂、光稳定剂。

[0145] 作为紫外线吸收剂、光稳定剂,可以举出例如:2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(5-甲基-2-羟基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-双(α,α-二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-异丙苯基-6-苯并三唑苯基)、2,2'-对亚苯基双(1,3-苯并三唑-4-酮)等。

[0146] 上述紫外线吸收剂、光稳定剂可单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0147] 相对于聚碳酸酯共聚物100质量份,紫外线吸收剂、光稳定剂的配伍量优选为0.001质量份以上、更优选为0.01质量份以上,并且优选为2质量份以下、更优选为0.5质量份以下。

[0148] 另外,在本发明中,为了消除由聚合物、紫外线吸收剂等引起的黄色感,可以在聚碳酸酯树脂中配合上蓝剂。

[0149] 作为上蓝剂,只要是现有的能够用于聚碳酸酯树脂的上蓝剂即可,并无特殊限制,但优选蒽醌类染料。

[0150] 具体来说,可以举出例如:溶剂紫(Solvent Violet)13[CA.No.(颜色指数No)60725]、溶剂紫31(CA.No.68210)、溶剂紫33(CA.No.60725)、溶剂蓝(Solvent Blue)94(CA.No.61500)、溶剂紫36(CA.No.68210)、溶剂蓝97(Bayer公司制造的“Macrolex Violet RR”)、溶剂蓝45(CA.No.61110)等。

[0151] 上述上蓝剂可单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0152] 相对于聚碳酸酯共聚物100质量份,上蓝剂的配伍量通常为 0.1×10^{-5} 质量份以上、优选为 0.1×10^{-4} 质量份以上,并且通常为 2×10^{-1} 质量份以下、更优选为 0.5×10^{-1} 质量份以下。

[0153] 另外,在本发明中,为了使聚碳酸酯共聚物顺利的发泡,可以配合气泡调整剂。

[0154] 作为气泡调整剂,可以举出例如:滑石、二氧化硅、氧化铝、云母、碳酸钙、硅灰石、蒙脱石、高岭土等的板状、粉末状或纤维状的无机化合物。上述无机化合物可以用例如硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、具有Si-H键的硅类化合物、有机硅氧烷化合物等进行表面处理。除上述以外,还优选多元羧酸的酸式盐、多元羧酸与碳酸钠或碳酸氢钠的混合物等作为气泡调整剂。

[0155] 上述气泡调整剂可单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0156] 相对于聚碳酸酯共聚物100质量份,气泡调整剂的配伍量优选为0.1质量份以上、更优选为0.3质量份以上,并且优选为50质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0157] 本发明中的聚碳酸酯共聚物与各种添加剂及其它树脂等的配合可以通过其本身已知的通常使用的方法来进行。可以举出例如:利用转鼓混合机、V型混合器、超级混合机、诺塔混合机、班伯里混合机、混炼辊、挤出机等进行混合的方法,或在将上述各成分溶解于例如二氯甲烷等共通的良溶剂中的状态下进行混合的溶液共混方法等。

[0158] <树脂组合物的亨利常数>

[0159] 本发明的成型体优选将树脂组合物进行发泡成型而得到,所述树脂组合物在200℃下的二氧化碳相对于树脂组合物的亨利常数为 $2.5 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ g(二氧化碳)/g(树脂组合物)•MPa。

[0160] 按照亨利法则,在一定温度下,二氧化碳(气体)在上述树脂组合物中的溶解度与该环境下的压力成比例。该法则可由以下的式子表示。

[0161] $C = kP$ (C : 气体的溶解度、 P : 压力)

[0162] 在此,上述式子中的比例常数k为亨利常数。可以说,如果亨利常数的值较小,则二氧化碳在上述树脂组合物中的溶解度也较小,如果该值较大,则二氧化碳在上述树脂组合物中的溶解度也较大。

[0163] 需要说明的是,亨利常数的测定方法具体来说如后述的实施例项中所示。

[0164] 本发明中使用的上述树脂组合物在200℃下的二氧化碳相对于上述树脂组合物的亨利常数 [$\text{g(二氧化碳)}/\text{g(树脂组合物)} \cdot \text{MPa}$] 通常优选为 2.5×10^{-3} 以上、更优选为 2.6×10^{-3} 以上、最优选为 2.7×10^{-3} 以上,并且通常优选为 4.0×10^{-3} 以下、更优选为 3.9×10^{-3} 以下、进一步优选为 3.8×10^{-3} 以下、特别优选为 3.7×10^{-3} 以下、最优选为 3.6×10^{-3} 以下。

[0165] 通过将具有上述范围的亨利常数的上述树脂组合物供于发泡成型,可以得到发泡倍率高、抗冲击性良好,也就是质量特别轻且强度优异的成型体。

[0166] 如前面所叙述,具有上述范围的亨利常数的树脂组合物可以根据需要通过适当控制异山梨醇的共聚成分的种类和含有比率等来获得。

[0167] [3]发泡成型方法、成型体的用途等

[0168] 在本发明中,上述的树脂组合物可以与适合于发泡成型方法的发泡剂一起进行发泡成型来获得本发明的成型体。

[0169] 在本发明中,作为发泡剂,没有特别限制,可以使用挥发性的发泡剂、无机类的发泡剂、分解型发泡剂等任意的发泡剂。

[0170] 作为挥发性的发泡剂,可以举出例如:正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷等低级脂肪族烃化合物;环丁烷、环戊烷等脂环式烃化合物;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃化合物;甲醇、乙醇等低级脂肪族一元醇化合物;丙酮、甲乙酮等低级脂肪族酮化合物;氯甲烷、氯乙烷、1-氯-1,1-二氟乙烷等低沸点卤代烃化合物等。

[0171] 作为无机类的发泡剂,可以举出例如:处于气体状、超临界状态、亚临界状态中的任意状态的氮、二氧化碳、水等。

[0172] 作为分解型发泡剂,只要是能够通过热分解反应而产生氮、二氧化碳等气体的发泡剂即可,没有特别限定,可以举出例如:偶氮二甲酸钡、偶氮二甲酰胺等偶氮化合物、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺等亚硝基化合物、1,2-肼二甲酰胺等肼化合物、碳酸氢钠等碳酸氢盐等。

[0173] 这些当中,优选超临界状态或亚临界状态的氮、二氧化碳或它们的混合物。

[0174] 上述发泡剂可单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0175] 发泡剂的量可以根据发泡剂的种类及发泡倍率适当确定,相对于聚碳酸酯共聚物100质量份,优选为0.1质量份以上、更优选为0.5质量份以上,并且优选为20质量份以下、更优选为10质量份以下。

[0176] 在本发明中,发泡成型方法没有特别限制。

[0177] 虽然存在各种发泡成型方法,但一般来说,发泡成型包括下面的各工序。

[0178] 1) 在聚合物中溶解(或混入)发泡剂的工序

[0179] 2) 使气泡产生的工序

[0180] 3) 使气泡成长的工序(该工序3)大多与工序2)同时进行)

[0181] 4) 将气泡进行固定化的工序

[0182] 通常,发泡成型方法大致分为两种。一种是间歇式的发泡成型方法,作为其一例,可以举出使发泡剂含浸在成型体中之后使其发泡的方法。该间歇式的发泡成型方法通常工艺温度较低。另外,在上述各工序中需要比较长的时间。

[0183] 作为将发泡剂含浸在成型体中之后进行发泡的方法,例如可以将树脂组合物的成型体置于高压釜内并加入超临界流体,使该超临界流体含浸到成型体中,然后降低压力,由此来获得发泡体。另外,对于通过加热来进行发泡的发泡剂而言,可以在将发泡剂含浸到成型体中之后,通过加热来获得发泡体。

[0184] 另一种方法是连续式的发泡成型方法,可以列举使用了挤出成型机、注塑成型机、吹塑成型机等的发泡成型方法。该连续式的发泡成型方法通常工艺温度较高。另外,上述各工序所需要的时间较短。

[0185] 作为挤出发泡成型,可以举出例如:(a)将树脂组合物与发泡剂在挤出机中进行熔融混炼,从挤出机前端的圆形模头将熔融树脂挤出,利用圆柱状冷却机(模芯)形成圆筒状发泡体,再沿挤出方向切开而制成片状的方法;(b)将树脂组合物与发泡剂在挤出机中进行熔融混炼,从挤出机前端的T型模头挤出成片状,再用冷却辊来得到接取片的方法等。

[0186] 需要说明的是,发泡剂可以预先与聚碳酸酯共聚物混合后使用,也可以在挤出机中途压入。

[0187] 作为注射发泡成型,可以举出例如:(c)在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在模具内进行注塑成型时一边使树脂发泡一边填充到模具内的方法;(d)在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在注射填充到模具内时,通过反压力或注射时的树脂的压力等施加压力来抑制发泡,然后,利用模具可动侧的后退、反压力的解除或冷却时树脂组合物的收缩等进行压力降低而使其发泡的方法等。

[0188] 在本发明中,可以认为,在具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物具有适应于上述间歇式发泡成型方法、连续式发泡成型方法两者的特性,即,具有适当的气体溶解性和气体扩散性。因此,在进行发泡成型的情况下,可以获得具有充分的发泡倍率和理想的发泡形态(气泡的大小、数密度、独立性=没有连泡或连泡很少)的发泡成型体,因此可推测,能够制造出质量轻、机械物性(伸长率)良好的发泡成型体。

[0189] 如上所述,在本发明中,发泡成型方法可以是间歇式发泡成型、也可以是连续式发泡成型方法,但更优选连续式发泡成型方法。这是由于,在本发明的具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物所显示的气体溶解性和气体扩散性更适合于连续式发泡成型工艺。

[0190] 在发泡成型的各工序中,在1)将发泡剂溶解(或混入)到聚合物中的工序中,气体扩散性越高,气体溶解得越快。即,可以缩短该工序所需要的时间。

[0191] 另外,在3)使气泡成长的工序中,气体的扩散性越高,气泡的成长越快。

[0192] 如果气体扩散性过高,则气泡容易粗大化,通过外力对发泡成型体施加变形时,粗大气泡成为断裂点,可能会使机械物性(伸长率)下降。

[0193] 如果气体扩散性过低,则气泡不会充分成长,发泡倍率不会提高,因此,可能使轻量化效果变小。

[0194] 在本发明的具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物,与不具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯、以及虽然具有来自其它二羟基化合物的结构单元但具有145℃以上的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物相比,由于气体溶解性高,因此,在气体溶解工序中,可以在聚合物中溶解更多的气体。因此,可以期待获得更轻量的发泡成型体。

[0195] 另一方面,在气体溶解性高的情况下,多数情况下气体扩散性也同样较高。气体溶解性高、且气体扩散性也高的情况下,可认为在发泡成型中途容易产生从成型体表面的气体脱出,可能产生由此引起的树脂的缺损、表面粗糙、或者因气体扩散性过高而产生的气泡的粗大化,因此不优选气体溶解性和气体扩散性过高。

[0196] 在本发明的具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物,与不具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯、以及虽然具有来自其它二羟基化合物的结构单元但具有145℃以上的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物相比,由于气体扩散性高,因此可以在时间较短的气泡成长工序中使气泡充分地成长,并且由于气体扩散性不会过高,可以表现出理想的发泡形态,因此,推测可以得到轻量、机械物性(伸长率)良好的发泡成型体。

[0197] 另一方面,气体溶解性和气体扩散性会根据温度而发生变化,但在本发明的具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物,与不具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯、虽然具有来自其它二羟基化合物的结构单元但具有145℃以上的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物、以及通常的双酚类聚碳酸酯相比,由于可以在较低温度下成型,因此气体扩散系数具有合适的范围,从而可以避免因气体扩散性过高而产生的气泡的粗大化等。

[0198] 在本发明中,优选使用上述的发泡剂、通过伴有模腔扩张的注射发泡将上述的树脂组合物进行发泡成型,由此来获得本发明的成型体。

[0199] 该情况下,作为注射发泡成型,可以举出例如:(a)在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在模具内进行注塑成型时一边使树脂发泡一边填充到模具内的方法;(b)在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在注射填充到模具内时,通过反压力或注射时的树脂的压力等施加压力来抑制发泡,然后,利用模具可动侧的后退(退芯(コアバック))等产生的模腔的扩张、反压力的解除或冷却时树脂组合物的收缩等进行压力降低而使其发泡的方法等。

[0200] 该情况下,上述(b)在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在注射填充到模具内时,通过反压力或注射时的树脂的压力等施加压力来抑制发泡,然后,利用模具可动侧的后退、反压力的解除或冷却时树脂组合物的收缩等进行压力降低而使其发泡的方法中,优选在注塑成型机内将发泡剂混合或溶解在熔融状态的树脂组合物中,在注射填充到模具内时,通过反压力或注射时的树脂的压力等施加压力来抑制发泡,然后通过利用模具可动侧的后退(退芯)等使模腔扩张来使其发泡的方法。

[0201] 模腔扩张后的模腔容积相对于树脂组合物填充完成时的模腔容积通常超过1.1

倍、优选为1.5倍以上、更优选为2.0倍以上、最优选为2.5倍以上，并且通常为100倍以下、优选为50倍以下、更优选为30倍以下、最优选为20倍以下。

[0202] 如果模腔的扩张量少，则可能使轻量化效果变小，如果模腔的扩张量多，则发泡产生的树脂组合物的膨胀量低于模腔的扩张量，从而可能无法获得期望尺寸的发泡成型体。

[0203] 模腔开始扩张的时间没有特别限制，通常与树脂向模具内填充完成基本同时（填充完成前后0.1秒钟以内）、或者为填充完成后，在填充完成后的情况下，为填充完成后10.0秒钟以内，优选为5.0秒钟以内，更优选为3.0秒钟以内。如果模腔开始扩张的时间较填充完成大幅提前，则从模具内未充满的状态开始由模腔的扩张而引起发泡，因此，可能无法获得具有所期望的尺寸、且密度均匀的发泡成型体，如果模腔开始扩张的时间较填充完成大幅落后，则在模腔扩张前产生因树脂的冷却带来的粘度上升，可能会使发泡变得困难。

[0204] 在模腔的扩张量与发泡引起的树脂的膨胀量相等的情况下，由于可以获得具有与模腔扩张后的模具容积同等容积的发泡成型体，因此在例如在厚度方向上实施模腔扩张的情况下，可以用“发泡成型体的厚度”与“模腔扩张之前的模具的厚度”之比[（发泡成型体的厚度）/（模腔扩张之前的模具的厚度）]来定义“发泡倍率”，该“发泡倍率”与（发泡前的树脂组合物的密度）/（发泡成型体的密度）等同。

[0205] 发泡成型的温度只要是树脂组合物能够发泡成型的温度即可，没有特别限制，通常为80℃以上、更优选为100℃以上，并且通常为300℃以下、更优选为260℃以下。

[0206] 更详细地，发泡成型的温度的下限优选比聚碳酸酯共聚物的玻璃化转变温度（Tg）高5℃的温度以上、更优选高10℃的温度以上，另外，发泡成型的温度的上限优选比该共聚物的Tg高200℃的温度以下、更优选高150℃的温度以下。

[0207] 通过使发泡成型时的温度为上述范围，可以在抑制树脂的热分解的同时成型具有期望发泡倍率的发泡体。如果温度过高，则树脂可能发生热分解，如果温度过低，则树脂粘度高，因此存在发泡变困难的倾向。

[0208] 另外，在本发明的成型体中，发泡倍率、气泡径（セル径）等没有特别限制，可以通过例如调整发泡剂的添加量、成型方法来适当设定。具体来说，发泡倍率通常为1.1倍以上、优选为1.5倍以上、更优选为2.0倍以上，并且通常为100倍以下、优选为50倍以下、更优选为30倍以下。

[0209] 需要说明的是，本发明中的发泡倍率是按照实施例项中所示的方法求得的值。另外，发泡体（成型体）的形状也没有特别限制，可以根据用途等适当确定。

[0210] 在本发明的成型体中，还可以对非发泡层、发泡层彼此进行多层化或共挤出，对表面未发泡的聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等树脂进行层压。另外，在注塑成型品的情况下，还可以在模具内的一侧或两侧插入聚碳酸酯等的非发泡片，然后进行注射发泡成型，制成为发泡体与非发泡片的一体成型品。此时，可以使用在非发泡片上进行了印刷、硬涂、赋予耐候性等的成型品。此外，这些成型体表面也可以进行印刷、防静电处理、硬涂等处理。

[0211] 本发明的成型体特别是发泡倍率高、抗冲击性良好，即，特别是质量轻且强度优异，因此，可以用于电气电子、汽车、建筑等各领域的构件、食品用容器、光反射材料、隔热材料、隔音材料、缓冲材料、低比重材料、燃料电池隔板、低电介质、低比重材料、分离膜等。

[0212] [本发明发挥效果的理由]

[0213] 在本发明中，可认为具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中，具有来自其它

二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物具有合适的气体溶解性和气体扩散性。因此,在进行发泡成型的情况下,可以获得具有充分的发泡倍率和理想的发泡形态(气泡的大小、数密度、独立性=没有连泡或连泡很少)的发泡成型体,因此可推测,能够制造出机械物性(伸长率)良好的发泡成型体。

[0214] 实施例

[0215] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但只要不超出本发明的主旨,本发明并不限于以下的实施例。需要说明的是,下述实施例中的各种制造条件及评价结果的值是指本发明实施方式中的上限或下限的优选的值,优选的范围可以是上述上限或下限的值与下述实施例的值、或者实施例中的值彼此组合而规定的范围。

[0216] <玻璃化转变温度(T_g)>

[0217] 使用差示扫描量热仪(METTLER公司制造的DSC822),将约10mg试样以10°C/min的升温速度加热来测定,基于JIS K 7121(1987)标准,求出了外推玻璃化转变开始温度,所述外推玻璃化转变开始温度是将低温侧的基线延长至高温侧而得到的直线与在玻璃化转变阶梯状变化部分中的曲线的梯度达到最大的点处引出的切线的交点的温度。

[0218] <颜色b值>

[0219] 使用测色仪(日本电色株式会社制造的300A),测定了芯片颜色。

[0220] 将给定量的芯片放入到玻璃样品池中,通过反射测定来进行测定,测定了b值。

[0221] 该数值越小,黄色程度越小。

[0222] <比浓粘度>

[0223] 使用中央理化株式会社制造的DT-504型自动粘度计(乌伯娄德型粘度计),并使用苯酚与1,1,2,2-四氯乙烷的质量比为1:1的混合溶剂作为溶剂,在温度30.0°C±0.1°C下进行了测定。将浓度精密调整为1.00g/dl。

[0224] 试样在120°C下边搅拌边溶解30分钟,冷却后用于测定。

[0225] 由溶剂的通过时间 t_0 、溶液的通过时间t按照下式求出相对粘度 η_{rel} ,

$$\eta_{rel} = t/t_0 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

[0227] 再由相对粘度 η_{rel} 按照下式求出了特性粘度 η_{sp} 。

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{rel}^{-1}$$

[0229] 用特性粘度 η_{sp} 除以浓度c(g/dl),按照下式求出了比浓粘度(对比粘度) η_{red} 。

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$$

[0231] 该数值越高,分子量越大。

[0232] <5%热减重温度>

[0233] 使用精工电子株式会社制造的TG-DTA(SSC-5200、TG/DTA220),将10mg试样放在铝制容器中,在氮气氛下(氮流量200ml/分)以10°C/分的升温速度从30°C升温至450°C来进行测定,求出了减少5%质量时的温度。

[0234] 该温度越高,越不易热分解。

[0235] <艾佐德冲击强度>

[0236] 使用Custom Scientific公司制造的Minimax注塑成型机CS-183MMX,在温度240~300°C下注塑成型长31.5mm、宽6.2mm、厚3.2mm的试验片,用切口机切出深1.2mm的切口,作

为试验片。

[0237] 对于该试验片,使用Custom Scientific公司制造的Minimax艾佐德冲击试验机CS-183TI型,测定了在23℃下的带切口的艾佐德冲击强度。

[0238] 该数值越大,抗冲击强度越大,越不易破裂。

[0239] <气体产生量>

[0240] 使用宽8cm、长8cm、厚0.5mm的间隔板,利用热压机在热压温度200~250℃、预热1~3分钟、压力20MPa的条件下对于在100℃下真空干燥了5小时的树脂样品8g加压1分钟,然后连同间隔板一起取出,使用水管冷却式压机在压力20MPa下加压冷却3分钟,制作了片材。由该片材切出宽1cm、长2cm的试样。其厚度为1mm。

[0241] 利用加热脱附-气相色谱/质谱分析法(TDS-GC/MS)对该试样测定了产生气体。作为测定装置,使用GERSTEL公司制造的TDS2,在加热脱附温度250℃、10分钟、阱温-130℃下实施了测定。

[0242] 将试样放入玻璃容器(chamber)中,在110℃下于30分钟、氦气60mL/分的条件用捕集管Tenax-TA捕集了所产生的气体。

[0243] 作为GC/MS,使用的是Agilent公司制造的HP6890/5973N,作为色谱柱,使用的是HP-VOC:0.32×60m、1.8μmdf,在40℃下保持5分钟后,以8℃/分升温至280℃,然后在280℃下保持25分钟,进行了测定。载气为氦气1.3mL/分。

[0244] 气体产生量是以除去制造时蒸馏出的苯酚及来自于苯酚的苯甲醛以外的每单位面积的总产生量计,按照基于甲苯的换算值求出的。

[0245] <铅笔硬度>

[0246] 使用新东科学株式会社制造的表面测定机Tribogear、型号14DR作为测定装置,基于JIS K 5600标准在下述条件下进行了测定。

[0247] 载荷750g

[0248] 测定速度30mm/min

[0249] 测定距离7mm

[0250] 铅笔使用的是三菱铅笔株式会社制造的UNI。

[0251] 铅笔硬度使用的是4H、3H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B。

[0252] 测定进行了5次,将2次以上产生了损伤的铅笔硬度中最柔软的硬度作为测定物质的铅笔硬度。

[0253] <表观密度>

[0254] 使用METTLER TOLEDO公司制造的天平XS204,按照阿基米德法(使用比重测定组件(kit),室温、水溶剂)测定了发泡前的密度和发泡后的密度。需要说明的是,以下,将该表观密度标记为“密度”。

[0255] <发泡倍率1>

[0256] 将“发泡前的密度”相对于“发泡后的密度”之比[(发泡前的密度)/(发泡后的密度)]作为“发泡倍率”。

[0257] <发泡倍率2>

[0258] 将“发泡成型体的厚度”与“模腔扩张之前的模具的厚度”之比[(发泡成型体的厚度)/(模腔扩张之前的模具的厚度)]作为“发泡倍率”。

[0259] <发泡倍率3>

[0260] (基于退芯法进行的发泡成型的情况)

[0261] 将“发泡成型体的厚度”与“模腔扩张之前的模具的厚度”之比[(发泡成型体的厚度)/(模腔扩张之前的模具的厚度)]作为“发泡倍率”。

[0262] (基于短注射法进行的发泡成型的情况)

[0263] 将“发泡成型体的厚度”与“能够全注射的模具的厚度”之比[(发泡成型体的厚度)/(能够全注射的模具的厚度)]作为“发泡倍率”。

[0264] <发泡成型之前的树脂的拉伸试验>

[0265] 使用上述注塑成型机在温度240℃～300℃注塑成型平行部长度9mm、平行部直径1.5mm的拉伸试验片,使用Custom Scientific公司制造的拉伸试验机CS-183TE型在拉伸速度1cm/分的条件下进行拉伸试验,测定了屈服时的伸长率、拉伸屈服强度、拉伸屈服弹性模量、及断裂时的伸长率。

[0266] 上述各数值越大,越是具有强度、伸长性。

[0267] <发泡成型后的成型体的拉伸试验>

[0268] 使用锯床将发泡成型体切削为长63.5mm、宽16mm,制成长方体形状。此时,在原来的发泡成型体的宽度方向从中央部分进行切削、在长度方向从位于浇口(gate)侧一半的部分进行切削,使得原来的发泡成型体的长度方向成为切削后的成型体的长度方向。接着,使用东洋BALDWIN公司制造的试样片制作机IDT-3型对所得到的长方形的成型体进行切削,得到了平行部长20mm、平行部宽8mm、试验片长80mm的哑铃形的试验片。使用株式会社东洋精机制作所制造的拉伸试验机STROGRAPH VG10-E型、在拉伸速度50mm/分的条件下对所得到的试验片进行拉伸试验,测定了断裂时的伸长率。该数值越大,越具有伸长性。

[0269] <亨利常数>

[0270] 使树脂充分干燥后,使用成型机(例如,株式会社井元制作所制造、桌上型成型压机)、在给定温度(例如180℃～280℃)下加压、脱压来制作没有气泡的试验片(例如20mmΦ、厚1mm～3mm),使用磁悬浮天平测定装置(德国,RUBOTHERM公司制造的BEL P/O 152),在温度200℃、5MPa～20MPa压力范围的二氧化碳气氛下对试样中含有二氧化碳时的质量变化进行测定,由此可以求出二氧化碳相对于树脂的溶解度。

[0271] 亨利法则:在C=kP的关系式中,通过最小二乘法将按照上述方法求出的二氧化碳相对于树脂的气体溶解度C(g(二氧化碳)/g(树脂组合物))与压力P(MPa)进行拟合,求出了亨利常数k。

[0272] 需要说明的是,在以下的制造例1～7中,反应所使用的异山梨醇由Roquette Freres公司制造或者由三光化学株式会社制造,1,4-环己烷二甲醇由Eastman公司制造,碳酸二苯酯由三菱化学株式会社制造,三环癸烷二甲醇由Celanese公司制造,碳酸铯、乙酸钙一水合物及1,6-己二醇由和光纯药工业株式会社制造。

[0273] 另外,以下的制造例1～7的记载中所使用的化合物的简称如下所示。

[0274] ISB:异山梨醇

[0275] 1,4-CHDM:1,4-环己烷二甲醇

[0276] TCDDM:三环癸烷二甲醇

[0277] 1,6-HD:1,6-己二醇

[0278] DPC: 碳酸二苯酯

[0279] <制造例1: 聚碳酸酯共聚物(PC-1)的制造>

[0280] 基于日本特开2009-161746号公报的实施例1中记载的方法如下进行了制造。

[0281] 在反应容器中投入ISB 27.7质量份(0.516摩尔)、1,4-CHDM 13.0质量份(0.246摩尔)、DPC 59.2质量份(0.752摩尔)、及作为催化剂的碳酸铯 2.21×10^{-4} 质量份(1.84×10^{-6} 摩尔),在氮气氛下进行了下述的作为反应的第1段的工序: 将加热槽温度加热至150℃, 根据需要边搅拌边使原料溶解(约15分钟)。

[0282] 接着, 使压力从常压变为13.3kPa(绝对压力, 下同), 用1小时使加热槽温度上升至190℃, 同时将产生的苯酚排出到反应容器外。

[0283] 将反应容器整体在190℃下保持15分钟后, 进行了下述的第2段的工序: 使反应容器内的压力为6.67kPa, 用15分钟使加热槽温度上升至230℃, 将产生的苯酚排出到反应容器外。由于搅拌机的搅拌转矩上升, 用8分钟升温至250℃, 再将产生的苯酚除去, 因此, 反应容器内的压力达到0.200kPa以下。在达到给定的搅拌转矩后, 反应结束, 将生成的反应物挤出到水中, 得到了聚碳酸酯共聚物(PC-1)的颗粒。

[0284] 在200℃下的二氧化碳相对于所得到的聚碳酸酯共聚物(PC-1)的亨利常数为 3.4×10^{-3} g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa、比浓粘度为1.007d1/g、玻璃化转变温度为124℃、颜色b值为8.8。

[0285] 另外, 在245℃、模具温度90℃下对该聚碳酸酯共聚物(PC-1)进行成型, 得到了机械物性评价用试验片(2种)。使用这些试验片进行了机械物性的评价, 结果如下: 拉伸屈服强度为84MPa、拉伸屈服弹性模量为748MPa、屈服时伸长率为16%、断裂时伸长率为30%、艾佐德冲击强度为227J/m²。

[0286] 另外, 该聚碳酸酯共聚物(PC-1)在氮气氛下的5%热减重温度为344℃。苯酚成分以外的气体产生量为3.7ng/cm²、未检测到来自除了式(1)所示的二羟基化合物以外的二羟基化合物的产生气体。

[0287] <制造例2: 聚碳酸酯共聚物(PC-2)的制造>

[0288] 在制造例1中, 除了变更为ISB 19.7质量份(0.363摩尔)、1,4-CHDM 21.6质量份(0.404摩尔)、DPC 58.8质量份(0.741摩尔)、作为催化剂的碳酸铯 2.19×10^{-4} 质量份(1.82×10^{-6} 摩尔)以外, 与制造例1同样地实施。

[0289] 在200℃下的二氧化碳相对于所得到的聚碳酸酯共聚物(PC-2)的亨利常数为 3.7×10^{-3} g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa、比浓粘度为1.196d1/g、玻璃化转变温度为101℃、颜色b值为7.7。

[0290] 另外, 在245℃、模具温度80℃下对该聚碳酸酯共聚物(PC-2)进行成型, 得到了机械物性评价用试验片(2种)。使用这些试验片进行了机械物性的评价, 结果如下: 拉伸屈服强度为66MPa、拉伸屈服弹性模量为595MPa、屈服时伸长率为16%、断裂时伸长率为27%、艾佐德冲击强度为293J/m²。该聚碳酸酯共聚物(PC-2)在氮气氛下的5%热减重温度为345℃。

[0291] <制造例3: 聚碳酸酯共聚物(PC-3)的制造>

[0292] 基于日本特开2009-161746号公报的实施例13中记载的方法如下进行了制造。

[0293] 在反应容器中投入ISB 26.9质量份(0.483摩尔)、TCDDM 15.8质量份(0.211摩尔)、DPC 57.4质量份(0.704摩尔)、及作为催化剂的碳酸铯 2.14×10^{-4} 质量份(1.73×10^{-6}

摩尔),在氮气氛下进行了下述的作为反应的第1段的工序:将加热槽温度加热至150℃,根据需要边搅拌边使原料溶解(约15分钟)。

[0294] 接着,用40分钟将压力从常压减压至13.3kPa,用40分钟使加热槽温度上升至190℃,同时将产生的苯酚排出到反应容器外。

[0295] 将反应容器整体在190℃下保持15分钟后,进行了下述的第2段的工序:用30分钟使加热槽温度上升至220℃。进入升温10分钟后,用30分钟使反应容器内的压力为0.200kPa以下,使产生的苯酚蒸馏出来。达到给定的搅拌转矩后,结束反应,将所生成的反应物挤出到水中,得到了聚碳酸酯共聚物的颗粒。

[0296] 得到的聚碳酸酯共聚物(PC-3)的比浓粘度为0.640d1/g、玻璃化转变温度为126℃、颜色b值为4.6。

[0297] 另外,在245℃、模具温度90℃下对该聚碳酸酯共聚物(PC-3)进行成型,得到了机械物性评价用试验片(2种)。使用这些试验片进行了机械物性的评价,结果如下:拉伸屈服强度为89MPa、拉伸屈服弹性模量为834MPa、屈服时伸长率为15%、断裂时伸长率为76%、艾佐德冲击强度为48J/m²。

[0298] 另外,该聚碳酸酯共聚物(PC-3)在氮气氛下的5%热减重温度为348℃。

[0299] 另外,苯酚成分以外的气体产生量为4.5ng/cm²,未检测到来自除了通式(1)所示的二羟基化合物以外的二羟基化合物的产生气体。另外,铅笔硬度为F。

[0300] <制造例4:聚碳酸酯共聚物(PC-4)的制造>

[0301] 在制造例3中,除了变更为ISB 18.7质量份(0.327摩尔)、TCDDM 25.6质量份(0.333摩尔)、DPC 55.8质量份(0.666摩尔)、及作为催化剂的碳酸铯 2.08×10^{-4} 质量份(1.63×10^{-6} 摩尔)以外,与制造例3同样地实施。

[0302] 得到的聚碳酸酯共聚物(PC-4)的比浓粘度为0.785d1/g、玻璃化转变温度为110℃、颜色b值为4.7。

[0303] 另外,在245℃、模具温度90℃下对该聚碳酸酯共聚物(PC-4)进行成型,得到了机械物性评价用试验片(2种)。使用这些试验片进行了机械物性的评价,结果如下:拉伸屈服强度为79MPa、拉伸屈服弹性模量为807MPa、屈服时伸长率为13%、断裂时伸长率为18%、艾佐德冲击强度为58J/m²。

[0304] 另外,该聚碳酸酯共聚物(PC-4)在氮气氛下的5%热减重温度为349℃。

[0305] <制造例5:聚碳酸酯共聚物(PC-5)的制造>

[0306] 基于日本特开2011-111614号公报的实施例1中记载的方法如下进行了制造。

[0307] 在具备搅拌桨及被控制在100℃的回流冷凝器的聚合反应装置中加入ISB和1,6-HD、经蒸馏纯化使得氯化物离子浓度为10ppb以下的DPC、以及乙酸钙一水合物,使得以摩尔比计ISB/1,6-HD/DPC/乙酸钙一水合物=0.85/0.15/1.00/ 2.0×10^{-6} ,充分地进行了氮置换(氧浓度0.0005~0.001vol%)。接着,用热介质进行加温,在内温达到140℃的时刻开始搅拌。开始升温后40分钟,内温达到210℃,在内温达到210℃的时刻开始进行控制,以保持该温度,同时开始减压,在达到210℃后90分钟时压力达到13.3kPa,保持该压力并进一步保持了30分钟。在聚合反应的同时副产的苯酚蒸气导入到100℃的回流冷凝器中,将苯酚蒸气中含有的若干量的单体成分返回到聚合反应器,未冷凝的苯酚蒸气继续导入到45℃的冷凝器中进行了回收。

[0308] 将如上所述进行了低聚物化的内容物用氮气恢复压力至大气压,然后转移至具备搅拌桨及被控制在100℃的回流冷凝器的另一聚合反应装置中,开始升温和减压,用50分钟使内温为230℃、压力为200Pa。然后,经过20分钟使压力为133Pa以下,在达到给定搅拌动力的时刻用氮气恢复压力,将内容物以股条的形态抽出,用旋转式切到制成了颗粒。

[0309] 得到的聚碳酸酯共聚物(PC-5)的比浓粘度为0.4299d1/g、玻璃化转变温度为122℃、颜色b值为12.22。

[0310] <制造例6:聚碳酸酯共聚物(PC-6)的制造>

[0311] 在制造例5中,除了按照以摩尔比计ISB/1,6-HD/DPC/乙酸钙一水合物=0.70/0.30/1.00/2.0×10⁻⁶的方式进行加料以外,与制造例5同样地实施。

[0312] 得到的聚碳酸酯共聚物(PC-6)的比浓粘度为0.4655d1/g、玻璃化转变温度为86℃、颜色b值为15.10。

[0313] <制造例7:聚碳酸酯(均聚物)(PC-7)的制造>

[0314] 基于日本特开2009-161746号公报的实施例27中记载的方法如下进行了制造。

[0315] 将ISB 40.1质量份(0.581摩尔)、DPC 59.9质量份(0.592摩尔)、作为催化剂的碳酸铯2.23×10⁻⁴质量份(1.45×10⁻⁶摩尔)投入到反应容器中,边搅拌边从室温加热至150℃,进行了溶解(约15分钟)。

[0316] 接着,使压力从常压达到13.3kPa,用1小时使温度上升至190℃,同时将产生的苯酚排出到体系外。在190℃保持15分钟后,使反应器内压力为6.67kPa,用15分钟使加热槽温度上升至230℃,将产生的苯酚排出。由于搅拌转矩上升,用8分钟升温至250℃,进一步将产生的苯酚除去,因此,真空度达到了0.200kPa以下。在达到给定的搅拌转矩后,结束反应,想要将反应物挤出到水中而得到颗粒,但由于无法挤出,以块状取出。

[0317] 在200℃下的二氧化碳相对于所得到的聚碳酸酯(PC-7)的亨利常数为2.6×10⁻³g(二氧化碳)/g(树脂组合物)·MPa、比浓粘度为0.679d1/g、玻璃化转变温度为160℃、颜色b值为13.0,与制造例1~7的聚碳酸酯相比,b值高,着色为褐色。

[0318] 进一步,将该聚碳酸酯(PC-7)在265℃下成型,进行了机械物性评价用试验片(2种)的采取。使用这些试验片进行了机械物性的评价,结果如下:拉伸屈服强度为105MPa、拉伸屈服弹性模量为353MPa、屈服时伸长率为17%、断裂时伸长率为31%、艾佐德冲击强度为11J/m²,与制造例1~7相比可知,艾佐德冲击强度明显较低。

[0319] 另外,该聚碳酸酯(PC-7)在氮气氛下的5%热减重温度为339℃。

[0320] <实施例1-1~1-6、比较例1-1>

[0321] 将制造例1~7得到的树脂在80℃下真空干燥12小时,然后在180℃~230℃下进行加压成型,制作了厚1mm的片材。将制作的片材切成30mm见方,作为试验片。使试验片在80℃下真空干燥6小时,测定了密度,然后投入到室温的耐压容器中。将容器内用二氧化碳进行了置换后,加压到10MPa,使试验片中含浸有二氧化碳。经过2小时30分钟后,打开耐压容器的放压阀,缓慢减压至大气压,然后从耐压容器中取出了试验片。将取出的试验片浸渍到加热至玻璃化转变温度(Tg)+20℃左右的油浴中1分钟使其发泡,然后浸渍到水中使发泡停止,取出了发泡成型体。将取出的发泡成型体在80℃下干燥12小时后,测定了密度。

[0322] 表1示出的是各树脂的组成、玻璃化转变温度(Tg)、发泡成型所使用的油浴温度、油浴温度与Tg之差、密度(g/cm³)、发泡倍率。

[0323] 需要说明的是,发泡倍率是基于发泡倍率1测定的。

[0324] 表2示出的是聚碳酸酯树脂的组成、成型条件及发泡成型体的性状。需要说明的是,“聚碳酸酯树脂的断裂时伸长率”按照说明书中记载的方法对发泡成型前的树脂的断裂时伸长率进行了测定。

[表 1]

	聚碳酸酯 组成	Tg	油浴温度 Tg 与油浴温度 之差	密度 发泡前	密度 发泡后	发泡倍率
实施例 1-1	PC-1 TSB:CHDM=68:32	124°C	145°C 21°C	1.371	0.932	1.38
实施例 1-2	PC-2 TSB:CHDM=47:53	101°C	125°C 24°C	1.304	0.639	2.04
实施例 1-3	PC-3 TSB:TCDDM=70:30	126°C	145°C 19°C	1.353	0.777	1.74
实施例 1-4	PC-4 TSB:TCDDM=50:50	110°C	125°C 15°C	1.298	0.374	3.47
实施例 1-5	PC-5 TSB:1,6-HD=89:15	122°C	145°C 23°C	1.417	1.013	1.4
实施例 1-6	PC-6 TSB:1,6-HD=70:30	86°C	105°C 18°C	1.376	0.392	3.51
比较例 1-1	PC-7 TSB=100	180°C	180°C 20°C	1.438	1.341	1.07

[0325]

表 2

	组成	聚碳酸酯材料						聚丙烯塑料					
		断裂时 伸长率 %	成形 温度 ℃	物理 剂 发泡剂 注入量 质量份	开模量 mm	成型品 厚度 mm	发泡倍率 倍	密度 g/cm ³	断裂时 伸长率 %				
实施例 1-1	PC-1 ISB-CHDM = 68:32	30	250	0.8	2.5	4	2.7	0.497	13.7				
实施例 1-2	PC-2 ISB-CHDM = 47:53	27	250	0.8	2.5	4	2.7	0.448	5.8				
比较例 1-1	PC-? ISB = 100	31	250	0.8	2.5	4	2.7	—	—				

[0326]

[0327] 由表1可知,实施例1-1~1-6的聚碳酸酯共聚物(具有来自异山梨醇的结构单元和来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯)在比玻璃化转变温度(T_g)高15℃~24℃左

右的温度下,具有1.4倍~3.5倍这样的优异的发泡性能。另外,实施例1-1~1-6中得到的成型体(发泡成型体)具有优异的机械特性。

[0328] 另一方面,可知比较例1-1的PC-7(异山梨醇的均聚物)在比玻璃化转变温度(T_g)高20℃的温度(180℃)下的发泡倍率为1.07,与实施例1-1~1-6相比,其发泡性能明显较差。

[0329] 可认为上述结果是由于,与异山梨醇的均聚物相比,异山梨醇与其它二羟基化合物的共聚物的气体溶解性增大。

[0330] 该比较例1-1相当于专利文献3(日本特开2009-964号公报)的实施例1、2。在专利文献3中,对于实施例1、2(异山梨醇均聚物的发泡成型品)的“密度”,记载了“在实施例1中为 650kg/m^3 ”、“在实施例2中为 590kg/m^3 ”,与使用了二氧化碳作为发泡剂的本申请记载的比较例1不同,其是使用与二氧化碳相比对树脂的溶解性更高的液化丁烷气体作为发泡剂进行发泡的结果(专利文献3的[0098]、[0100]段的[表2])。与此相对,在本申请发明的具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,对于具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯而言,在利用溶解性比丁烷低的二氧化碳作为发泡剂的情况下,可知能获得密度为 $0.374\text{g/cm}^3\sim 1.013\text{g/cm}^3$ 且具有高发泡倍率的发泡成型体。

[0331] 其中,专利文献3的实施例1中使用的聚碳酸酯(A-1成分)的玻璃化转变温度(T_g)为156℃、实施例2中使用的聚碳酸酯(A-2成分)的玻璃化转变温度(T_g)为164℃(专利文献3的[0090]~[0093]段)。

[0332] 如上所述,由专利文献3可知,具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯的玻璃化转变温度(T_g)高,进行挤出发泡成型需要250℃这样的高温。与此相对,在本申请发明中,由于是对具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中的具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物进行发泡成型,因此可认为,与异山梨醇的均聚物相比,能够在较低温度下进行发泡成型。

[0333] 另外,专利文献3的制造例4的聚碳酸酯(A-4成分)的玻璃化转变温度(T_g)为138℃(专利文献3的[0095]段)。该A-4成分在230℃显示出“不能均匀发泡”(专利文献3的[0099]段的比较例5)。因此可认为,对于专利文献3的比较例5而言,由于当玻璃化转变温度低时粘度小,因此气泡的保持性差、显示出无法均匀发泡(即,发泡性差)。

[0334] 与此相对,在本申请发明中发现:具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中,对于具有来自其它二羟基化合物的结构单元的聚碳酸酯共聚物、特别是具有特定范围的玻璃化转变温度(T_g)的聚碳酸酯共聚物而言,如上所述具有特别良好的气体溶解性和抗冲击性,可得到质量轻且机械强度优异的成型体。这些事实是与专利文献3公开的事实完全不同的意外的事实,所述专利文献3公开的事实如下:如果在特定的温度范围对具有来自异山梨醇的结构单元的聚碳酸酯中熔融粘度为某一特定范围的聚碳酸酯进行发泡成型,则可以提供耐热性、机械特性优异的发泡成型品,即,在异山梨醇的均聚物中,玻璃化转变温度(T_g)高者其熔融粘度较大、流动性差,因此需要在高温进行发泡成型,而这会导致树脂发生热分解,而异山梨醇的均聚物中玻璃化转变温度(T_g)低者,其熔融粘度较小,发泡成型性差,因此无法进行均匀发泡,等等。

[0335] [实施例2-1~2-4、比较例2-1~2-4]

[0336] <实施例2-1、2-2：聚碳酸酯共聚物(PC-1)的发泡成型>

[0337] 在JSW公司制造的MuCell注塑成型机“J85AD-Mucell”的料斗中投入制造例1的聚碳酸酯颗粒，在计量工序中如表3所示地向料筒内部(树脂熔融部)加压导入(注入)物理发泡剂(氮或二氧化碳)，将熔融后的PC-1与物理发泡剂进行了混合。接着，向厚1.5mm×宽100mm×长180mm的板状形状的模具注射，在与填充完成几乎同时(填充完成前后0.1秒钟以内)，将模具的可动板仅后退(退芯)给定的行程量(开模量)，进行模腔的扩张，由此进行发泡成型，保持该状态冷却60秒钟，得到了发泡成型体。该情况下，用于发泡倍率的计算的“模腔扩张之前的模具的厚度”为1.5mm。从注射开始到填充完成所需要的时间设定为1.0秒钟、模具的可动板的后退所需要的时间设定为0.1秒钟。另外，模具温度调节为60度。

[0338] 另外，在表3中，发泡倍率是按照发泡倍率2进行测定的。

[0339] 结果如表3所示。

[0340] <实施例2-3、2-4：聚碳酸酯共聚物(PC-2)的发泡成型>

[0341] 除了使用了制造例2的聚碳酸酯共聚物(PC-2)以外，与实施例2-1、2-2同样地进行了发泡成型。

[0342] 结果如表3所示。需要说明的是，表3的实施例2-4中的“能否进行发泡成型”项中的“△”表示虽然能够进行成型，但在成型品的一部分上产生了成型品缺损、表面粗糙。

[0343] <比较例2-1、2-2：聚碳酸酯(PC-3)的发泡成型>

[0344] 除了使用了制造例3的聚碳酸酯(PC-3)以外，与实施例2-1、2-2同样地进行了发泡成型。

[0345] 结果如表3所示。

[0346] <比较例2-3：聚碳酸酯S2000R(双酚A类PC)的发泡成型>

[0347] 将三菱工程塑料株式会社制造的双酚A类聚碳酸酯“S2000R”与实施例2-1、2-2同样地进行了发泡成型。所得到的成型体特别是在熔融树脂流入的下游侧的端部，几乎在整个成型体上发现了推测是起因于脱气而产生的树脂的缺损、表面粗糙，不耐实用。

[0348] 结果如表3所示。

[0349] <比较例2-4：聚碳酸酯7022IR(双酚A类PC)的发泡成型>

[0350] 将三菱工程塑料株式会社制造的双酚A类聚碳酸酯“7022IR”与实施例2-1、2-2同样地进行了发泡成型。所得到的成型体特别是在熔融树脂流入的下游侧的端部，几乎在整个成型体上均发现了推测是起因于脱气而产生的树脂的缺损、表面粗糙，不耐实用。

[0351] 结果如表3所示。

[0352] “能否进行发泡成型”的评价基准

[0353] ○：没有成型品缺损及表面粗糙，能够成型。

[0354] △：虽然能够成型，但在成型品的一部分上产生了成型品缺损、表面粗糙。

[0355] ×：在成型品上产生了成型品缺损、表面粗糙，不能成型。

[表 3]

种类	组成	聚碳酸酯树脂						成形条件						成形体	
		亨利系数 g(二氯化碳)/g(树脂) 组分物·MPa	成型温度 ℃	物理发泡剂 注入量 质量份	发泡剂 注入量 ml	升模量 mm	能否发泡 成型	升模量 mm	能否发泡 成型	升模量 mm	能否发泡 成型	升模量 mm	能否发泡 成型	升模量 mm	
实施例 2-1	PC-1	ISB-CHDM=68:32	3.4×10 ⁻³	250	氮	0.8	3	○	○	4.5	3	○	○	7.5	5
实施例 2-2	PC-1	ISB-CHDM=68:32	3.4×10 ⁻³	250	二氧化碳	1.7	6	○	○	○	○	○	○	3	2
实施例 2-3	PC-2	ISB-CHDM=47:53	3.7×10 ⁻³	250	氮	0.8	1.5	○	○	3	2	△	△	1.5	3
实施例 3-4	PC-2	ISB-CHDM=47:53	3.7×10 ⁻³	250	氮	0.8	3	△	△	1.5	3	△	△	1.5	3
比较例 2-1	PC-3	ISB=100	2.6×10 ⁻³	250	氮	0.8	3	○	○	4.5	3	○	○	4.5	3
比较例 2-2	PC-3	ISB=100	2.6×10 ⁻³	250	氮	0.8	6	○	○	7.5	5	○	○	7.5	5
比较例 2-3	S200CR	BPA-TG	3.5×10 ⁻³	300	二氧化氮	1.7	3	×	×	—	—	—	—	—	—
比较例 2-4	7022CR	BPA-PC	3.5×10 ⁻³	300	氮	0.8	3	×	×	—	—	—	—	—	—

[0356]

[0357] <实施例3-1、3-2：聚碳酸酯共聚物(PC-1)的发泡成型(退芯法)>

[0358] 在JSW公司制造的MuCell注塑成型机“J85AD-MuCell”的料斗中投入制造例1的聚

碳酸酯颗粒,在计量工序中如表4所示地向料筒内部(树脂熔融部)加压导入(注入)物理发泡剂(氮或二氧化碳),将熔融后的PC-1与物理发泡剂进行了混合。在所有实施例、比较例中,计量的行程量均被设定为向厚1.5mm×宽100mm×长180mm的板状形状的模具注射时达到全注射的值。接着,向厚1.5mm×宽100mm×长180mm的板状形状的模具注射,在与填充完成几乎同时(填充完成前后0.1秒钟以内),将模具的可动板仅后退(退芯)给定的行程量(开模量),进行模腔的扩张,由此进行发泡成型,保持该状态冷却60秒钟,得到了发泡成型体。该情况下,用于发泡倍率的计算的“模腔扩张之前的模具的厚度”为1.5mm。从注射开始到填充完成所需要的时间设定为1.0秒钟、模具的可动板的后退所需要的时间设定为0.1秒钟。另外,模具温度调节为60度。

[0359] 结果如表4所示。需要说明的是,在退芯法中,表中的模具厚度是指“模腔扩张之前的模具的厚度”。

[0360] 另外,在表4中,发泡倍率是按照发泡倍率3进行测定的。

[0361] <实施例3-3、3-4:聚碳酸酯共聚物(PC-2)的发泡成型(退芯法)>

[0362] 除了使用了制造例2的聚碳酸酯共聚物(PC-2)以外,与实施例3-1、3-2同样地进行了发泡成型。

[0363] 结果如表4所示。需要说明的是,表4的实施例3-4中的“能否进行发泡成型”项中的“△”表示虽然能够进行成型,但在成型品的一部分上产生了成型品缺损、表面粗糙。

[0364] <比较例3-1、3-2:聚碳酸酯(PC-3)的发泡成型(退芯法)>

[0365] 除了使用了制造例3的聚碳酸酯(PC-3)以外,分别与实施例3-1、3-2同样地进行了发泡成型。

[0366] 结果如表4所示。

[0367] <比较例3-3:聚碳酸酯S2000R(双酚A类PC)的发泡成型(退芯法)>

[0368] 将三菱工程塑料株式会社制造的双酚A类聚碳酸酯“S2000R”与实施例3-1、3-2同样地进行了发泡成型。所得到的成型体特别是在熔融树脂流入的下游侧的端部,几乎在整个成型体上发现了推测是起因于脱气而产生的树脂的缺损、表面粗糙,不耐实用。

[0369] 结果如表4所示。

[0370] <比较例3-4:聚碳酸酯7022IR(双酚A类PC)的发泡成型(退芯法)>

[0371] 将三菱工程塑料株式会社制造的双酚A类聚碳酸酯“7022IR”与实施例3-1、3-2同样地进行了发泡成型。所得到的成型体特别是在熔融树脂流入的下游侧的端部,几乎在整个成型体上均发现了推测是起因于脱气而产生的树脂的缺损、表面粗糙,不耐实用。

[0372] 结果如表4所示。

[0373] <实施例3-5、3-6:聚碳酸酯共聚物(PC-1)的发泡成型(短注射法)>

[0374] 在JSW公司制造的MuCell注塑成型机“J85AD-MuCell”的料斗中投入制造例1的聚碳酸酯颗粒,在计量工序中如表4所示地向料筒内部(树脂熔融部)加压导入(注入)物理发泡剂(氮或二氧化碳),将熔融后的PC-1与物理发泡剂进行了混合。接着,向表4所示的厚度×宽100mm×长180mm的板状形状的模具注射,保持该状态冷却60秒钟,得到了发泡成型体。这是基于在模内残留未填充部来进行短注射、并利用发泡剂的发泡产生的膨胀力填充未填充部来进行成型的方法(短注射法)进行的发泡成型。该情况下,发泡倍率的计算所使用的“能够全注射的模具的厚度”为1.5mm。从注射开始到填充完成所需要的时间设定为1.0秒

钟。另外，模具温度调节为60度。

[0375] 结果如表4所示。需要说明的是，表4的实施例3-6中的“能否进行发泡成型”项中的“×”表示能够进行发泡成型，但由发泡剂的发泡产生的膨胀力引起的未充满部的填充量不足，树脂未充满至发泡成型体的熔融树脂流入下游侧的端部。

[0376] <实施例3-7、3-8：聚碳酸酯共聚物(PC-2)的发泡成型(短注射法)>

[0377] 除了使用了制造例2的聚碳酸酯共聚物(PC-2)以外，分别与实施例3-5、3-6同样地进行了发泡成型。

[0378] 结果如表4所示。需要说明的是，表4的实施例3-8中的“能否进行发泡成型”项中的“×”表示能够进行发泡成型，但由发泡剂的发泡产生的膨胀力引起的未充满部的填充量不足，树脂未充满至发泡成型体的熔融树脂流入下游侧的端部。

[0379] “能否进行发泡成型”的评价基准

[0380] ○：没有成型品缺损及表面粗糙，能够成型。

[0381] △：虽然能够成型，但在成型品的一部分上产生了成型品缺损、表面粗糙。

[0382] ×：在成型品上产生了成型品缺损、表面粗糙，不能成型。

料号	组份	温度 ℃	物理发泡剂		发泡方法		模具厚度 mm		成型条件		成型体 厚度 mm	发泡 倍率
			发泡剂 重量份	注入量 g	发泡剂 重量份	注入量 g	升模量 mm	降模量 mm	升模量 mm	降模量 mm		
实施例 3-1	PC-1	1SB:CHDM=68:32	250	氯	0.8	退芯法	1.5	3	○	○	4.5	3
实施例 3-2	PC-1	1SB:CHDM=68:32	250	二氧化硫	1.7	退芯法	1.5	6	○	○	7.5	5
实施例 3-3	PC-2	1SB:CHDM=47:53	250	氯	0.8	退芯法	1.5	1.5	○	△	3	2
实施例 3-4	PC-2	1SB:CHDM=47:53	250	氯	0.8	退芯法	1.5	3	△	○	4.5	3
比较例 3-1	PC-3	1SB=100	250	氯	0.8	退芯法	1.5	3	○	○	4.5	3
比较例 3-2	PC-3	1SB=100	250	氯	0.8	退芯法	1.5	6	○	○	7.5	5
比较例 3-3	S2000R	BPA+PC	300	二氧化硫	1.7	退芯法	1.5	3	×	×	—	—
比较例 3-4	7022IR	BPA+PC	300	氯	0.8	退芯法	1.5	3	×	×	—	—
实施例 3-5	PC-1	1SB:CHDM=68:32	250	二氧化硫	1.7	绝浇射法	2.4	—	○	○	2.4	1.6
实施例 3-6	PC-1	1SB:CHDM=68:32	250	二氧化硫	1.7	绝浇射法	3	—	×	×	—	—
实施例 3-7	PC-2	1SB:CHDM=47:53	250	二氧化硫	1.7	绝浇射法	1.8	—	○	○	1.8	1.2
实施例 3-8	PC-2	1SB:CHDM=47:53	250	二氧化硫	1.7	绝浇射法	2.4	—	×	×	—	—

[0383]

表 4

[0384] 参照特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员应该理解的是,在不脱离本发明的意图和范围的情况下,可以作出各种变更及修正。本申请基于2011年

8月31日提出申请的日本专利申请(特愿2011-189681)、2011年10月26日提出申请的日本专利申请(特愿2011-235371)、2011年10月28日提出申请的日本专利申请(特愿2011-236746)而完成,在本申请中作为参照引入了其全部内容。

[0385] 工业实用性

[0386] 对于本发明的成型体的利用领域没有特别限制,可以作为广泛领域的工业材料加以利用。本发明的成型体由于质量轻、抗冲击性优异,可以特别适合用于结构构件、包装用材料、容器、缓冲材料、电气电子材料、汽车部件等。