



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 12 019 T2** 2007.05.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 553 128 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 9/12** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 12 019.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/08288**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 738 590.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/003065**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.06.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.01.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.05.2007**

(30) Unionspriorität:
2002192344 01.07.2002 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:
Polyplastics Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:
**MIYAZAKI, Hirotaka, Fuji-shi, Shizuoka 416-8533,
JP**

(74) Vertreter:
Lorenz und Kollegen, 89522 Heidenheim

(54) Bezeichnung: **VERSCHÄUMTER SPRITZGEGOSSENER GEGENSTAND UND SCHAUMSPRITZGIESSVERFAH-
REN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Schaumstoffspritzgussgegenstand, der durch Schaumspritzgießen eines spezifizierten Polyazetal-Kopolymerharzes unter Verwendung eines Fluids in einem überkritischen Zustand als Schaummittel erhalten wird, und ein Schaumstoffspritzgussverfahren.

Zugrundeliegende Technik

[0002] Kürzlich wurden von den Standpunkten von Sicherheits- und Umweltproblemen her Verfahren zum Schaumspritzgießen thermoplastischer Harze unter Verwendung von inerten Gasen wie zum Beispiel Kohlendioxidgas und Stickstoff als Schaummittel vorgeschlagen. Diese inerte Gase weisen jedoch eine geringe Löslichkeit gegenüber dem Harz auf, weshalb die Zellgrößen eines Schaumkörpers groß und dafür verantwortlich sind, dass sie ungleichmäßig werden, wobei die Gase in Bezug auf Erscheinungsbild, mechanische Festigkeit, Wärmeisolierung usw. ungenügend waren.

[0003] Ein Extrusionsschaumstoffspritzgießverfahren zum Erhalten eines Schaumstoffspritzgusskörpers, bei dem feine Zellen mit Größen von 2 bis 25 µm gleichmäßig verteilt sind, ist in dem U.S.-Patent Nr. 4,473,665 beschrieben. Bei dieser Technologie wird das inerte Gas unter Druck imprägniert, bis es in einem aus dem thermoplastischen Harz hergestellten Bogen gesättigt ist. Nachfolgend wird der Bogen auf eine Glasübergangstemperatur des thermoplastischen Harzes erwärmt und dann werden Zellkerne durch eine Verringerung des Druckes erzeugt, um das in das Harz imprägnierte Gas in einen Übersättigungszustand zu bringen, wobei das Wachstum von Zellen durch schnelle Abkühlung gesteuert wird. Alternativ ist ein Verfahren offenbart, welches Folgendes umfasst: Produktion der Zellkerne durch vorheriges Erwärmen und Schmelzen des thermoplastischen Harzes, indem das inerte Gas unter Druck gesättigt wird, um es unter Druck zu formen, und nachfolgende Kühlung und Verringerung des Druckes; und dann Steuerung der Zellgrößen durch Abkühlung.

[0004] Beim Spritzgussverfahren, bei dem ein Schaumstoffgussgegenstand durch Auflösen von überkritischem Stickstoff als Schaummittel in einem Herz erhalten wird, werden während oder nach dem Füllen des Harzes in einen Gießformhohlraum Zellen erzeugt.

[0005] Es ist zu bemerken, dass bei einem Polyazetalharz die Kristallisationsrate schnell ist und somit die Wärme durch die Gießform während des Schrittes des Füllens des Harzes in die Gießform entweicht, weshalb die Kristallisation fortschreitet, wobei sich gleichzeitig die Viskosität des Harzes erhöht. Wenn sich die Viskosität des Harzes erhöht, ist eine große Kraft zum Entfernen des Harzes erforderlich, wenn die Zellen erzeugt werden, und der Schaum wird schwierig zu erzeugen. Wenn die Anzahl von erzeugten Zellen klein ist, erhöht sich das Volumen pro Blase, die Zellen werden groß, und es wird eine Beanspruchung auf Zellabschnitte eines gegossenen Gegenstandes konzentriert, um physikalische Eigenschaften zu verringern, und zwar insbesondere Zähigkeit.

[0006] In der JP 7-126481 A ist eine Beschreibung in Bezug auf einen Spritzgusskörper mit hervorragender Wetterbeständigkeit vorhanden, wobei ein wetter(-licht-) beständiges Stabilisationsmittel mit einem Polyazetal-Kopolymerharz mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr gemischt wird. Es wird jedoch durch das Spritzgießen einer Zusammensetzung, die mit einem Fluid in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägniert ist, kein Spritzgusskörper erhalten, wie beschrieben.

[0007] In der JP 7-165936 A ist eine Beschreibung in Bezug auf einen Polyazetal-Kopolymerharzgusskörper vorhanden, der im Wesentlichen keine Hautschicht aufweist und in einer Metallgießform gegossen wird, deren Oberfläche mit 0,01 bis 2 mm einer adiabatischen Schicht überzogen wird, die aus einem hitzebeständigen Polymer mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,002 Kalorien/cm Sekunde°C (0,84 W/mk) oder weniger besteht. Dies ist jedoch die Beschreibung in Bezug auf einen Schmelzpunkt, eine Dicke der Hautschicht und eine Genauigkeit von Zahnrädern in dem gegossenen Körper, die durch gewöhnlichen Spritzguss erhalten wird, ist jedoch nicht die Erfindung, die den Schaumstoffspritzgusskörper betrifft, der durch Spritzguss unter Verwendung des Fluids in einem überkritischen Zustand als Schaummittel erhalten wird, und die besondere Oberflächenrauheit des geschäumten Gegenstandes und die Wirkungen der Kristallisationszeit sind nicht beschrieben.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Schaumstoffspritzgussgegenstandes mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften und geringer Oberflächenrauheit durch Verwendung eines Polyazetalharzes, und ein Gießverfahren für denselben.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat herausgefunden, dass in einem gegossenen Gegenstand durch Verwendung eines Polyazetals mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr viele feine Zellen gleichmäßig erzeugt werden, zum Beispiel ein Polyazetal-Kopolymer, welches eine Oxyalkyleneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen bei 3 bis 30 Gewichts-% aufweist, und zwar beim Spritzgießen eines mit einem Fluid in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägnierten Harzes, wobei dann die oben genannten Probleme gelöst werden können. Der Erfinder hat weiterhin herausgefunden, dass dann, wenn das oben genannte Harz unter Verwendung einer Gießform gegossen wird, die aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK oder weniger in mindestens einem Teil der Oberfläche auf einer Hohlraumseite aufweist, der gegossene Gegenstand in Bezug auf die Oberflächenrauheit beträchtlich verbessert wird, und hat die vorliegende Erfindung vervollständigt.

[0010] Das heißt, dass gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Schaumstoffspritzgussgegenstand bereitgestellt wird, der umfasst, dass er durch Schaumspritzgießen einer Harzzusammensetzung erhalten wird, wobei ein Polyazetal-Kopolymerharz (A) mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr mit einem Fluid (B) in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägniert wird.

[0011] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung weist bei dem Schaumstoffspritzgussgegenstand das Polyazetal-Kopolymerharz (A) eine Oxymethyleinheit als eine hauptbestandteilbildende Einheit auf und enthält eine Oxyalkyleneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen bei 3 bis 30 Gewichts-%.

[0012] Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist bei dem Schaumstoffspritzgussgegenstand gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Kopolymerisationsmonomer, welches die Oxymethyleinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ergibt, mindestens ein aus der aus Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan, Diethylenglykolformal, 1,3-Propandiolformal, 1,4-Butandiolformal, 1,5-Pentandiolformal und 1,6-Hexandiolformal bestehenden Gruppe ausgewähltes Element.

[0013] Gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt bei dem Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem beliebigen von dem ersten bis dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Schmelzindex des Polyazetal-Kopolymerharzes 2 bis 30 g/10 Minuten.

[0014] Gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung ist bei dem Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem beliebigen von dem ersten bis vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung das Fluid (B) Stickstoff und/oder Kohlendioxid.

[0015] Gemäß einem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird bei dem Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem beliebigen von dem ersten bis fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung das Spritzgießen unter Verwendung einer Gießform ausgeführt, die aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK oder weniger in mindestens einem Teil der Oberfläche auf einer Hohlraumseite aufweist.

[0016] Gemäß einem siebten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Gießen eines Schaumstoffspritzgussgegenstandes bereitgestellt, welches Spritzgießen einer Harzzusammensetzung umfasst, wobei ein Polyazetal-Kopolymerharz (A) mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr mit einem Fluid (B) in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägniert wird, und zwar unter Verwendung einer Gießform, die aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mk oder weniger in mindestens einem Teil der Oberfläche einer Hohlraumseite aufweist.

Bester Modus zur Ausführung der Erfindung

[0017] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind unten veranschaulicht.

Polyazetal-Kopolymerharz (A)

[0018] Ein bei der vorliegenden Erfindung verwendetes Polyazetal-Kopolymerharz (A) weist eine Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr, vorzugsweise 10 bis 60 Minuten, und insbesondere 15 bis 30 Minuten auf.

[0019] Die bei der vorliegenden Erfindung genannte Kristallisationszeit bezieht sich auf eine Zeit von dem Beginn der Zurückhaltung bis zu dem Zeitpunkt, wenn der Scheitelpunkt einer exothermen Spitze auf Grund von Kristallisation erreicht ist, wenn das Polyazetal-Kopolymerharz (A) für 5 Minuten auf 200°C gehalten wird, wo-

bei danach eine Temperatur mit einer Rate von 10°C/Minute auf 152°C abgesenkt und unter Verwendung eines Differential-Scanning-Kalorimeters (nachfolgend als DSC bezeichnet) auf 152°C gehalten wird, was bedeutet, je kürzer die Kristallisationszeit, umso höher die Kristallisationsrate.

[0020] Wenn die Kristallisationszeit des Polyazetal-Kopolymerharzes (A) kürzer als 5 Minuten ist, wird die Wärme von einer Gießform in einem Schritt des Füllens des Harzes in die Gießform zerstreut und somit fährt die Kristallisation fort und die Viskosität des Harzes erhöht sich. Wenn sich die Viskosität des Harzes erhöht, ist eine große Kraft zum Entfernen des Harzes erforderlich, wenn die Zellen erzeugt werden, und die Erzeugung der Schaumstoffe wird schwierig. Wenn weniger Zellen erzeugt werden, erhöht sich das Volumen pro Blaseneinheit, mit anderen Worten ausgedrückt werden die Blasen groß, und es gibt dahingehend Probleme, dass die Beanspruchung auf Zellenabschnitte eines gegossenen Gegenstandes konzentriert wird, um physikalische Eigenschaften, insbesondere Zähigkeit, zu verringern.

[0021] Das Polyazetal-Kopolymerharz (A) gemäß der vorliegenden Erfindung wird so erhalten, dass es ermöglicht, dass ein Polyoxymethylen-Hauptkette auf Zufallsbasis eine Oxyalkyleneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen bei 3 bis 30 Gewichts-% enthält. Wenn die Menge der Oxyalkyleneinheit weniger als 3 Gewichts-% beträgt, ist die Kristallisationsrate zu hoch, während dann, wenn die Menge mehr als 30 Gewichts-% beträgt, die Kristallisationsrate zu niedrig ist und somit eine ausreichende Kristallisation nicht durch ein gewöhnliches Gießverfahren erhalten wird, was zu ungenügenden physikalischen Eigenschaften und dergleichen führt.

[0022] Beispiele eines Kopolymerisationsmonomers, welches die Oxymethyleneneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ergibt, umfassen Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan, Diethylenglykolformal, 1,3-Propandiolformal, 1,4-Butandiolformal, 1,5-Pentandiolformal und 1,6-Hexandiolformal usw. Diese Kopolymerisationsmonomere können alleine oder als Mischung mit zwei oder mehr verwendet werden.

[0023] Ein Schmelzindex (ein Wert, der bei 190°C mit einer Last von 2,160 'g=2.160 g gemäß ASTM-D1238 (Einheit: g/10 Minuten), nachfolgend als MI bezeichnet) des oben genannten Polyazetal-Kopolymerharzes (A) ist nicht besonders begrenzt, wobei es jedoch in Bezug auf die Gießformbarkeit wünschenswert ist, dass der Wert 2 bis 30 g/10 Minuten, und vorzugsweise 4,5 bis 14 g/10 Minuten beträgt. Wenn der MI kleiner als 2 g/10 Minuten ist, ist eine Harzviskosität in einem Gießformhohlraum sogar hoch, wenn die Kristallisationsrate niedrig ist, und Schaumstoff wird begrenzt. Unterdessen ist dann, wenn der MI größer als 30 g/10 Minuten ist, ein Schaumstatus zu bevorzugen, wobei jedoch das Harz selbst unerwünschterweise zerbrechlich ist, und ein gegossener Gegenstand auf Grund der Verringerung der Zähigkeit durch den Schaumstoff extrem zerbrechlich wird.

Fluid (B)

[0024] Bei der vorliegenden Erfindung wird ein Fluid (B) wie zum Beispiel Stickstoff, Kohlendioxid oder eine Mischung derselben als ein Schaummittel nach der Imprägnierung des Fluids in einem überkritischen Zustand in das Harz verwendet. Bei Stickstoff beträgt ein kritischer Druck 33,5 kg/cm² (3,28 MPa) und eine kritische Temperatur ist -147°C und bei Kohlendioxid ist der kritische Druck 75,3 kg/cm² (7,38 MPa) und die kritische Temperatur beträgt 31,4°C.

[0025] In Abhängigkeit von der Art des Harzes ist es dann, wenn Kohlendioxid und Stickstoff kombiniert werden, leichter, Zellen feiner und dichter zu gestalten. Ein Mischungsverhältnis von Kohlenstoff/Stickstoff wird aus einem Bereich von 95/5 bis 5/95 in Bezug auf das Volumenverhältnis in Übereinstimmung mit dem Zweck ausgewählt.

Kleines Schaummittel

[0026] Bei der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, wenn notwendig, um den Schaumstoff einheitlich zu machen, als ein kleines Schaummittel ein Pyro-Schaummittel zu kombinieren, welches Kohlendioxid oder Stickstoff durch thermischen Abbau mit einem überkritischen Schaummittel produziert. Beispiele des Pyro-Schaummittels umfassen Azodikarbonamid, N,N-Dinitrosopenta-Tetramin, Azobisisobutyronitril, Zitronensäure und Natriumbikarbonat usw. Eine Zusatzmenge des kleinen Schaummittels beträgt 0,001 bis 10 Gewichtsteile auf der Grundlage von 100 Gewichtsteilen des Harzes.

Schaumstabilisator

[0027] Bei der vorliegenden Erfindung können, wenn notwendig, zur Steuerung von Zellgrößen in Hinblick auf die Produktion feiner Zellen unterschiedliche Schaumstabilisatoren zu dem Harz hinzugegeben werden. Die Schaumstabilisatoren umfassen Organopolysiloxan oder aliphatische Karbonsäuren und Derivate derselben.

[0028] Organopolysiloxan umfasst Polydimethylsiloxan, Polydiphenylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, Polymethylwasserstoffsiloxan und modifiziertes Organopolysiloxan, wobei das Organopolysiloxan mit einer epoxygruppenhaltigen Verbindung, einer aminogruppenhaltigen Verbindung, einer esterbindungshaltigen Verbindung und dergleichen modifiziert ist. Aliphatische Karbonsäuren und die Derivate derselben umfassen aliphatische Karbonsäuren, Säureanhydrid, Alkalimetallsalze, Alkalierdmetallsalze und Fluoralkanester. Beispiele der aliphatischen Karbonsäuren umfassen Laurinsäure, Stearinsäure, Krotonsäure, Ölsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und Montansäure. Die Fluoralkanestergruppen umfassen Fluoralkanestergruppen, die Fluoralkanestergruppen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen umfassen, und umfassen Fluoralkanester von Stearinsäure, Montansäure und dergleichen. Diese können in Mischungen mit zwei oder mehr verwendet werden. Die Zusatzmenge des Schaumstabilisators beträgt 0,01 bis 10 Gewichtsteile auf der Grundlage von 100 Gewichtsteilen des Harzes.

Schaumbläschenmittel

[0029] Bei der vorliegenden Erfindung kann, wenn notwendig, anorganisches feines Pulver oder organisches Pulver als Schaumbläschenmittel beigemischt werden.

[0030] Das anorganische Pulver umfasst zum Beispiel Talk, Kalziumkarbonat, Ton, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Glasperlen, Glaspulver, Titanoxid, Ruß und Kieselerdeanhydrid usw. Eine Partikelgröße des Schaumbläschenmittels beträgt vorzugsweise 100 µm oder weniger, und insbesondere vorzugsweise 5 µm oder weniger.

[0031] Die Beimischungsmenge des Schaumbläschenmittels beträgt 0,001 bis 10 Gewichtsteile auf der Grundlage von 100 Gewichtsteilen des Harzes.

Weitere Zusätze

[0032] Bei der vorliegenden Erfindung können dem Harz in Abhängigkeit von dem Zweck Weichmacher, Schmiermittel, Stabilisatoren, Füllstoffe, Verstärker, Färbemittel und dergleichen beigemischt werden.

Spritzgießmaschineneinheit

[0033] Eine bei der vorliegenden Erfindung verwendete Spritzgießmaschineneinheit ist nicht besonders begrenzt, solange ein Fluid für Schaumstoff in das Harz imprägniert werden kann, indem es in einem überkritischen Zustand geknetet wird, und umfasst einen Schrauben-Inline-Typ, einen Schrauben-Vorweichmacher-Typ, einen Kolben-Typ und dergleichen.

[0034] Bei der Spritzgießmaschineneinheit wird das Harz von einem Trichter geliefert und das Schaummittel wird eingeleitet, wenn das Harz erwärmt und geschmolzen wird, wobei es geknetet wird, um eine Harzzusammensetzung in einem Zustand auszubilden, in dem das geschmolzene Harz mit dem überkritischen Schaummittel imprägniert wird. Es wird bevorzugt, dass bei der Spritzgießmaschineneinheit ein Druck- und ein Temperaturzustand in Bezug auf eine Düse in einem überkritischen Zustand gehalten wird, der gleich oder mehr als der kritische Druck und die kritische Temperatur des Schaummittelfluids ist, und bei höherer Temperatur und Druck als diejenige des Harzes in einem Anguss bzw. Einlauftrichter.

[0035] Ein Verfahren zum Imprägnieren des Schaummittels in das geschmolzene Harz in die Spritzgießmaschineneinheit ist nicht besonders begrenzt und Beispiele davon umfassen ein Verfahren zum Einspritzen des Schaummittels in einem gasförmigen Zustand unter Druck, ein Verfahren zum Einspritzen des Schaummittels in einem flüssigen Zustand durch eine Kolbenpumpe, und ein Verfahren zum Einspritzen des Schaummittels in einem überkritischen Zustand.

Gießform für Spritzgießen

[0036] Eine Gießform zum Spritzgießen bei der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders begrenzt.

[0037] So wird es zum Beispiel durch die Verwendung eines Angusses und einer Abstichrinne mit kleiner Größe, wobei wirksame Größen L_m des Angusses und der Abstichrinne für Gießknochenquerschnitt das 1,0 bis 1,7fache eines Düsendurchmessers L_n der Spritzgussmaschineneinheit betragen, möglich, den Schaum in dem Anguss und der Abstichrinne zu vermeiden, wenn die Harzzusammensetzung, in die das überkritische Schaummittel in das Harz imprägniert wird, in einen Hohlraum gefüllt wird, und zwar über den Anguss, die Abstichrinne und den Gießknochen der Gießform durch die Spritzgießeinheit. Das heißt, wenn die Harzzusammensetzung von der Einspritzeinheit in die Gießform eingespritzt wird, wird der Druck freigegeben und beginnt der Schaum, sich auszubilden, wobei jedoch bei Verwendung des Angusses und der Abstichrinne in diesem Bereich ein Freigabequerschnitt des Druckes klein ist, und somit die Ausbildung des Schaumes in dem Anguss und der Abstichrinne nicht erleichtert wird.

[0038] Bei der vorliegenden Erfindung kann der Anguss mit der Abstichrinne verbunden oder er kann ohne Bereitstellung der Abstichrinne direkt mit dem Tor verbunden sein.

[0039] Bei der vorliegenden Erfindung kann der Anguss einen einheitlichen Durchmesser aufweisen, wobei es jedoch bevorzugt wird, dass der Durchmesser auf einer Düsenseite klein ist und der Durchmesser in Richtung der Abstichrinne oder in Richtung des Tores größer wird. Bei Bereitstellung der Abstichrinne kann die Abstichrinne einen einheitlichen Durchmesser aufweisen, wobei es auch möglich ist, den Durchmesser in Richtung des Tores nach und nach zu erhöhen.

[0040] Bei der vorliegenden Erfindung kann dann, wenn die Harzzusammensetzung, bei der das Polyazetal-Kopolymerharz (A) mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr mit dem Fluid (B) in einem überkritischen Zustand imprägniert wird, wenn das Schaummittel spritzgegossen wird, die gewöhnliche Gießform verwendet werden, wobei es jedoch durch die Verwendung der Gießform, wovon mindestens ein Teil aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK, vorzugsweise 4 bis 0,1 W/mK aufweist, ermöglicht wird, den gegossenen Gegenstand zu erhalten, bei dem die Oberflächenrauheit eines Spritzgussgegenstandes und Schwankungen desselben extrem niedrig sind.

[0041] Daher ist es möglich, zum Beispiel die Gießform zu verwenden, bei der die Oberfläche des Gießformhohlraumes mit dem Werkstoff überzogen wird, der die Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK oder weniger aufweist, zum Beispiel ein wärmebeständiges Harz, insbesondere ein Fluorharz, welches eine hervorragende Hitzebeständigkeit und Gießformlösbarkeit von dem eingefüllten Harz aufweist. Wenn die Gießformoberfläche unter Verwendung des wärmebeständigen Harzes überzogen wird, beträgt eine Dicke einer Harzschicht 0,01 bis 2 mm, vorzugsweise 0,1 bis 1 mm. Eine überzogene Seite der Gießform kann eine feststehende Gießformseite oder bewegliche Gießformseite oder beides, oder ansonsten ein notwendiger Teil davon sein.

Herstellung der Harzzusammensetzung

[0042] Bei der vorliegenden Erfindung können das oben genannte Harz und, wenn notwendig, der Schaumstabilisator, das Schaumbläschenmittel und die anderen Zusätze gleichzeitig von dem Trichter der Spritzgussmaschineneinheit beigemischt werden oder eine Zusammensetzung kann zuvor mittels eines Schmelz-/Knetverfahrens unter Verwendung eines Mixers, einer Mischwalze, einer Knetvorrichtung, einer Brabender-Vorrichtung und dergleichen hergestellt werden.

[0043] Eine Harzzusammensetzung zum Schaumstoffspritzgießen wird durch die Beimischung des Schaummittels unter Druck zu dem geschmolzenen Harz oder zu einer Harzzusammensetzung erhalten, welcher der Schaumstabilisator usw. beigemischt wird. Insbesondere wird zum Beispiel Stickstoff und/oder Kohlendioxid, welches in eine Bombe eingefüllt wurde, durch Aufbringen von Druck mit einer Pumpe und wenn notwendig durch Anheben der Temperatur in das geschmolzene Harz in einen Zylinder der Spritzgussmaschine geliefert.

[0044] Ein Verhältnis des Schaummittels liegt in dem Bereich, in dem das Schaummittel in das Harz gesättigt und imprägniert werden kann, und obwohl dies von der Art des Harzes, der Temperatur und dem Druck abhängig ist, beträgt das Verhältnis des Schaummittels 0,01 bis 25 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gewichtsteile auf der Grundlage von 100 Gewichtsteilen des Harzes.

[0045] Die mit dem Schaummittel imprägnierte Harzzusammensetzung wird zum Beispiel auf 50 bis 350 kg/cm² (4,9 bis 34,3 MPa), vorzugsweise auf 100 bis 300 kg/cm² (9,8 bis 29,4 MPa); 90 bis 400°C, vorzugsweise 100 bis 300°C in dem Zylinder der Spritzgussmaschineneinheit gehalten.

[0046] In dem Zylinder kann die Harztemperatur auch auf eine zur Schaumbildung geeignete Temperatur an

der Seite in der Nähe der Düse abgesenkt werden oder, wenn notwendig, kann auch ein Übersättigungszustand hergestellt werden.

[0047] Bei einem Schaumstoffgussgegenstand der vorliegenden Erfindung beträgt die Durchschnittsgröße 1 bis 60 μm , vorzugsweise 1 bis 50 μm , wobei eine Maximalgröße der Zellen 100 μm oder weniger, vorzugsweise 80 μm oder weniger beträgt, wobei ein einheitlicher Schaumbildungszustand an den Tag gelegt wird und viele Schaumbildungsbereiche nicht in der Oberfläche mit glatter Oberfläche erscheinen.

[0048] Insbesondere ist es durch die Verwendung der Gießform, bei der mindestens ein Teil des Gießformhohlraumes aus dem Werkstoff hergestellt ist, der die Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mk oder weniger aufweist, möglich, den gegossenen Gegenstand zu erhalten, bei dem die Oberflächenrauheit des Spritzgussgegenstandes 3 μm oder weniger beträgt, vorzugsweise 2,0 μm oder weniger, und die Schwankung davon 0,3 μm oder weniger, vorzugsweise 0,2 μm oder weniger beträgt.

Beispiele

[0049] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung an Hand von Beispielen spezifischer veranschaulicht, wobei die vorliegende Erfindung jedoch nicht durch diese Beispiele begrenzt ist.

[Beispiel 1]

[0050] Durch die Verwendung eines Endlosmischreaktors, der aus einer Trommel mit einer Form bestand, bei der zwei Kreise einander im Querschnitt überlappen, und mit einem Mantel ausgestattet sind, damit außen ein Heiz-(Kühl)-Medium umlaufen kann, und Drehwellen mit Paddeln, mit Drehen von zwei Drehwellen mit Paddeln bei 150 U/min., wurden 6 Gewichtsteile von 1,3-Dioxolan als ein Kopolymerisationsmonomer zu 100 Gewichtsteilen von Trioxan beigemischt, wobei weiterhin Methylal ununterbrochen als ein Molekulargewichtsanpasser geliefert wurde, und wobei Bortrifluorid als ein Katalysator ununterbrochen mit 0,005 Gewichts-% auf der Grundlage von Trioxan beigemischt wurde, um eine Substanzpolymerisation auszuführen.

[0051] Als ein von einem Polymerisationsreaktor ausgestoßenes Reaktionsprodukt schnell durch eine Feinmahlanlage hindurchgeführt wurde, wurde es einer wässrigen Lösung bei 60°C beigemischt, die 0,05 Gewichts-% Triethylamin enthielt, um den Katalysator zu deaktivieren. Weiterhin wurde nach dem Abscheiden, Waschen und Trocknen ein Roh-Polyazetal-Kopolymer erhalten.

[0052] Dann wurden 4 Gewichtsteile einer wässrigen Lösung von 5 Gewichts-% Triethylamin und 0,3 Gewichtsteile Pentaerythritoltetrakis [3(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl)propionat] 100 Gewichtsteilen des Roh-Polyazetal-Kopolymers beigemischt und bei 210°C durch einen Doppelwellenextruder geschmolzen/geknetet, um instabile Anteile zu entfernen. Für das sich ergebende Polyazetal-Kopolymer wurde eine Kopolymerzusammensetzung davon als ^1H -NMR-Messung unter Verwendung von Hexafluorisopropanol- d^2 als ein Lösungsmittel identifiziert und eine Gesamtendgruppenmenge wurde durch Spitzenbereiche entsprechend jeweiliger Termini quantifiziert.

[0053] Als Stabilisatoren wurden 0,03 Gewichtsteile Pentaerythritoltetrakis [3(3,5-Di-Tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl)propionat] und 0,15 Gewichtsteile von Melamin 100 Gewichtsteilen des erhaltenen Polyazetal-Kopolymers beigemischt und bei 210°C durch einen Doppelwellenextruder geschmolzen/geknetet, um eine pelletförmige Polyazetalharzzusammensetzung zu ergeben. Die Kristallisationszeit und MI dieses Harzes betragen jeweils 15 min. und 9 g/10 min.

[0054] Unter Verwendung dieses Harzes in einer Gießform mit einer Dicke von 2,0 mm für den ISO-Dumbbell-Test wurde die Temperatur eines Zylinders einer Einspritzeinheit auf 190°C eingestellt, die Temperatur der Gießform wurde auf 80°C eingestellt, Stickstoff mit 10 MPa und 40°C wurde als ein Schaummittel in eine Weichmachereinheit eingespritzt, Messungen des Harzes wurden verändert und Spritzgießen wurde durch schrittweise Verringerung des in den Hohlraum eingespritzten Harzes ausgeführt.

[0055] Als Ergebnis war das Gewicht eines Schaumstoffgussgegenstandes 10% leichter als das Gewicht eines Schaumstoffgussgegenstandes, der unter denselben Gießbedingungen ohne Verwendung des Schaummittels erhalten wurde (in Table 1, shown as a rate of weight decrease, the same applies the following)=(in Tabelle 1, dargestellt als Verringerung der Gewichtsrate, wobei das Folgende gilt). Die Zugfestigkeit betrug 45 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 880 MPa, die Zugdehnung betrug 60%, die Oberflächenrauheit in einer senkrechten Richtung zu einer Fluidströmungsrichtung um ein Fluidströmungsende betrug 5,5 μm , wobei sich

günstige physikalische Eigenschaften zeigten. In Bezug auf die Schwankungen (Maximum – Minimum) der physikalischen Eigenschaften in 5 Mustern betrug die Zugfestigkeit 3 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 20 MPa und die Zugdehnung betrug 3%, was extrem klein ist, und der Gegenstand kann auf bedeutende Art und Weise auf mechanische Teile angewandt werden, bei denen die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung sind.

[0056] Weiterhin betrug die Oberflächenrauheit in einer Richtung senkrecht zu einer Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende (durchschnittliche 10-Punkterauheit gemäß JIS BO601) 4,5 µm, und die Schwankungen der 5 Muster betrugen 0,3 µm, was klein war, wobei es möglich ist, in bedeutendem Umfang mechanische Teile anzuwenden, bei denen keine Bedeutung in Bezug auf die Oberflächenrauheit besteht. Unterdessen wurden, wenn der Gegenstand an einer beliebigen Stelle zwischen Meßgeräten gebrochen, und die Zellen an einer gebrochenen Fläche überprüft wurden, viele Zellen erzeugt und es wurden relativ einheitliche Zellen mit einer Maximalgröße von 50 µm beobachtet.

[Beispiel 2]

[0057] Es wurden dieselben Polymerisations- und Gießverfahren wie die in Beispiel 1 mit der Ausnahme ausgeführt, dass eine Beimischungsmenge von 1,3-Dioxolan, die das Kopolymerisationsmonomer war, auf 5 Gewichtsteile verändert wurde.

[0058] Die Kristallisationszeit und MI des Harzes betrugen etwa 5 min. und 9 g/10 min.

[0059] Als Ergebnis wurde bei dem gegossenen Gegenstand durch genügende Übertragung der Gießform das Gewicht um 10% verringert, die Zugfestigkeit betrug 42 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 860 MPa, die Zugdehnung betrug 48% und daher zeigten sich günstige physikalische Eigenschaften. In Bezug auf die Schwankungen bei 5 Mustern betrug die Zugfestigkeit 4 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 40 MPa und die Zugdehnung betrug 4%, was sehr klein ist, und der Gegenstand kann auf mechanische Teile angewandt werden, bei denen die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung sind.

[0060] Weiterhin betrug die Oberflächenrauheit in einer Richtung senkrecht zu einer Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende 4,7 µm, die Schwankungen der 5 Muster betrugen 0,4 µm, was klein war, wobei es möglich ist, den Gegenstand in bedeutendem Umfang bei mechanischen Teilen anzuwenden, bei denen keine Bedeutung in Bezug auf die Oberflächenrauheit besteht. Unterdessen wurden, wenn der Gegenstand an einer beliebigen Stelle zwischen Meßgeräten gebrochen und die Zellen an einer gebrochenen Fläche überprüft wurden, viele Zellen erzeugt und es wurden relativ einheitliche Zellen mit einer Maximalgröße von 70 µm beobachtet.

[Beispiel 3]

[0061] Es wurde ein gegossener Gegenstand durch dieselben Werkstoffe und das Gießverfahren wie diejenigen in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Oberfläche an einer Fixierungsseite eines Gießformhohlraumes mit Teflonblech PFA-500LP überzogen wurde, welches von DuPont erhältlich ist (Dicke: 125 µm, Wärmeleitfähigkeit: 0,2 W/mk). Als Ergebnis betrug die Oberflächenrauheit in der Richtung senkrecht zu der Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende an der mit dem Teflonblech überzogenen Seite 1,5 µm, die Schwankungen der 5 Muster betrugen 0,1 µm, was klein war, wobei es möglich ist, den Gegenstand in bedeutendem Umfang bei mechanischen Teilen anzuwenden, bei denen Bedeutung in Bezug auf die Oberflächenrauheit besteht.

[Beispiel 4]

[0062] Es wurde ein gegossener Gegenstand durch dieselben Werkstoffe und das Gießverfahren wie diejenigen in Beispiel 2 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Oberfläche an einer Fixierungsseite eines Gießformhohlraumes mit Teflonblech PFA-500LP überzogen wurde, welches von DuPont erhältlich ist (Dicke: 125 µm, Wärmeleitfähigkeit: 0,2 W/mk). Als Ergebnis betrug die Oberflächenrauheit in der Richtung senkrecht zu der Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende an der mit dem Teflonblech überzogenen Seite 2,0 µm, die Schwankungen der 5 Muster betrugen 0,2 µm, was klein war, wobei es möglich ist, den Gegenstand in bedeutendem Umfang bei mechanischen Teilen anzuwenden, bei denen Bedeutung in Bezug auf die Oberflächenrauheit besteht.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0063] Es wurden dieselben Polymerisations- und Gießverfahren wie die in Beispiel 1 mit der Ausnahme ausgeführt, dass die Beimischungsmenge von 1,3-Dioxolan, die ein Kopolymerisationsmonomer war, auf 3,4 Gewichtsteile verändert wurde.

[0064] Die Kristallisationszeit und MI des Harzes betrugen etwa 5 min. und 9 g/10 min.

[0065] Als Ergebnis wurde bei dem gegossenen Gegenstand durch genügende Übertragung der Gießform das Gewicht um 10% verringert, die Zugfestigkeit betrug 36 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 780 MPa und die Zugdehnung betrug 25%. Die Dehnung war besonders schwach, weshalb es ein Problem mit den physikalischen Eigenschaften gab.

[0066] In Bezug auf die Schwankungen der 5 Muster betrug die Zugfestigkeit 8 MPa, das Zugelastizitätsmodul betrug 120 MPa und die Zugdehnung betrug 10%, was groß war, wobei er schwierig auf mechanische Teile anwendbar ist, bei denen physikalische Eigenschaften von Bedeutung sind. Weiterhin betrug die Oberflächenrauheit in einer Richtung senkrecht zu der Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende 8,0 µm, wobei die Schwankungen von 5 Mustern 0,8 µm betrugen, was groß war, und wobei der Gegenstand auf die Anwendung ausschließlich auf gegossene Gegenstände begrenzt ist, die überhaupt nicht von der Oberflächenrauheit beeinflusst werden.

[0067] Unterdessen wurden, wenn der Gegenstand an einer beliebigen Stelle zwischen Meßgeräten gebrochen wurde, und Zellen an einer gebrochenen Fläche beobachtet wurden, einige wenige Zellen beobachtet, und es wurden die großen Zellen mit einer Maximalgröße von 150 µm beobachtet.

[Vergleichsbeispiel 2]

[0068] Es wurde ein gegossener Gegenstand durch denselben Werkstoff und das Gießverfahren wie diejenigen in Vergleichsbeispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass die Oberfläche an einer Fixierungsseite eines Gießformhohlraumes mit Teflonblech PFA-500LP überzogen wurde, welches von DuPont erhältlich ist (Dicke: 125 µm, Wärmeleitfähigkeit: 0,2 W/mk).

[0069] Als Ergebnis betrug die Oberflächenrauheit in der Richtung senkrecht zu der Fluidströmungsrichtung um das Fluidströmungsende an der mit dem Teflonblech überzogenen Seite 6,0 µm, die Schwankungen der 5 Muster betrugen 0,3 µm, die kleiner wurden als der gewöhnliche Gießformabschnitt, was aber nicht genügend war, wobei die Anwendung nur auf die gegossenen Gegenstände begrenzt ist, die überhaupt nicht von der Oberflächenrauheit beeinflusst werden.

Tabelle 1

Kopolymerisationskomponente		Beispiel				Vergleichsbeispiel	
		1	2	3	4	1	2
1,3-Dioxolan	Gewichtsteile	6	5	6	5	3,4	3,4
Oxyethylen-einheit	Gewichts-%	3,6	3,0	3,6	3,0	2,0	2,0
Kristallisationszeit	Minuten	15	5	15	5	2	2
MI	g/10 min.	9	9	9	9	9	9
Schmelzpunkt	°C	160	161	160	161	163	163
Gewichtsabnahme	%	10	10	10	10	10	10
Maximale Zellen-größe	µm	50	70	50	70	150	150
Zugfestigkeit (Schwankung)	MPa	45 (3)	42 (4)	45 (3)	42 (4)	36 (8)	36 (8)
Zugelastizitätsmodul (Schwankung)	MPa	880 (20)	860 (40)	880 (20)	860 (40)	780 (120)	780 (120)
Zugdehnung (Schwankung)	%	60 (3)	48 (4)	60 (3)	48 (4)	25 (10)	25 (10)
Oberflächen- rauheit (Schwankung)	µm	4,5 (0,3)	4,7 (0,4)	1,5 (0,1)	2,0 (0,2)	8,0 (0,8)	6,0 (0,3)

Industrielle Anwendbarkeit

[0070] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einen Schaumstoffspritzgussgegenstand zu erhalten, der aus einem Polazetal-Kopolymer hergestellt ist, welches viele einheitliche Zellstrukturen aufweist, wobei es hervorragende mechanische Eigenschaften und eine geringe Oberflächenrauheit aufweist.

[0071] Außerdem wurde durch Beschichten der Gießformoberfläche mit dem Werkstoff, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mk oder weniger aufweist, die Oberflächenrauheit merklich verbessert, und ihr Grad war ein überraschendes Ergebnis, welches Kopolymerharze außerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung nicht erreichen konnten.

Patentansprüche

1. Schaumstoffspritzgussgegenstand, der durch Spritzgießen einer Harzzusammensetzung erhalten wird, wobei ein Polyazetal-Kopolymerharz (A) mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr mit einem Fluid (B) in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägniert wird.
2. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er Zellen mit einer Maximalgröße von 100µm oder weniger aufweist.
3. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyazetal-Kopolymerharz (A) eine Oxymethyleneinheit als eine §main constitutional unit=hauptbestandteilbildende Einheit aufweist und eine Oxyalkyleneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen bei 3 bis 30 Gewichts-% enthält.
4. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kopolymerisationsmonomer, welches die Oxymethyleneinheit mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen ergibt, mindestens ein aus der aus Ethylenoxid, 1,3-Dioxolan, Diethylenglykolformal, 1,3-Propandiolformal, 1,4-Butandiolformal, 1,5-Pentandiolformal und 1,6-Hexandiolformal bestehenden Gruppe ausgewähltes Element umfasst.
5. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

ein Schmelzindex des Polyazetal-Kopolymerharzes 2 bis 30 g/10 Minuten beträgt.

6. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluid (B) Stickstoff und/oder Kohlendioxid umfasst.

7. Schaumstoffspritzgussgegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzgießen unter Verwendung einer Gießform ausgeführt wird, die aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mK oder weniger in mindestens einem Teil der Oberfläche auf einer Hohlraumseite aufweist.

8. Verfahren zum Gießen eines Schaumstoffspritzgussgegenstandes, welches Spritzgießen einer Harzzusammensetzung umfasst, wobei ein Polyazetal-Kopolymerharz (A) mit einer Kristallisationszeit von 5 Minuten oder mehr mit einem Fluid (B) in einem überkritischen Zustand als Schaummittel imprägniert wird, wobei es unter Verwendung einer Gießform ausgeführt wird, die aus einem Werkstoff hergestellt ist, der eine Wärmeleitfähigkeit von 5 W/mk oder weniger in mindestens einem Teil der Oberfläche auf einer Hohlraumseite aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen