



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116368190 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 09

(21) 申请号 202180073233.2

(22) 申请日 2021.12.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116368190 A

(43) 申请公布日 2023.06.30

(30) 优先权数据
2021-026367 2021.02.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/044078 2021.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/176316 JA 2022.08.25

(73) 专利权人 大科能宇菱通株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 安藤宏纪 平石谦太郎

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 顾营安 张志楠

(51) Int.Cl.
C08J 9/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2004051875 A, 2004.02.19
JP 2008127467 A, 2008.06.05
JP 2010116527 A, 2010.05.27
JP 2010254833 A, 2010.11.11
JP 2011037925 A, 2011.02.24

审查员 李胤

权利要求书1页 说明书23页

(54) 发明名称

发泡成型用热塑性树脂组合物及其发泡成型品

(57) 摘要

本发明提供一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,相对于1~20质量份的下述成分(A)、0~50质量份的下述成分(B)、以及40~90质量份的下述成分(C)的合计100质量份,含有0.1~10质量份的重均分子量为200万以上的高分子量树脂(D)。成分(A):在橡胶质聚合物(a)的存在下,将包含芳香族乙烯基化合物的乙烯基单体(b1)进行聚合而成的橡胶增强苯乙烯系树脂(A);成分(B):将包含芳香族乙烯基化合物的乙烯基单体(b2)进行聚合而成的苯乙烯系树脂(B);成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)。

1. 一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其按照合计100质量份的方式包含1质量份~20质量份的下述成分(A)、0质量份~50质量份的下述成分(B)、以及40质量份~90质量份的下述成分(C),并且相对于该成分(A)~(C)的合计100质量份,含有0.1质量份~10质量份的与该成分(A)~(C)不同且重均分子量为250万~700万的高分子量树脂(D),

成分(A):在橡胶质聚合物(a)的存在下,将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成的橡胶增强苯乙烯系树脂(A);

成分(B):将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成的苯乙烯系树脂(B);

成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)。

2. 如权利要求1所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,所述高分子量树脂(D)的重均分子量为250万~500万。

3. 如权利要求1或2所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,相对于所述成分(A)~(C)的合计100质量份,进一步包含0.1质量份~5质量份的化学发泡剂(E)。

4. 如权利要求1或2所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,相对于所述成分(A)~(C)的合计量100质量份,进一步包含0.1质量份~20质量份的无机填料(F)。

5. 如权利要求1或2所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其用于模芯回退型注射发泡成型。

6. 一种发泡成型品,其是将权利要求1至5中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物进行成型而成。

7. 一种发泡成型品,其是将权利要求1至5中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物进行模芯回退型注射发泡成型而成。

发泡成型用热塑性树脂组合物及其发泡成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其在注射发泡成型中表现出微细的发泡孔结构,无论发泡成型品的部位如何,发泡孔的大小都是均匀的,能够成型出机械性能优异、并且表面外观也优异的发泡成型品。本发明还涉及使用了该发泡成型用热塑性树脂组合物的发泡成型品。

背景技术

[0002] 在使用热塑性树脂的注射成型方法中,为了降低所使用的树脂分量、减轻重量等而在树脂材料中添加发泡剂来进行注射成型的注射发泡成型是众所周知的。作为注射发泡成型中使用的发泡剂,已知有偶氮二羧酰胺等热分解型化学发泡剂(专利文献1)。另外,还已知有不进行化学发泡而使用氮气、二氧化碳等作为发泡剂的物理发泡剂。此外还提出了使用超临界状态的物理发泡剂的方法。

[0003] 作为发泡成型用热塑性树脂组合物,提出了下述的组合物。

[0004] (1) 一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其特征在于,其含有:

[0005] 5~90质量%的橡胶增强苯乙烯系树脂(A),其是在橡胶质聚合物(a)的存在下将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成,并且以橡胶质聚合物(a)为基准,热环己烷溶解量为1~99质量%;

[0006] 0~85质量%的苯乙烯系树脂(B),其是将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成;

[0007] 10~90质量%的芳香族聚碳酸酯树脂(C);以及

[0008] 相对于上述成分(A)~(C)的合计100质量份为0.1~5质量份的化学发泡剂(D),

[0009] 相对于上述成分(A)~(C)的合计100质量%,橡胶质聚合物(a)的比例为3~50质量%(专利文献2)。

[0010] (2) 一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其特征在于,其含有:

[0011] 5~90质量%的橡胶增强苯乙烯系树脂(A),其是在橡胶质聚合物(a)的存在下将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成,并且以橡胶质聚合物(a)为基准,热环己烷溶解量为1~99质量%;

[0012] 0~85质量%的苯乙烯系树脂(B),其是将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成;

[0013] 10~90质量%的芳香族聚碳酸酯树脂(C);以及

[0014] 相对于上述成分(A)~(C)的合计100质量份为0.1~5质量份的化学发泡剂(D)、0.5~18质量份的滑石(E)、以及0.5~25质量份的纤维状填充材料(F),

[0015] 上述成分(A)~(C)的合计100质量%中,橡胶质聚合物(a)的比例为3~50质量%(专利文献3)。

[0016] 专利文献1:日本特开2008-133485号公报

[0017] 专利文献2:日本特开2010-254833号公报

[0018] 专利文献3:日本特开2011-37925号公报

[0019] 关于通过发泡成型用热塑性树脂组合物的注射发泡成型而得到的发泡成型品,要求下述(i)、(ii)。

[0020] (i) 在高的发泡倍率下表现出微细的发泡孔结构,无论发泡成型品的部位如何,发泡孔的大小都是均匀的,机械性能(特别是刚性)优异

[0021] (ii) 不存在因漩纹或发泡不均(该漩纹或发泡不均是由于在发泡成型时放出的气体转印至形成于成型品表面的未发泡的外皮层使表面性劣化而产生的)而引起的表面凹凸之类的缺陷,表面外观良好

[0022] 基于这样的观点,在专利文献2、3的发泡成型用热塑性树脂组合中,希望进一步进行改良。

发明内容

[0023] 本发明的课题在于提供发泡成型用热塑性树脂组合物和使用其的发泡成型品,该组合物在注射发泡成型中表现出微细的发泡孔结构,无论发泡成型品的部位如何,发泡孔的大小都是均匀的,能够成型出机械性能优异、并且表面外观也优异的发泡成型品。

[0024] 本发明人发现,通过在由橡胶增强苯乙烯系树脂(A)和芳香族聚碳酸酯树脂(C)、或者橡胶增强苯乙烯系树脂(A)、苯乙烯系树脂(B)和芳香族聚碳酸酯树脂(C)构成的树脂成分中混配高分子量树脂(D),可抑制注射发泡成型时的发泡气体泄露,表现出稳定的发泡成型性,能够解决上述课题。

[0025] 即,本发明的要点如下。

[0026] [1]一种发泡成型用热塑性树脂组合物,其按照合计100质量份的方式包含1~20质量份的下述成分(A)、0~50质量份的下述成分(B)、以及40~90质量份的下述成分(C),并且相对于该成分(A)~(C)的合计100质量份,含有0.1~10质量份的与该成分(A)~(C)不同且重均分子量为200万以上的高分子量树脂(D)。

[0027] 成分(A):在橡胶质聚合物(a)的存在下,将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成的橡胶增强苯乙烯系树脂(A)

[0028] 成分(B):将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成的苯乙烯系树脂(B)

[0029] 成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)

[0030] [2]如[1]中所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,上述高分子量树脂(D)的重均分子量为250万~700万。

[0031] [3]如[1]或[2]中所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,相对于上述成分(A)~(C)的合计100质量份,进一步包含0.1~5质量份的化学发泡剂(E)。

[0032] [4]如[1]至[3]中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其中,相对于上述成分(A)~(C)的合计100质量份,进一步包含0.1~20质量份的无机填料(F)。

[0033] [5]如[1]至[4]中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物,其用于模芯回退

型注射发泡成型。

[0034] [6]一种发泡成型品,其是将[1]至[5]中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物进行成型而成。

[0035] [7]一种发泡成型品,其是将[1]至[5]中任一项所述的发泡成型用热塑性树脂组合物进行模芯回退型注射发泡成型而成。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物,在注射发泡成型中表现出微细的发泡孔结构,不论发泡成型品的部位如何,发泡孔的大小都是均匀的,能够提供机械性能优异、并且表面外观也优异的发泡成型品。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0039] [发泡成型用热塑性树脂组合物]

[0040] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物按照合计100质量份的方式包含1~20质量份的下述成分(A)、0~50质量份的下述成分(B)、以及40~90质量份的下述成分(C),并且相对于该成分(A)~(C)的合计100质量份,含有0.1~10质量份的与该成分(A)~(C)不同且重均分子量为200万以上的高分子量树脂(D)(下文中有时称为“成分(D)”)。

[0041] 成分(A):在橡胶质聚合物(a)的存在下,将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成的橡胶增强苯乙烯系树脂(A)

[0042] 成分(B):将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成的苯乙烯系树脂(B)

[0043] 成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)

[0044] 本发明中,“(共)聚合”是指均聚和共聚。“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少一者。这对于“(甲基)丙烯酸”也是同样的。

[0045] 有时将本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物简称为“热塑性树脂组合物”。

[0046] [成分(A):橡胶增强苯乙烯系树脂(A)]

[0047] 成分(A)是在橡胶质聚合物(a)的存在下将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而成的橡胶增强苯乙烯系树脂(A)。

[0048] 作为橡胶质聚合物(a),可以举出聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯·苯乙烯共聚物、丁二烯·丙烯腈共聚物等共轭二烯系橡胶、乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚物、乙烯·丁烯-1共聚物、乙烯·丁烯-1·非共轭二烯共聚物等烯烃系橡胶;丙烯酸系橡胶;硅酮橡胶;聚氨酯系橡胶;硅酮·丙烯酸系IPN橡胶;天然橡胶;共轭二烯系嵌段共聚物;氢化共轭二烯系嵌段共聚物;等等。

[0049] 上述烯烃系橡胶没有特别限定,例如可以举出包含乙烯和碳原子数为3以上的 α -烯烃的乙烯· α -烯烃系橡胶。将构成上述乙烯· α -烯烃系橡胶的单体的总量设为100质量%的情况下,乙烯的含量优选为5~95质量%、更优选为50~90质量%、进一步优选为60~88质量%。

[0050] 作为碳原子数为3以上的 α -烯烃,可以举出丙烯、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯等。这些 α -烯烃可以单独包含1种,也可以包含2种以上的组合。上述 α -烯烃中,优选丙烯、1-丁烯。

[0051] 将构成乙烯· α -烯烃系橡胶的单体的总量设为100质量%的情况下,上述 α -烯烃的含量优选为95~5质量%、更优选为50~10质量%、特别优选为40~12质量%。

[0052] 乙烯· α -烯烃系橡胶可以为由乙烯和 α -烯烃构成的二元共聚物,也可以为由它们和其他化合物构成的聚合物(三元共聚物、四元共聚物等)。作为其他化合物,可以举出非共轭二烯化合物。

[0053] 作为在烯烃系橡胶中使用的非共轭二烯化合物,可以举出烯基降冰片烯类、环状二烯类、脂肪族二烯类等,优选为双环戊二烯和5-亚乙基-2-降冰片烯。这些非共轭二烯化合物可以单独使用或将2种以上组合使用。乙烯· α -烯烃系橡胶中的非共轭二烯化合物单元的含量通常小于30质量%、优选小于15质量%。

[0054] 上述丙烯酸系橡胶没有特别限定,优选烷基的碳原子数为1~8个的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物的(共)聚合物、或者该(甲基)丙烯酸烷基酯化合物和能够与其共聚的乙烯基系单体的共聚物。

[0055] 作为烷基的碳原子数为1~8个的丙烯酸烷基酯化合物的具体例,可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸环己酯等。作为甲基丙烯酸烷基酯化合物的具体例,可以举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯等。这些化合物中,优选丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯。它们可以单独使用1种,或者可以将2种以上组合使用。

[0056] 作为能够与上述(甲基)丙烯酸烷基酯化合物共聚的乙烯基系单体,例如可以举出多官能性乙烯基化合物、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物等。

[0057] 多官能性乙烯基化合物是指在1分子单体中具有2个以上的乙烯基的单体,其具有对(甲基)丙烯酸系橡胶进行交联的功能并且起到接枝聚合时的反应起点的作用。作为多官能性乙烯基单体的具体例,可以举出二乙烯基苯、二乙烯基甲苯等多官能性芳香族乙烯基化合物;(聚)乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等多元醇的(甲基)丙烯酸酯;马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。这些多官能性乙烯基化合物可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0058] 作为芳香族乙烯基化合物和氰化乙烯基化合物,后述的物质全部可以使用。进而,作为其他可共聚的单体,可以举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、偏二氯乙烯、烷基的碳原子数为1~6的烷基乙烯基醚、烷基的碳原子数为9个以上的(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸等。它们可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0059] 关于上述丙烯酸系橡胶的优选的单体组成,烷基的碳原子数为1~8个的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物单元为80~99.99质量%、更优选为90~99.95质量%,多官能性乙烯基化合物单元为0.01~5质量%、更优选为0.05~2.5质量%,并且能够与其共聚的其他乙烯

基单体单元为0~20质量%、更优选为0~10质量%。单体组成合计为100质量%。

[0060] 如下文所述,橡胶增强苯乙烯系树脂(A)的热环己烷溶解量以橡胶质聚合物(a)为基准优选为1~99质量%。为了使橡胶增强苯乙烯系树脂(A)的热环己烷溶解量以橡胶质聚合物(a)为基准为1质量%以上,在上述丙烯酸系橡胶的制造中使用多官能性乙烯基化合物的情况下,优选在聚合的后期阶段进行。即,丙烯酸系橡胶可以通过下述方法制造:在聚合的初期阶段将(甲基)丙烯酸烷基酯化合物、以及必要时的能够共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合,在聚合的后期阶段将(甲基)丙烯酸烷基酯化合物和多官能性乙烯基化合物、以及必要时的能够共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合。

[0061] 作为本发明的丙烯酸系橡胶的制造方法,有下述(1)~(4)的方法等。

[0062] (1) 一次性添加各种乙烯基单体进行聚合的方法

[0063] (2) 一次性添加特定的乙烯基单体进行聚合,在聚合的后期阶段添加余下的乙烯基单体进行聚合的方法

[0064] (3) 添加各种乙烯基单体的一部分进行聚合,连续添加余下的乙烯基单体进行聚合的方法

[0065] (4) 将各种乙烯基单体分成2个阶段以上进行聚合的方法

[0066] 优选为(4)的方法,进一步优选为在(4)的方法中在第2阶段之后的后期阶段使用多官能性乙烯基化合物的方法。

[0067] 作为聚合方法,特别优选乳液聚合。

[0068] 丙烯酸系橡胶的体积平均粒径优选为50~1000nm、进一步优选为40~700nm、特别优选为50~500nm。

[0069] 作为共轭二烯系嵌段共聚物,具体地说,为包含至少1个下述嵌段A或下述嵌段C、以及至少1个下述嵌段B或下述嵌段A/B而成的共聚物、或者基于嵌段B或A/B的聚合物。它们可通过公知的阴离子聚合法、例如日本特公昭47-28915号公报、日本特公昭47-3252号公报、日本特公昭48-2423号公报、日本特公昭48-20038号公报等中公开的方法进行制造。

[0070] 关于共轭二烯系嵌段共聚物的具体结构,分别将

[0071] A定义为芳香族乙烯基化合物聚合物嵌段、

[0072] B定义为共轭二烯聚合物嵌段、

[0073] A/B定义为芳香族乙烯基化合物/共轭二烯的无规共聚对嵌段、

[0074] C定义为由共轭二烯和芳香族乙烯基化合物的共聚物构成、且芳香族乙烯基化合物渐增的锥形嵌段

[0075] 时,可以举出下述的结构。

[0076] A-B (1)

[0077] A-B-A (2)

[0078] A-B-C (3)

[0079] A-B1-B2 (4)

[0080] (此处,B1是共轭二烯聚合物嵌段或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的共聚物嵌段,共轭二烯部分的乙烯基键量优选为20%以上,B2是共轭二烯聚合物嵌段或者共轭二烯与芳香族乙烯基化合物的共聚物嵌段,共轭二烯部分的乙烯基键含量优选小于20%。)

[0081] A-A/B (5)

[0082] A-A/B-C (6)

[0083] A-A/B-B (7)

[0084] A-A/B-A (8)

[0085] B2-B1-B2 (9)

[0086] (此处,B1、B2与上述相同。)

[0087] C-B (10)

[0088] C-B-C (11)

[0089] C-A/B-C (12)

[0090] C-A-B (13)

[0091] 共轭二烯系嵌段共聚物可以是重复具有这些基本骨架的共聚物,也可以为进一步将其偶联而得到的共轭二烯系嵌段共聚物。关于上述式(4)的结构物质,在日本特开平2-133406号公报中示出,关于上述式(5)和上述式(6)的结构物质,在日本特开平2-305814号公报、日本特开平3-72512号公报中示出。

[0092] 作为此处使用的共轭二烯,可以举出1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯等。为了能够工业利用、并且得到物性优异的共轭二烯系嵌段共聚物,优选为1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0093] 作为此处所使用的芳香族乙烯基化合物,可以举出苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基二甲苯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、单溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶等,优选苯乙烯、 α -甲基苯乙烯,特别优选苯乙烯。

[0094] 共轭二烯嵌段系共聚物中的芳香族乙烯基化合物/共轭二烯的比例以质量比计为0~70/100~30、优选为0~60/100~40、进一步优选为0~50/100~50,在必需芳香族乙烯基化合物的情况下,优选为10~70/90~30。芳香族乙烯基化合物的含量若高于70质量%,则为树脂状,作为橡胶成分的效果差,不优选。

[0095] 共轭二烯嵌段中的共轭二烯部分的乙烯基键量通常为5~80%的范围。

[0096] 共轭二烯系嵌段共聚物的数均分子量通常为10,000~1,000,000、优选为20,000~500,000、进一步优选为20,000~200,000。

[0097] 优选上述结构式的A部的数均分子量为3,000~150,000、B部的数均分子量为5,000~200,000的范围。

[0098] 数均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的值。

[0099] 共轭二烯化合物的乙烯基键量的调节可以使用N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三甲胺、三乙胺、重氮环(2,2,2)八胺等胺类、四氢呋喃、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚等醚类、硫醚类、膦类、磷酸胺类、烷基苯磺酸盐、钾或钠的醇盐等来进行。

[0100] 作为本发明中使用的偶联剂,可以举出己二酸二乙酯、二乙烯基苯、甲基二氯硅烷、四氯化硅、丁基三氯化硅、四氯化锡、丁基三氯化锡、二甲基氯化硅、四氯化锆、1,2-二溴乙烷、1,4-氯甲基苯、双(三氯甲硅烷基)乙烷、环氧化亚麻籽油、甲苯二异氰酸酯、1,2,4-苯三异氰酸酯(1,2,4-ベンゼントリイソシアネート)等。

[0101] 氢化共轭二烯系嵌段共聚物是上述共轭二烯系嵌段共聚物的共轭二烯部分的碳-碳双键的至少30%以上、优选50%以上被氢化而成的部分氢化物或完全氢化物,进一步优选为90%以上被氢化而成的氢化物。

[0102] 共轭二烯系嵌段共聚物的氢化反应可以利用公知的方法进行。通过利用公知的方法调节氢化率,能够得到目标氢化共轭二烯系嵌段共聚物。作为具体方法,有日本特公昭42-8704号公报、日本特公昭43-6636号公报、日本特公昭63-4841号公报、日本特公昭63-5401号公报、日本特开平2-133406号公报、日本特开平1-297413号公报等中公开的方法。

[0103] 本发明中使用的橡胶质聚合物(a)中,从发泡成型用热塑性树脂组合物的发泡性的方面出发,优选凝胶含量为70质量%以下,凝胶含量更优选为50质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0104] 凝胶含量可以通过以下所示的方法来求出。

[0105] 将1g橡胶质聚合物(a)投入到100ml甲苯中,在室温下静置48小时。其后利用100目的金属丝网(质量设为W1克)过滤,将过滤后的甲苯不溶组分和金属丝网在温度80°C下进行6小时真空干燥,称重(质量设为W2克)。将W1和W2代入到下式(14)中,得到凝胶含量。在乙烯·丙烯系橡胶质聚合物中存在具有乙烯结晶的物质,在使用这样的橡胶质聚合物的情况下,在80°C的温度下溶解,求出凝胶含量。

[0106] 凝胶含量 = $[(W2(g) - W1(g)) / 1(g)] \times 100$ (14)

[0107] 凝胶含量可以通过在橡胶质聚合物(a)的制造时适宜地设定交联性单体的种类及其用量、分子量调节剂种类及其用量、聚合时间、聚合温度、聚合转化率等而进行调整。

[0108] 本发明中使用的橡胶质聚合物(a)的优选物为聚丁二烯、丁二烯·苯乙烯共聚物、乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚物、丙烯酸系橡胶、硅酮橡胶、共轭二烯系嵌段共聚物、氢化共轭二烯系嵌段共聚物,进一步优选为乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚物、丙烯酸系橡胶、共轭二烯系嵌段共聚物、氢化共轭二烯系嵌段共聚物,特别优选为丙烯酸系橡胶、乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚物、共轭二烯系嵌段共聚物和氢化共轭二烯系嵌段共聚物,最优选凝胶含量为10质量%以下、体积平均粒径为50~500nm、特别为50~300nm的丙烯酸系橡胶。

[0109] 橡胶质聚合物(a)可以通过作为公知方法的乳液聚合、溶液聚合、本体聚合、悬浮聚合等方法来得到。这些之中,丙烯酸系橡胶优选通过乳液聚合而制造。乙烯·丙烯共聚物、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚物、共轭二烯系嵌段共聚物和氢化共轭二烯系嵌段共聚物优选通过溶液聚合来制造,聚丁二烯和丁二烯·苯乙烯共聚物优选通过溶液聚合来制造。

[0110] 成分(A)通过在上述橡胶质聚合物(a)的存在下将芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而得到。乙烯基单体(b1)可以为单独的芳香族乙烯基化合物,也可以为芳香族乙烯基化合物和能够与该芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体的混合物。

[0111] 成分(A)优选在20~70质量份的上述橡胶质聚合物(a)的存在下将80~30质量份的芳香族乙烯基化合物或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b1)进行聚合而得到(其中,设橡胶质聚合物(a)与乙烯基单体(b1)的合计为100质量份)。关于该比例,更优选橡胶质聚合物(a)为30~60质量份、乙烯基单体(b1)为70

~40质量份。

[0112] 作为此处所使用的芳香族乙烯基化合物,上述橡胶质聚合物(a)中记载的物质全部可以使用。特别优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0113] 作为能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体,可以举出氰化乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、含有其他各种官能团的不饱和化合物等。作为含有其他各种官能团的不饱和化合物,可以举出不饱和酸化合物、含有环氧基的不饱和化合物、含有羟基的不饱和化合物、含有酸酐基的不饱和化合物、含有噁唑啉基的不饱和化合物、含有取代或非取代的氨基的不饱和化合物等。这些其他乙烯基单体可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0114] 作为氰化乙烯基化合物,可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。通过使用氰化乙烯基化合物,可赋予耐化学药品性。氰化乙烯基化合物的用量以在乙烯基单体(b1)整体量中的比例计通常为0~60质量%、优选为5~50质量%。

[0115] 作为(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。通过使用(甲基)丙烯酸酯化合物,表面硬度提高。(甲基)丙烯酸酯化合物的用量以在乙烯基单体(b1)整体量中的比例计通常为0~80质量%。

[0116] 作为马来酰亚胺化合物,可以举出马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。为了导入马来酰亚胺单元,可以在使马来酸酐共聚后进行酰亚胺化。通过使用马来酰亚胺化合物可赋予耐热性。马来酰亚胺化合物的用量以在乙烯基单体(b1)整体量中的比例计通常为1~60质量%。

[0117] 作为不饱和酸化合物,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、2-乙基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、肉桂酸等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0118] 作为含有环氧基的不饱和化合物,可以举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0119] 作为含有羟基的不饱和化合物,可以举出3-羟基-1-丙烯、4-羟基-1-丁烯、顺式-4-羟基-2-丁烯、反式-4-羟基-2-丁烯、3-羟基-3-甲基-1-丙烯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、丙烯酸-2-羟乙酯、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0120] 作为含有噁唑啉基的不饱和化合物,可以举出乙烯基噁唑啉等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0121] 作为含有酸酐基的不饱和化合物,可以举出马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0122] 作为含有取代或非取代的氨基的不饱和化合物,可以举出丙烯酸氨基乙酯、丙烯酸丙氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸苯基氨基乙酯、N-乙烯基二乙胺、N-乙酰基乙烯胺、丙烯酸胺(アクリルアミン)、N-甲基丙烯酸胺、丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、对氨基苯乙烯等。它们可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0123] 在使用含有其他各种官能团的不饱和化合物的情况下,将橡胶增强苯乙烯系树脂(A)与苯乙烯系树脂(B)和芳香族聚碳酸酯树脂(C)共混时,这两者的相容性可能会提高。含有其他各种官能团的不饱和化合物的用量相对于成分(A)与成分(B)的合计以该含有官能团的不饱和化合物的总量计通常为0.1~20质量%、优选为0.1~10质量%。

[0124] 关于乙烯基单体(b1)中的除芳香族乙烯基化合物以外的单体的含量,将乙烯基单体(b1)的合计设为100质量%的情况下,该含量通常为80质量%以下、优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

[0125] 构成乙烯基单体(b1)的单体的更优选的组合为单独的苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸-2-羟乙酯、苯乙烯/丙烯腈/(甲基)丙烯酸、苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/环己基马来酰亚胺等。进一步优选为单独的苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈=65/45~90/10(质量比)、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯=80/20~20/80(质量比)、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯的组合且苯乙烯量为20~80质量%、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯的合计为20~80质量%的范围的任意组合。

[0126] 橡胶增强苯乙烯系树脂(A)可以通过公知的聚合法、例如乳液聚合、本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合以及将它们的组合而成的聚合法来制造。上述聚合法中,橡胶质聚合物(a)为通过乳液聚合得到的物质时,在成分(A)的制造中可以同样地通过乳液聚合来制造。橡胶质聚合物(a)为通过溶液聚合得到的物质时,成分(A)通常优选通过本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合来制造。即使为通过溶液聚合制造出的橡胶质聚合物(a),若将该橡胶质聚合物(a)利用公知的方法乳化,则能够通过乳液聚合来制造成分(A)。即使为通过乳液聚合制造出的橡胶质聚合物(a),也能够将其凝固进行分离后,通过本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合来制造成分(A)。

[0127] 在通过乳液聚合进行制造的情况下,使用聚合引发剂、链转移剂、乳化剂等。它们全部可使用公知的物质。

[0128] 作为聚合引发剂,可以举出氢过氧化枯烯、萘烷过氧化氢、过氧化氢二异丙苯、四甲基丁基过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过硫酸钾、偶氮二异丁腈等。作为聚合引发助剂,优选使用各种还原剂、含糖焦磷酸铁配方、次硫酸盐配方等氧化还原类。

[0129] 作为链转移剂,可以举出辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正己基硫醇、萘品油烯类等。

[0130] 作为乳化剂,可以使用十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐、月桂基硫酸钠等脂肪族磺酸盐、月桂酸钾、硬脂酸钾、油酸钾、棕榈酸钾等高级脂肪酸盐、松香酸钾等松香酸盐等。

[0131] 在乳液聚合中,关于橡胶质聚合物(a)和乙烯基单体(b1)的使用方法,可以在橡胶质聚合物(a)总量的存在下将乙烯基单体(b1)一次性添加进行聚合,也可以分次或者连续添加来进行聚合。也可以在聚合中途添加橡胶质聚合物(a)的一部分。

[0132] 乳液聚合后,所得到的乳液通常利用凝固剂使其凝固。其后通过水洗、干燥得到成分(A)的粉末。此时,可以在将通过乳液聚合得到的2种以上的成分(A)的乳液适宜地共混后进行凝固。也可以在适宜地共混成分(B)的乳液后进行凝固。作为凝固剂,可以使用氯化钙、硫酸镁、氯化镁等无机盐、硫酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸等酸。也可以通过将乳液进行喷雾干

燥而得到成分(A)的粉末。

[0133] 作为在通过溶液聚合制造成分(A)的情况下能够使用的溶剂,为通常在自由基聚合中使用的惰性聚合溶剂。例如可以举出乙苯、甲苯等芳香族烃、甲基乙基酮、丙酮等酮类、乙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

[0134] 聚合温度通常为80~140℃、优选为85~120℃的范围。在聚合时可以使用聚合引发剂,也可以不使用聚合引发剂而通过热聚合进行聚合。

[0135] 作为聚合引发剂,可适当地使用过氧化酮、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酯、过氧化氢、偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰等有机过氧化物等。在使用链转移剂的情况下,例如可使用硫醇类、萘品油烯类、 α -甲基苯乙烯二聚物等。

[0136] 在通过本体聚合、悬浮聚合制造成分(A)的情况下,可以使用在溶液聚合中说明过的聚合引发剂、链转移剂等。

[0137] 通过上述各聚合法得到的成分(A)中残留的单体量通常为10,000ppm以下、优选为5,000ppm以下。

[0138] 在橡胶质聚合物(a)的存在下将乙烯基单体(b1)进行聚合而得到的成分(A)中,包括在橡胶质聚合物(a)上接枝共聚乙烯基单体(b1)而成的共聚物、以及未在橡胶质聚合物(a)上接枝的未接枝成分(乙烯基单体(b1)的(共)聚合物)。

[0139] 橡胶增强苯乙烯系树脂(A)的接枝率优选调整至通常为5~100质量%、优选为10~90质量%、进一步优选为15~85质量%、特别优选为20~80质量%。接枝率可以根据聚合引发剂的种类、用量、链转移剂的种类、用量、聚合方法、聚合时的乙烯基单体(b1)与橡胶质聚合物(a)的接触时间、橡胶质聚合物(a)种类、聚合温度等各种因素而变更。通常在提高接枝率的方向上,由成分(A)溶解在热环己烷中的成分减少,但若不存在该溶解成分,则本发明的热塑性树脂组合物的发泡性变差。

[0140] 接枝率可以通过下述式(15)来求出。

[0141] 接枝率(质量%) = $\{(T-S)/S\} \times 100$ (15)

[0142] 式(15)中,T是如下得到的不溶组分的质量(g):将1g橡胶增强苯乙烯系树脂(A)投入到20ml丙酮中,利用振荡机振荡2小时后,利用离心分离机(转速:23,000rpm)进行60分钟离心分离,将不溶组分和可溶组分进行分离而得到该不溶组分的质量。S是1g橡胶增强苯乙烯系树脂(A)中包含的橡胶质聚合物(a)的质量(g)。

[0143] 仅使用芳香族乙烯基化合物作为乙烯基单体(b1)的情况下,使用甲基乙基酮来代替丙酮进行测定。

[0144] 橡胶增强苯乙烯系树脂(A)的丙酮可溶组分的特性粘度 $[\eta]$ (使用甲基乙基酮作为溶剂,在30℃进行测定)通常为0.15~1.2dl/g、优选为0.2~1.0dl/g、进一步优选为0.2~0.8dl/g。

[0145] 分散在橡胶增强苯乙烯系树脂(A)中的接枝化橡胶质聚合物颗粒的平均粒径通常为50~3,000nm、优选为40~2,500nm、特别优选为50~2,000nm。若橡胶粒径小于50nm,则耐冲击性趋于劣化;若大于3,000nm,则成型品表面外观趋于劣化。

[0146] 通过使所使用的橡胶质聚合物(a)与乙烯基单体(b1)的共聚物的折射率实质上一致、和/或使所分散的橡胶质聚合物(a)的粒径实质上为可见光的波长以下(通常为1,500nm以下),能够得到具有透明性的成分(A)。这些透明性树脂也可用作本发明的成分(A)。

[0147] 成分(A)可以单独使用一种,也可以将共聚组成、物性等不同的2种以上的成分混合使用。

[0148] [成分(B):苯乙烯系树脂(B)]

[0149] 成分(B)是将芳香族乙烯基化合物、或者芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体(b2)进行聚合而成的苯乙烯系树脂(B)。乙烯基单体(b2)可以为单独的芳香族乙烯基化合物,也可以为芳香族乙烯基化合物和能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体的混合物。作为此处使用的芳香族乙烯基化合物、以及能够与芳香族乙烯基化合物共聚的其他乙烯基单体,上述成分(A)中记载的物质全部能够使用。乙烯基单体(b2)与上述乙烯基单体(b1)可以相同、也可以不同。

[0150] 关于乙烯基单体(b2)中的除芳香族乙烯基化合物以外的单体的含量,将乙烯基单体(b2)的合计设为100质量%的情况下,该含量通常为80质量%以下、优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

[0151] 优选的成分(B)是苯乙烯的均聚物、苯乙烯·丙烯腈共聚物、苯乙烯·甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯·丙烯腈·甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯·马来酰亚胺化合物共聚物以及它们与上述含有官能团的不饱和化合物的共聚物。

[0152] 成分(B)可以通过上述成分(A)的制造方法中记载的作为公知的聚合法的乳液聚合、本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合以及将它们组合而成的方法来制造。

[0153] 苯乙烯系树脂(B)的重均分子量通常为40,000~300,000、优选为60,000~150,000。苯乙烯系树脂(B)的重均分子量为上述范围内时,机械强度和成型性进一步提高。

[0154] 苯乙烯系树脂(B)的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0155] 成分(B)可以单独使用一种,也可以将共聚组成、物性等不同的2种以上的成分混合使用。

[0156] [成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)]

[0157] 关于芳香族聚碳酸酯树脂(C),通过二羟基芳基化合物与光气的界面缩聚法、二羟基芳基化合物与碳酸二苯酯等碳酸酯化合物的酯交换反应(熔融缩聚)而得到的成分等通过公知的聚合法得到的成分全部能够使用。

[0158] 作为上述二羟基芳基化合物,可以举出双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、4,4'-二羟基苯基醚、4,4'-二羟基苯硫醚、4,4'-二羟基苯基砜、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯砜、对苯二酚、间苯二酚等。进而有经羟基芳氧基末端化的聚有机硅氧烷(例如参照美国专利第3419634号说明书)等。这些化合物可以单独使用1种或将2种以上组合使用。这些之中,优选2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。

[0159] 聚碳酸酯树脂(C)的粘均分子量优选为12,000~40,000、进一步优选为15,000~35,000、特别优选为18,000~30,000。若分子量高,则所得到的发泡成型品的机械强度增高,但流动性降低,得不到均匀的泡孔,发泡成型品的外观趋于降低。作为成分(C),也可以使用分子量不同的2种以上的芳香族聚碳酸酯系树脂(C)。

[0160] 关于芳香族聚碳酸酯系树脂(C)的粘均分子量,通常可以将二氯甲烷作为溶剂,将

在20℃下在浓度[0.7g/100ml(二氯甲烷)]下测定的比粘度(η_{sp})插入到下述式(17)中进行计算。

$$[0161] \quad \text{粘均分子量} = ([\eta] \times 8130)^{1.205} \quad (17)$$

[0162] 此处, $[\eta] = [(\eta_{sp} \times 1.12 + 1)^{1/2} - 1] / 0.56C$ 。C表示浓度。

[0163] 通过界面缩聚得到的芳香族聚碳酸酯系树脂(C)有时包含各种氯化物。该氯化物可能对本发明的热塑性树脂组合物的耐久性带来不良影响。由此,芳香族聚碳酸酯系树脂(C)的氯化物含量以氯原子计通常为300ppm以下、优选为100ppm以下。

[0164] [成分(A)~(C)的含量]

[0165] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物中,成分(A)的含量在成分(A)~(C)的合计100质量份中为1~20质量份、优选为3~18质量份、更优选为5~15质量份。

[0166] 成分(A)的含量若小于1质量份则冲击强度降低,若大于20质量份则成型性降低。

[0167] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物中,成分(B)的含量在成分(A)~(C)的合计100质量份中为0~50质量份、优选为0~40质量份、更优选为0~30质量份。

[0168] 为了通过变更苯乙烯系树脂(B)的共聚成分而对本发明的热塑性树脂组合物赋予各种功能性,或者为了提高与其他树脂的相容性,可根据需要使用成分(B)。成分(B)的含量若高于50质量份,则发泡性受损,所得到的发泡成型品的外观变差。

[0169] 特别是通过按照成分(A)与成分(B)的合计100质量%中的橡胶质聚合物(a)的含量为3~50质量%的方式混配成分(B),机械强度与流动性的平衡良好,是优选的。

[0170] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物中,成分(C)的含量在成分(A)~(C)的合计100质量份中为40~90质量份、优选为45~85质量份、更优选为50~80质量份。

[0171] 成分(C)的含量若小于40质量份,则难以得到泡孔径均匀的发泡成型品;若大于90质量份,则所得到的发泡成型品的外观性降低。

[0172] [成分(D):高分子量树脂(D)]

[0173] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物的特征在于,除了上述成分(A)~(C)以外,还含有与这些成分(A)~(C)不同且重均分子量为200万以上的高分子量树脂(D)。本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物通过以规定的比例包含高分子量树脂(D),可解决本发明的课题。

[0174] 只要成分(D)的高分子量树脂(D)的重均分子量为200万以上即可,对其树脂种类等没有特别限定,优选为热塑性树脂。例如可以举出包含自芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的(共)聚合树脂(下文中称为“树脂(D1)”)、包含自烷基的碳原子数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯化合物衍生的结构单元的(共)聚合树脂(下文中称为“树脂(D2)”)、碳原子数2~6的 α -烯炔的(共)聚合树脂(下文中称为“树脂(D3)”)、聚四氟乙烯、聚碳酸酯等。这些之中,优选树脂(D1)和树脂(D2)。

[0175] 若高分子量树脂(D)的重均分子量小于200万,则不能解决本发明的课题,不能实现发泡成型品的外观的提高、发泡孔的微细化、均匀化。从这些方面出发,高分子量树脂(D)的重均分子量优选为250万以上、更优选为300万以上。高分子量树脂(D)的重均分子量若过大,则本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物不均匀,因此高分子量树脂(D)的重均分子量优选为700万以下、更优选为500万以下。

[0176] 高分子量树脂(D)的重均分子量可以使用标准聚苯乙烯通过以二甲基甲酰胺作为

溶剂的凝胶渗透色谱 (GPC) 进行测定。

[0177] 成分 (D) 中, 作为形成树脂 (D1) 的芳香族乙烯基化合物, 可以举出在成分 (A)、(B) 中例示出的芳香族乙烯基化合物, 它们之中, 优选苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0178] 树脂 (D1) 可以具有自芳香族乙烯基化合物以外的其他聚合性化合物衍生的结构单元。例如可以具有自氰化乙烯基化合物、(甲基) 丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺系化合物、酸酐、以及具有羟基、氨基、环氧基、酰胺基、羧基、噁唑啉基等官能团的乙烯基系化合物等衍生的结构单元。其他结构单元可以包含单独1种或2种以上的组合。

[0179] 关于上述其他聚合性化合物, 也可以举出上述成分 (A)、(B) 中例示出的各种乙烯基系单体。

[0180] 作为氰化乙烯基化合物, 优选丙烯腈。

[0181] 作为(甲基) 丙烯酸酯化合物, 优选甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯。

[0182] 作为马来酰亚胺系化合物, 优选N-苯基马来酰亚胺和N-环己基马来酰亚胺。

[0183] 作为酸酐, 优选马来酸酐。

[0184] 作为含有羟基的乙烯基系化合物, 优选甲基丙烯酸-2-羟乙酯。

[0185] 作为含有环氧基的乙烯基系化合物, 优选甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0186] 作为含有酰胺基的乙烯基系化合物, 优选丙烯酰胺。

[0187] 作为树脂 (D1), 从本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物的成型加工性的方面出发, 优选为包含芳香族乙烯基化合物单元和氰化乙烯基化合物单元的苯乙烯系共聚物。该苯乙烯系共聚物可以为二元共聚物, 也可以为进一步包含其他结构单元的三元共聚物、四元共聚物等。

[0188] 树脂 (D1) 具有下述构成时, 能够在不降低成型加工性的情况下得到具有高发泡倍率、成型外观性和耐热性的平衡优异的发泡成型品。

[0189] 树脂 (D1) 为使用芳香族乙烯基化合物和氰化乙烯基化合物得到的二元共聚物的情况下, 在设芳香族乙烯基化合物单元和氰化乙烯基化合物单元的合计为100质量%的情况下, 两者的含有比例分别优选为50~95质量%和5~50质量%、更优选为55~85质量%和15~45质量%、进一步优选为65~75质量%和25~35质量%。若氰化乙烯基化合物单元的含量过多, 则所得到的发泡成型品的耐热性降低, 发泡成型品可能产生着色; 若过少, 则可能招致延展性的降低。

[0190] 树脂 (D1) 除了包含芳香族乙烯基化合物单元和氰化乙烯基化合物单元以外还包含其他结构单元的情况下, 相对于包含芳香族乙烯基化合物和氰化乙烯基化合物的全部单体成分100质量%, 形成该其他结构单元的聚合性化合物的用量的上限优选为50质量%、更优选为25质量%。但是下限通常为16质量%。上述用量若高于50质量%, 则发泡成型用热塑性树脂组合物的加工性趋于降低。

[0191] 树脂 (D1) 由芳香族乙烯基化合物单元、氰化乙烯基化合物单元以及其他结构单元形成的情况下, 相对于这些结构单元的合计100质量%, 分别优选为55~85质量%、15~45质量%和0~20质量%。

[0192] 树脂 (D2) 是包含碳原子数为1~4的烷基的(甲基) 丙烯酸烷基酯化合物单元的(共) 聚合物, 优选为聚甲基丙烯酸甲酯。

[0193] 树脂 (D1)、(D2) 可以通过与上述成分 (A)、(B) 相同的方法来制造。

[0194] 另外,树脂(D3)为碳原子数2~6的 α -烯烴、即乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯等的均聚物或共聚物,优选为聚乙烯。

[0195] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物中,相对于成分(A)~(C)的合计100质量份,成分(D)的含量为0.1~10质量份、优选为0.3~8质量份、更优选为0.5~6质量份。

[0196] 成分(D)的含量若小于0.1质量份,则不能充分得到由混配成分(D)所带来的本发明的效果,若高于10质量份,则成型性降低。

[0197] 本发明的热塑性树脂组合物中,成分(D)可以仅使用1种,也可以混配树脂种类、物性等不同的2种以上的成分。

[0198] [成分(E):化学发泡剂(E)]

[0199] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物优选进一步包含化学发泡剂(E)(下文中有时称为“成分(E)”)。

[0200] 作为化学发泡剂(E),没有特别限定,但由于本发明的热塑性树脂组合物包含芳香族聚碳酸酯系树脂(C),因此不优选会使芳香族聚碳酸酯系树脂(C)发生劣化的胺系发泡剂。作为优选的化学发泡剂(E),例如可以举出经分解而产生二氧化碳的热分解型无机发泡剂(碳酸氢钠等)、经分解而产生氮气的热分解型发泡剂、4,4'-氧代双(苯磺酰肼)(OBSH)、偶氮二异丁腈、对甲苯磺酰肼、5-苯基四唑等公知的热分解型发泡性化合物。

[0201] 为了得到所期望的发泡倍率,根据所使用的化学发泡剂(E)、树脂的种类适宜地选择化学发泡剂(E)的含量。相对于成分(A)~(C)的合计100质量份,通常化学发泡剂(E)为0.1~5质量份、优选为0.2~4质量份、进一步优选为0.3~3质量份。化学发泡剂(E)的含量小于0.1质量份的情况下,化学发泡剂(E)的含量过少,难以使发泡的各泡孔径均匀。化学发泡剂(E)的含量大于5质量份的情况下,则化学发泡剂(E)的含量过多,由于化学发泡剂(E)的残渣而发生模具污染,难以得到外观优异的发泡成型品。

[0202] [成分(F):无机填料(F)]

[0203] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物中可以根据需要混配无机填料(F)(下文中有时称为“成分(F)”)。通过混配无机填料(F),可能稳定地得到具有微细且均匀的发泡孔的发泡成型品。另外,可能提高发泡成型品的刚性、耐热性和尺寸稳定性。

[0204] 作为本发明中使用的无机填料(F),具体地说,可以举出滑石、硅灰石、碳酸钙、云母、二氧化硅、二氧化钛等无机化合物粉末、玻璃纤维等。本发明中,从提高发泡性、刚性的方面出发,特别优选滑石。

[0205] 滑石通常已知为含水硅酸镁($4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$),是以约60质量%的 SiO_2 和约30质量%的 MgO 作为主成分的矿物。滑石可以使用进行了表面处理的滑石。

[0206] 在混配无机填料(F)的情况下,相对于成分(A)~(C)的合计100质量份,本发明的热塑性树脂组合物中的无机填料(F)的含量优选为0.1~20质量份、更优选为3~15质量份、进一步优选为5~10质量份。通过以这样的比例混配无机填料(F),能够提高所得到的发泡成型品的刚性、耐热性和尺寸稳定性。

[0207] 无机填料(F)的粒径没有特别限定,以通过激光衍射法等测定的体积累积粒径的中心粒径即50%平均粒径(下文中也称为“D50”)计,优选为0.5~50 μm 、特别优选为2~20 μm 。该粒径若小于0.5 μm ,则难以得到作为成核剂的效果,发泡孔径增大,因而不优选。粒径若大于50 μm ,则发泡孔变粗大、并且数量少,发泡成型品的强度、外观变差,因而不优选。

[0208] [其他的成分]

[0209] <抗热老化剂>

[0210] 本发明的热塑性树脂组合物中可以混配抗热老化剂。作为抗热老化剂,可以举出酚系、磷系、硫系等,优选为酚系、磷系和硫系这3种的混合体系。使用该3种混合体系作为抗热老化剂时,可得到在长时间暴露于高温下时保持拉伸伸长率的效果。

[0211] 抗热老化剂中,作为酚系,可以举出2,6-二叔丁基苯酚衍生物、2-甲基-6-叔丁基苯酚衍生物、3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、4,4'-亚丁基-双(6-叔丁基-间甲酚)、季戊四醇·四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)-乙基]-4,6-二叔戊基丙烯酸苯酯、2-叔丁基-6(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基丙烯酸苯酯等。

[0212] 作为磷系,可以举出三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、环状新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基亚磷酸酯)、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、磷酸二氢钠、磷酸一氢二钠等。

[0213] 作为硫系,可以举出3,3'-硫代双丙酸二(十二烷基)酯、3,3'-硫代双丙酸二(十八烷基)酯、季戊四醇-四(3-月桂基丙酸酯)、二月桂基3,3'-硫代二丙酸酯等。

[0214] 本发明的热塑性树脂组合物中的抗热老化剂的含量通常为0~5质量%、优选为0~3质量%。本发明的热塑性树脂组合物中,通过添加抗热老化剂,可改善芳香族聚碳酸酯系树脂(C)以外的橡胶增强苯乙烯系树脂(A)和苯乙烯系树脂(B)的热老化特性,但在芳香族聚碳酸酯树脂(C)中,抗热老化剂有时会起到作为促进水解的催化剂的作用,在不加入抗热老化剂时倾向于抑制劣化。鉴于这些相反的效果,若将5质量%作为上限添加上述抗热老化剂,则可得到最佳的抗热老化效果。

[0215] <其他添加剂>

[0216] 本发明的热塑性树脂组合物中可以混配公知的耐候剂、润滑剂、着色剂、阻燃剂、阻燃助剂、抗静电剂、硅油等添加剂。其中,作为耐候剂,优选苯并三唑系、三嗪系、二苯甲酮系等。作为润滑剂,优选亚乙基双硬脂酰胺、氢化蓖麻油等。作为着色剂,可以举出炭黑、氧化铁红等。作为抗静电剂,可以举出聚醚、具有烷基的磺酸盐等。

[0217] <其他树脂>

[0218] 本发明的热塑性树脂组合物中,可以在无损于作为本发明目的的性能的范围、例如如在成分(A)~(D)与其他树脂的合计100质量份中为20质量份以下的范围内,混配除成分(A)~(D)以外的其他热塑性树脂。作为可混配在本发明的热塑性树脂组合物中的热塑性树脂,可以举出橡胶增强苯乙烯系树脂(其中不包括成分(A))、聚烯烃系树脂、氯乙烯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚缩醛系树脂、聚苯醚系树脂、聚亚芳基硫醚系树脂等。这些热塑性树脂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0219] [发泡成型用热塑性树脂组合物的制造]

[0220] 本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物可以通过使用各种挤出机、班伯里混炼机、捏合机、辊等将各成分进行混炼来制造。

[0221] 例如,通过将成分(A)~(D)以及根据需要使用的化学发泡剂(E)、无机填料(F)、其他添加剂进行混炼,可以得到本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物的粒料。具体地说,可以举出利用双螺杆挤出机使成分(A)~(D)以及根据需要使用的其他添加剂进行熔融的方法等。该熔融混炼时的加热温度可通过发泡成型用热塑性树脂组合物的配比而适宜地选

择,通常为220~260℃。

[0222] 作为化学发泡剂(E)向熔融状态可塑性树脂中的混配方法,优选使用下述方法:将热塑性树脂组合物的粒料与发泡剂母料粒料干混后供给至成型机中,在成型机内将树脂增塑,使其在模具内发泡。另外,也可以合用物理发泡剂。作为物理发泡剂,具体地说,可以举出丙烷、丁烷、水、二氧化碳等。

[0223] [发泡成型品]

[0224] 本发明的发泡成型品是将本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物发泡成型而成的。

[0225] 作为使用本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物成型出本发明的发泡成型品的方法,可以使用注射发泡成型、挤出发泡成型等公知的方法。

[0226] 在注射发泡成型法中,可通过所谓的模芯回退方式的注射成型法得到发泡成型品,该模芯回退方式的方法中,将本发明的热塑性树脂组合物注射到在注射成型机的模具内形成的成型腔空间中,立即或经过规定时间后,以规定的速度将可动模具或者内设在可动模具中的可动模芯后退至规定位置,使成型腔空间扩大而进行发泡。注射成型模具的温度通常远低于注射时的热塑性树脂组合物的温度,因此在与成型腔表面接触地形成的发泡成型品的表面形成了几乎不发泡的致密的外皮层。

[0227] 本发明的发泡成型品也可以按照与树脂制等的基材的表面接触的方式一体地形成。这样的层积品可以通过将基材预先配置在成型腔空间中,将本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物注射至其表面而形成。另外还可使用搭载有两个注射单元的注射成型机,首先注射作为基材的树脂等来形成基材,其后使内设在可动模具中的可动模芯后退而形成用于注射本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物的成型腔空间,接下来注射本发明的发泡成型用热塑性树脂组合物,其后使可动模芯进一步后退,使成型腔空间扩大来进行发泡,制成在基材的表面层积了发泡成型层的层积品。

[0228] 本发明的注射发泡成型中,可动模具的后退速度或者内设在可动模具中的可动模芯的后退速度、即上述“开模速度”优选为0.05~20mm/秒。该开模速度更优选为0.1~10mm/秒。通过为这样的开模速度,能够制成平均孔径为50~500 μm 的适度微细且均匀的发泡成型品。

[0229] 若开模速度小于0.05mm/秒,则由于冷却的进行而使发泡不充分,可能在表面产生凹凸。若开模速度大于20mm/秒,则孔径增大,可能制成不均匀的发泡成型品。

[0230] 所注射的发泡成型用热塑性树脂组合物的温度优选为200~280℃、更优选为220~270℃。该温度若小于200℃,则发泡成型用热塑性树脂组合物的流动性不充分,特别是末端部可能会发生填充不良。该温度若高于280℃,则取决于发泡成型用热塑性树脂组合物的组成,可能发生热劣化等。

[0231] 模具温度优选为20~80℃、特别优选为30~70℃。模具温度若低于20℃,则与模具内表面接触的发泡成型用热塑性树脂组合物急剧冷却,无法制成均匀的发泡成型品,在末端部也可能会发生填充不良。若模具温度高于80℃,则在与发泡成型品的成型腔的表面接触而形成的部分可能无法形成均匀的外皮层,不优选。

[0232] 从注射发泡成型用热塑性树脂组合物起直至可动模具、或者内设在可动模具中的可动模芯开始后退为止的时间(模具后退延迟时间)根据开模速度而不同,但优选为3秒以

下,也可以在注射完成后立即开始后退。该模具后退延迟时间优选为0.1~2.5秒、特别优选为0.1~1.5秒。若模具后退延迟时间高于3秒,则可能由于冷却的进行而无法制成均匀的发泡成型品。

[0233] 模具的后退量根据规定的发泡倍率设定即可,对其没有限定。特别是在设备的机壳等处,优选按照发泡成型品的最终厚度相对于填充在模具内成型腔空间中的原材料的初期厚度为1.1~3.0倍的方式使模具后退、即进行开模。若将该厚度比作为发泡倍率,则发泡倍率优选为1.1~3倍、进一步优选为1.5~2倍。考虑到发泡成型品的厚度为5~30mm、特别为5~25mm的产品多,模具的后退量通常为2.5~30mm。

[0234] 冷却时间取决于发泡成型品的尺寸、或者冷却方法。脱模时的发泡成型品的温度降低至40~80℃的程度即可。冷却时间通常为30秒以上即可,即使为大型产品,100秒也足矣。

[0235] 本发明的发泡成型品的成型方法中,在注射填充时可以将织物或膜插入模具内。

[0236] 本发明的发泡成型品表现出微细的发泡孔结构,无论发泡成型品的部位如何,都是发泡孔的尺寸均匀、机械性能优异的发泡成型品。具体地说,发泡孔径的平均径优选为50~500 μm 、更优选为70~450 μm 、进一步优选为100~400 μm ,优选发泡孔径均匀、粒径分布狭窄。特别优选发泡成型品发泡孔的大部分孔径为400 μm 以下的均匀发泡成型品。

[0237] 本发明的发泡成型品可以进一步使发泡倍率为1.01~3.0倍、优选为1.1~2.7倍、更优选为1.5~2.5倍的所期望的倍率。

[0238] 本发明的发泡成型品的形状可以根据目的、用途等进行选择,可以为板状(片状)、筒状、半筒状、棒状、线状、块状等。

[0239] [用途]

[0240] 本发明的发泡成型品可作为下述部件使用:显示板、混凝土板、屋顶绝热材料、榻榻米芯材、隔扇、组合式厨房的木材代替材料;浴缸盖、工作台板等土木·建筑关联资材;侧嵌条、吸音材料、保险杠、车门拉手、操作箱、天花板材料、柱、中下部仪表组饰面面板、整流罩侧饰、中心插座、门内衬、烟灰缸、脚踏板、操纵柱罩、下嵌件、下拉手面板、轮圈盖、扰流板等车辆用内外装关联资材;容器、托盘、装饰箱等日用杂货用品;电视机、录像机、空调的外壳、抛物面天线、空调室外机等电气·电子部件;浮板、护具等运动用品;墙壁、地板、机壳、家具、装饰板、隔断、格子窗、围墙、雨水檐、外墙板、车棚等的住宅·事务所用内外装材料;玩具·游技机等机的机壳、缓冲材料、增强材料、绝热材料、芯材、替代胶合板等。

[0241] 此外,本发明的发泡成型品可以根据用途作为与其他成型品、部件等一体化、复合化而成的物品使用。

[0242] 实施例

[0243] 以下举出实施例和比较例来更具体地说明本发明。只要不超出其要点,本发明并不受以下的实施例的任何限制。

[0244] 下文中,“份”是指“质量份”,“%”是指“质量%”。

[0245] [原材料]

[0246] 在以下的实施例和比较例中,热塑性树脂组合物的原材料使用通过下述方法制造的树脂成分以及下述市售品。

[0247] [成分(A):橡胶增强苯乙烯系树脂(A)的制造]

[0248] <ABS树脂(丁二烯系橡胶质聚合物/苯乙烯/丙烯腈共聚物)(A-1)的制造>

[0249] 在氮气流中向具备螺带型搅拌桨的不锈钢制高压釜中投入聚丁二烯[JSR公司制造、“BR51”、高顺式型、门尼粘度(ML_{1+4} 、100℃)33、凝胶含量0%]15份、苯乙烯64份、丙烯腈21份、甲苯140份,将内温升温至75℃,将高压釜内容物搅拌1小时制成均匀溶液。其后添加过氧化异丙基单碳酸叔丁酯0.45份,将内温进一步升温,达到100℃后,在保持该温度的同时使搅拌转速为100rpm进行聚合反应。

[0250] 聚合反应开始后,从第4小时起将内温升温至120℃,在保持该温度的同时进一步进行2小时反应后结束反应。将内温冷却至100℃后,添加3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)-丙酸十八烷基酯0.2份。聚合转化率为95%。将反应混合物从高压釜中抽出,通过水蒸汽蒸馏而馏出未反应物和溶剂,利用带有40mmφ的真空排气口的挤出机将料筒温度调节为220℃、真空度调节为770mmHg使挥发成分实质上脱挥,制成粒料,得到ABS树脂(A-1)。

[0251] ABS树脂(A-1)的聚合转化率为91%,接枝率为68%,丙酮可溶成分的特性粘度 $[\eta]$ 为0.39dl/g,热环己烷溶解量为2%,重均分子量为48000。

[0252] <ASA树脂(丙烯酸系橡胶/苯乙烯/丙烯腈共聚物)(A-2)的制造>

[0253] 在氮气流中向具备搅拌机的玻璃制烧瓶中投入离子交换水160份、十二烷基苯磺酸钠1份、氢过氧化枯烯0.002份、乙二胺四乙酸四钠盐0.004份、硫酸亚铁七水合物0.001份以及丙烯酸正丁酯10份、甲基丙烯酸烯丙基酯0.02份,在搅拌下进行升温。在达到了60℃的时刻添加甲醛次硫酸氢钠0.75份(20%水溶液)。将内温保持在60℃,经过80分钟后,用时180分钟连续地添加丙烯酸正丁酯40份、甲基丙烯酸烯丙基酯0.65份以及氢过氧化枯烯0.01份、十二烷基苯磺酸钠0.3份、离子交换水7份,添加结束后进一步继续进行60分钟聚合。经过60分钟后,将丙烯酸系橡胶乳液的一部分采样进行评价,结果体积平均粒径为0.1 μ m、凝胶含量为6%。

[0254] 其后添加十二烷基苯磺酸钠5.2份(4%水溶液)、甲醛次硫酸氢钠3份(20%水溶液),用时5小时连续地添加苯乙烯38份、丙烯腈12份以及叔丁基过氧化氢0.2份、十二烷基苯磺酸钠0.3份、离子交换水20份。添加结束后进一步继续进行45分钟聚合,之后添加2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)0.2份,结束聚合。聚合转化率为99%。将反应生成物的乳液用硫酸镁水溶液凝固、水洗后进行干燥,得到ASA树脂(A-2)。

[0255] 该ASA树脂(A-2)的接枝率为65%,丙酮可溶成分的特性粘度 $[\eta]$ 为0.38dl/g,热环己烷溶解量为5%,重均分子量为47000。

[0256] <AES树脂(乙烯·丙烯系橡胶质聚合物/苯乙烯/丙烯腈共聚物)(A-3)的制造>

[0257] 在氮气流中向具备螺带型搅拌桨的不锈钢制高压釜中投入乙烯·丙烯系橡胶质聚合物[乙烯含量63%、非共轭二烯成分为双环戊二烯、碘价10、门尼粘度(ML_{1+4} 、100℃)33、凝胶含量0%]30份、苯乙烯45份、丙烯腈25份、甲苯140份,将内温升温至75℃,将高压釜内容物搅拌1小时,制成均匀溶液。其后添加过氧化异丙基单碳酸叔丁酯0.45份,将内温进一步升温,达到100℃后,保持该温度同时使搅拌转速为100rpm进行聚合反应。

[0258] 聚合反应开始后,从第4小时起将内温升温至120℃,在保持该温度的同时进一步进行2小时反应后结束反应。将内温冷却至100℃后,添加3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)-丙酸十八烷基酯0.2份。聚合转化率为95%。将反应混合物从高压釜中抽出,通过水蒸汽蒸

馏而馏出未反应物和溶剂,利用带有 40mmφ 的真空排气口的挤出机将料筒温度调节为220℃、真空度调节为770mmHg使挥发成分实质上脱挥,制成粒料,得到AES树脂(A-3)。

[0259] 该AES树脂(A-3)的接枝率为60%,丙酮可溶成分的特性粘度 $[\eta]$ 为0.45dl/g,热环己烷溶解量为35%,重均分子量为72000。

[0260] [成分(B):苯乙烯系树脂(B)的制造]

[0261] <AS树脂(苯乙烯/丙烯腈共聚物)(B-1)的制造>

[0262] 将2台具备螺带桨的不锈钢制高压釜连结,进行氮气置换后,向第1台反应容器中连续地添加苯乙烯75份、丙烯腈25份、甲苯20份。连续地供给作为分子量调节剂的叔十二烷基硫醇0.16份和甲苯5份的溶液、以及作为聚合引发剂的1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)0.1份和甲苯5份的溶液。第1台的聚合温度被控制在110℃,平均停留时间为2.0小时、聚合转化率为57%。将所得到的聚合物溶液通过设于第1台反应容器的外部的泵连续地取出与苯乙烯、丙烯腈、甲苯、分子量调节剂、以及聚合引发剂的供给量相同的量,供给至第2台反应容器中。第2台反应容器的聚合温度在130℃进行,聚合转化率为75%。对于由第2台反应容器得到的共聚溶液,使用双螺杆带3段排气口的挤出机,直接进行未反应单体和溶剂的脱挥,得到特性粘度 $[\eta]$ 0.64dl/g、重均分子量122,000的AS树脂(B-1)。

[0263] [成分(C):芳香族聚碳酸酯树脂(C)]

[0264] 作为芳香族聚碳酸酯树脂:PC树脂(C-1),使用Mitsubishi Engineering Plastics公司制造的“NOVAREX 7022PJ”(粘均分子量:20,900)。

[0265] [成分(D):高分子量树脂(D)]

[0266] 作为高分子量树脂(D),使用下述市售品。

[0267] (D-1):General Electric Specialty Chemicals公司制造的高分子量丙烯腈·苯乙烯共聚物“Blendex 869”(重均分子量:380万)

[0268] (D-2):三菱化学公司制造的高分子量丙烯酸系树脂“METABLEN(注册商标)P-531A”(重均分子量:450万)

[0269] [成分(E):化学发泡剂(E)]

[0270] 作为化学发泡剂(E),使用永和化成工业公司制造的“Polythlene EB106”、母料(ADCA(偶氮二甲酰胺)/ABS=10/90(质量比))。相对于树脂成分(成分(A)~(C)的合计)100质量份,化学发泡剂的混配量为0.35质量份。

[0271] [成分(F):无机填料(F)]>

[0272] (F-1):日本滑石公司制造的微粉滑石“MICRO ACE SG-200”

[0273] (基于激光衍射法的D50:1 μ m)

[0274] (F-2):IMERYS公司制造的硅灰石“NYGLOS 4W”

[0275] (基于电子显微镜观察的平均粒径:7 μ m)

[0276] [实施例1~12、比较例1~4]

[0277] [发泡成型用热塑性树脂组合物的制造]

[0278] 将表1、表2所示的原材料以表1所示的比例进行混配,将它们用亨舍尔混合机共混后,使用日本制钢所制造的双螺杆挤出机TEX44在250℃进行挤出,得到发泡成型前的热塑性树脂粒料。

[0279] [注射发泡成型]

[0280] 作为发泡成型机,使用日本制钢所制造的110(t)电动成型机(J110AD)。将所得到的热塑性树脂粒料与发泡剂母料(化学发泡剂(E))干混,供给至发泡成型机中,进行模芯回退型注射发泡成型,得到作为评价用试验片的发泡成型品(100mm×100mm×厚度3.7mm的板状品)。

[0281] 设注射发泡成型中的填充时间为1秒、开模速度为0.5mm/秒、注射温度为250℃、模具温度为80℃、模具后退延迟时间为0秒、发泡倍率为1.5倍。

[0282] [发泡成型品的评价]

[0283] 对于所得到的发泡成型品进行以下的评价,将结果示于表1、表2。

[0284] <外观观察>

[0285] (漩纹)

[0286] 目视观察发泡成型品的外表面,按下述基准评价因漩纹所致的表面恶化度。

[0287] ◎:完全没有漩纹,表面外观非常优异。

[0288] ○:略微可见漩纹,但表面外观良好。

[0289] △:观察到漩纹,表面外观稍差。

[0290] ×:漩纹显著,表面外观差。

[0291] (表面凹凸)

[0292] 目视观察发泡成型品的外表面,按下述基准评价因表面凹痕的发生所致的表面恶化度。

[0293] ◎:完全没有表面凹痕,表面外观非常优异。

[0294] ○:略微可见表面凹痕,但表面外观良好。

[0295] △:观察到表面凹痕,表面外观稍差。

[0296] ×:表面凹痕显著,表面外观差。

[0297] <截面观察>

[0298] (破泡)

[0299] 将发泡成型品沿厚度方向切断,对截面进行观察,按下述基准评价发泡孔的断裂・因断裂所致的泡孔结合的程度。

[0300] ◎:完全没有发泡孔的断裂・因断裂所致的泡孔结合,在截面的整个面上泡孔均匀。

[0301] ○:略微可见发泡孔的断裂・因断裂所致的泡孔结合,但在截面的整个面上泡孔比较均匀。

[0302] △:观察到发泡孔的断裂・因断裂所致的泡孔结合,在截面上存在少量的泡孔不均匀部分。

[0303] ×:在截面的多处观察到因发泡孔的断裂・因断裂所致的泡孔结合所引起的泡孔不均匀部分。

[0304] (泡孔形状)

[0305] 将发泡成型品沿厚度方向切断,观察截面的泡孔形状,按下述基准评价泡孔的微细性。

[0306] ◎:泡孔径100μm左右的微细的发泡孔均匀地存在,泡孔形状非常优异。

[0307] ○:大部分为泡孔径100μm左右的微细的发泡孔,泡孔形状优异。

[0308] △:在泡孔径100μm左右的微细的发泡孔中略微存在一些泡孔径100~300μm左右的发泡孔,均匀性稍差。

[0309] ×:发泡孔的泡孔径为100~300μm,不均匀,均匀性差。

[0310]

[表 1]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
成分(A)	ABS树脂(A-1)	10	10	10	10	10	10	10	10
	ASA树脂(A-2)								
	AES树脂(A-3)								
	AS树脂(B-1)	25	10	40	25	25	25	25	25
成分(C)	PC树脂(C-1)	65	80	50	65	65	65	65	65
	(D-1)(Mw=380万)	3	3	3	3		5	7	
成分(D)	(D-2)(Mw=450万)					3			5
	滑石(F-1)				10	10	10	10	10
成分(F)	硅灰石(F-2)								
	外观观察	○	○	○	○	○	○	○	○
内部观察	漩涡	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	凹痕	○	○	○	○	○	○	○	○
	气泡	○	○	○	○	○	○	○	○
内部观察	泡孔形状	○	◎	○	○	○	◎	◎	○

[0311]

[表 2]

	实施例								比较例			
	9	10	11	12	1	2	3	4				
原 材 料 配 比 份)	ABS树脂(A-1)	10				10	10	10				
	ASA树脂(A-2)											
	AES树脂(A-3)			10								
	AS树脂(B-1)	25	25	25	25	25	25	25	55			
	PC树脂(C-1)	65	65	65	65	65	65	65	35			
	成分(D)	5	5	3	3				3			
成分(F)	(D-1)(Mw=380万)											
	(D-2)(Mw=450万)											
	滑石(F-1)			10	10	10	10					
外观观察	硅灰石(F-2)	10	25					10				
	旋纹	○	○	○	○	○	○	○	○			
	凹痕	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎			
	破泡	○	○	◎	○	△	○	○	△			
内部观察	泡孔形状	◎	◎	○	○	x	△	△	△			

[0312] [考察]

[0313] 由表1、表2可知,在发泡成型用热塑性树脂组合物中混配了高分子量树脂(D)的实

施例1~12中,得到了表面外观良好、发泡孔结构也微细且均匀的优异的发泡成型品。

[0314] 与之相对,在未混配高分子量树脂(D)的比较例1~3中,特别是在发泡孔结构方面差。

[0315] 比较例4中使用了高分子量树脂(D),但由于芳香族聚碳酸酯系树脂(C)的混配量少,因此熔融粘度特性不稳定,结果发泡孔结构稍差。

[0316] 尽管使用特定的方式详细地说明了本发明,但对本领域技术人员来说,显然可在不脱离本发明的意图和范围的前提下进行各种变形。

[0317] 本申请基于2021年2月22日提交的日本专利申请2021-026367,以引用的方式援用其全部内容。