



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I600688 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105123735

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08J9/232 (2006.01)

C08J9/14 (2006.01)

C08J9/16 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/30 日本

2014-200892

2014/12/17 日本

2014-255231

(71)申請人：積水化成品工業股份有限公司 (日本) SEKISUI PLASTICS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：山本洋丸 YAMAMOTO, HIROMARU (JP)；小林弘典 KOBAYASHI, HIRONORI (JP)；松浦春彦 MATSUURA, HARUHIKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP H3-190939A

US 5128073

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：7 共 67 頁

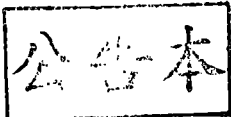
(54)名稱

顆粒發泡成形體、樹脂發泡粒子、樹脂發泡粒子之製造方法，以及顆粒發泡成形體之製造方法
 BEAD FOAM BOLDING BODY, RESIN FOAM PARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING
 RESIN FOAM PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING BEAD FOAM BOLDING BODY

(57)摘要

本發明係提供一種顆粒發泡成形體，其係藉由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成之顆粒發泡成形體，前述樹脂發泡粒子係以具有 180°C 以上的玻璃轉移溫度之樹脂作為主成分。

Provided is a bead foam molding body formed by a plurality of resin foam particles fusing to each other, wherein the resin foam particles comprise as a main component a resin having a glass transition temperature of 180°C or higher.



發明摘要

※ 申請案號：

10512317351 由 104132056 分割

※ 申請日：

104. 9. 30

※IPC 分類：

C08J 332 (2006.01)

C08J 94 (2006.01)

C08J 96 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

顆粒發泡成形體、樹脂發泡粒子、樹脂發泡粒子之製造方法，以及顆粒發泡成形體之製造方法

BEAD FOAM BOLDING BODY, RESIN FOAM PARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING RESIN FOAM PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING BEAD FOAM BOLDING BODY

【中文】

本發明係提供一種顆粒發泡成形體，其係藉由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成之顆粒發泡成形體，前述樹脂發泡粒子係以具有 180℃ 以上的玻璃轉移溫度之樹脂作為主成分。

【英文】

Provided is a bead foam molding body formed by a plurality of resin foam particles fusing to each other, wherein the resin foam particles comprise as a main component a resin having a glass transition temperature of 180℃ or higher.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

發明之主要標的為發泡成形體無特定形狀，
故無指定代表圖

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表化學式

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

顆粒發泡成形體、樹脂發泡粒子、樹脂發泡粒子之製造方法，以及顆粒發泡成形體之製造方法

BEAD FOAM BOLDING BODY, RESIN FOAM PARTICLE,
METHOD FOR MANUFACTURING RESIN FOAM
PARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING
BEAD FOAM BOLDING BODY

[相關申請案的相互參考]

【0001】本申請案係主張日本國特願 2014-200892 號及日本國特願 2014-255231 號之優先權，並藉由援引而納入於本申請案說明書的記載內容中。

【技術領域】

【0002】本發明係關於顆粒發泡成形體、樹脂發泡粒子、樹脂發泡粒子之製造方法、發泡性樹脂粒子，以及顆粒發泡成形體之製造方法。

【先前技術】

【0003】以往，使由聚苯乙烯系樹脂組成物所構成之發泡性聚苯乙烯系樹脂粒子成形而成之顆粒發泡成形體，被稱為 EPS 等而被廣泛地應用來作為隔熱材或緩衝材。

該顆粒發泡成形體例如先使非發泡狀態的發泡性樹脂粒子發泡而製作樹脂發泡粒子(預發泡粒子)，然後在模具內加熱該樹脂發泡粒子以進行 2 次發泡而製作出，並且被

廣泛地應用作為農作物或海鮮類的運送容器等(參考下述專利文獻 1)。

亦即，以往的顆粒發泡成形體是由經 2 次發泡後的樹脂發泡粒子(2 次發泡粒子)所構成，且由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本國特開 2012-007040 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 近年來，對於該顆粒發泡成形體已逐漸要求耐熱性。

然而，以往的顆粒發泡成形體，由於該主原料之聚苯乙烯系樹脂的玻璃轉移溫度約為 100℃，故無法充分地滿足對耐熱性之要求。

此外，雖亦可考量採用以玻璃轉移溫度較聚苯乙烯系樹脂更高之樹脂作為主成分之樹脂發泡粒子，作為顆粒發泡成形體的形成材料，但即使僅應用玻璃轉移溫度高之樹脂，有時亦無法滿足對顆粒發泡成形體所要求之特性。

顆粒發泡成形體例如若未選擇適合於原料樹脂的熔融特性之製造條件，有時連續氣泡率會變高而無法發揮充分的強度，或成為低發泡倍率而無法成為輕量性優異者。

【0006】 因而難以得到耐熱性優異之顆粒發泡成形

體。

【0007】 本發明係以解決該問題為課題，並以提供耐熱性優異之顆粒發泡成形體為課題。

[用以解決課題之手段]

【0008】 為了解決上述課題，本發明係提供一種顆粒發泡成形體，其係藉由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成之顆粒發泡成形體，前述樹脂發泡粒子係以具有 180℃ 以上的玻璃轉移溫度之樹脂作為主成分。

【圖式簡單說明】

【0009】

第 1 圖係描繪出發泡劑的含浸狀態相異之發泡性樹脂粒子的 DSC 曲線之圖表。

第 2a 圖係顯示熱切割造粒機的裝置構成之概略圖。

第 2b 圖係顯示熱切割造粒機之模具的內部之概略剖面圖。

第 3 圖係顯示第 1 實施形態之顆粒發泡成形體之氣泡的狀態之掃描型電子顯微鏡 (SEM：Scanning Electron Microscope) 照片。

第 4a 圖係顯示第 3 圖的 A 部擴大圖 (SEM 照片)。

第 4b 圖係顯示第 3 圖的 B 部擴大圖 (SEM 照片)。

第 5 圖係顯示第 2 實施形態之顆粒發泡成形體之氣泡的狀態之 SEM 照片。

第 6a 圖係顯示第 5 圖的 A 部放大圖 (SEM 照片)。

第 6b 圖係顯示第 5 圖的 B 部擴大圖 (SEM 照片)。

第 7 圖係描繪出發泡劑的殘存量相異之預發泡粒子的 DSC 曲線之圖表。

【實施方式】

【0010】 以下說明本發明之實施形態。

本發明之顆粒發泡成形體，係藉由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成之顆粒發泡成形體。

本實施形態之顆粒發泡成形體，係製作含有發泡劑之發泡性樹脂粒子，並在製作使該發泡性樹脂粒子進行 1 次發泡後之樹脂發泡粒子(預發泡粒子)後，於成形模具內使該預發泡粒子進行 2 次發泡而形成者。

本實施形態之顆粒發泡成形體，係亦可為一邊從擠壓機將含有發泡劑之樹脂組成物擠壓出一邊進行熱切割，並於該擠壓時，在成形模具內使該發泡後之樹脂發泡粒子(預發泡粒子)進行 2 次發泡而形成者。

亦即，本實施形態之顆粒發泡成形體，係由經 2 次發泡後之樹脂發泡粒子(2 次發泡粒子)所構成。

本實施形態之顆粒發泡成形體，係前述發泡性樹脂粒子以具有 180℃ 以上的玻璃轉移溫度之樹脂作為主成分。

【0011】

(第 1 實施形態)

首先說明有關：製作含有發泡劑之發泡性樹脂粒子，並在使該發泡性樹脂粒子進行 1 次發泡以製作預發泡粒子後，藉由該預發泡粒子來製作顆粒發泡成形體之方法，作為本發明之第 1 實施形態。

【0012】 本實施形態之發泡性樹脂粒子，係由含有非發泡樹脂粒子之樹脂與發泡劑之樹脂組成物所構成者。

構成該發泡性樹脂粒子之前述樹脂組成物，係以玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的高耐熱性的樹脂(以下亦稱為「高耐熱性樹脂」)作為主成分，並含有有機系的物理發泡劑作為前述發泡劑。

本實施形態之發泡性樹脂粒子，該用途並無特別限定，但較佳可應用來作為用以製作依據模具內成形之顆粒發泡成形體的形成時所使用之預發泡粒子之原材料粒子。

亦即，本實施形態之發泡性樹脂粒子，係可使其 1 次發泡而使用在顆粒發泡成形體的形成。

在以下中係例示出應用作為進行 1 次發泡而使用在顆粒發泡成形體的形成之預發泡粒子之情形，並說明發泡性樹脂粒子。

【0013】 前述樹脂組成物的主成分之前述高耐熱性樹脂，例如可列舉出聚醚醯亞胺(PEI：Polyetherimide)樹脂、聚醚磺(PESU：Polyethersulfone)樹脂、聚苯磺(PPSU：Polyphenylsulfone)樹脂、聚磺(PSU：Polysulfone)樹脂等。

該高耐熱性樹脂係若玻璃轉移溫度過高，會有難以使其預發泡，或難以藉由模具內成形來形成顆粒發泡成形體之疑慮。

因此，前述高耐熱性樹脂係該玻璃轉移溫度較佳為 300℃ 以下，尤佳為 260℃ 以下。

【0014】 前述高耐熱性樹脂，相對於發泡性樹脂粒

子，不須僅單獨含有 1 種，亦可於預發泡粒子內含有 2 種以上。

於構成發泡性樹脂粒子之樹脂組成物中含有複數種樹脂時，所謂「樹脂組成物的主成分」，意指於樹脂組成物中所含有之樹脂中，質量比率最多之樹脂。

【0015】發泡性樹脂粒子中所含有之樹脂的玻璃轉移溫度，可藉由以下方法來確認。

(玻璃轉移溫度的求取法)

玻璃轉移溫度係藉由 JIS K7121：1987「塑膠的轉移溫度測定方法」所記載之方法來測定。

惟關於取樣方法、溫度條件，係如下列所述。

使用示差掃描熱析儀裝置 DSC6220 型(SII Nanotechnology 公司製)，以鋁製測定容器的底部無間隙之方式充填約 6mg 的試樣，氮氣流量設為 20mL/min，以 20℃/min 的速度從 30℃ 升溫至 300℃，從此時所得之 DSC 曲線，使用裝置附屬的解析軟體來算出中間點玻璃轉移溫度。

此時的基準物質，係使用氧化鋁。

此中間點玻璃轉移溫度，係藉由前述規格(9.3「玻璃轉移溫度的求取法」)所記載之方法來求取。

【0016】前述發泡性樹脂粒子係除了高耐熱性樹脂以外，亦可含有玻璃轉移溫度未達 180℃ 之樹脂，但較佳係含有 50 質量%以上之前述高耐熱性樹脂，尤佳含有 75 質量%以上，特佳含有 90 質量%以上。

前述發泡性樹脂粒子係所含有之樹脂實質上僅由高耐

熱性樹脂所構成者特佳。

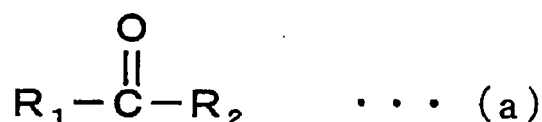
【0017】與前述樹脂一起含有於發泡性樹脂粒子之有機系物理發泡劑，例如可列舉出具有較高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度更低之沸點之物質(烴類、醇類、二醇類、酮類、醚類或該鹵化物等)，具體可列舉出丁烷、戊烷、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、環己酮、環壬酮、二氯甲烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、氯化甲烷、氯化乙烷、二氯乙烷、環己酮、二丙酮醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二氯二氟甲烷、二氯四氟乙烷、三氯氟甲烷、三氯三氟乙烷等。

該有機系物理發泡劑可單獨使用或混合 2 種以上使用。

在發泡性樹脂粒子中，除了有機系物理發泡劑之外，亦可含有例如氫氣或二氧化碳等之無機系物理發泡劑，或偶氮二碳醯胺、對甲苯磺醯基半卡肼、5-苯基四唑等之熱分解型化學發泡劑。

以下，在無特別言明時，「發泡劑」之用語，係使用作為意指「有機系物理發泡劑」之用語。

【0018】前述發泡劑較佳為丙酮、丁酮、環己酮、環壬酮等之具有羰基之有機化合物，且較佳為以下述(a)所示之結構之有機化合物。



(惟， R_1 、 R_2 為碳數 1 至 6 的烷基，或相互鍵結而與形成羰

基之碳原子一起形成環之碳數 1 至 6 的伸烷基； R_1 、 R_2 的碳數可為相異或共通)

【0019】當中，丙酮係適合作為本實施形態之發泡劑。

該發泡劑較佳以 6 質量%以上的比率含有於發泡性樹脂粒子，尤佳以 7 質量%以上的比率含有。

此外，前述發泡劑較佳以 20 質量%以下的比率含有於發泡性樹脂粒子，尤佳以 15 質量%以下的比率含有。

【0020】本實施形態之發泡性樹脂粒子，若粒徑過大，難以含浸並載持發泡劑，而有難以製造之疑慮。

此外，本實施形態之發泡性樹脂粒子，當粒徑過大時，所得之顆粒發泡成形體的外觀變差，並且於成形時，發泡性樹脂粒子難以充填至模具的細部，因而難以將成型模具的形狀正確地反映至顆粒發泡成形體。

亦即，在本實施形態中，係有利於得到可對發泡性樹脂粒子發揮良好的發泡性並顯示出良好的 2 次發泡性之預發泡粒子，或經以高發泡倍率發泡之顆粒發泡成形體，因此，發泡性樹脂粒子較佳係具有最大長度為 3mm 以下之粒子形狀。

【0021】若發泡性樹脂粒子過小，在形成預發泡粒子時發泡劑容易逸散，故較佳具有 0.3mm 以上的長度。

此外，發泡性樹脂粒子係在形成為預發泡粒子時接近於真球狀者，對模具之充填性佳，因此，例如為棒狀時，該粗度較佳為長度的 0.5 倍以上。

在本實施形態中，發泡性樹脂粒子的最大長度係對隨

機地選擇之數十個發泡性樹脂粒子分別測定最大長度，並求取此等的平均值而求得作為算術平均值。

發泡性樹脂粒子的最大長度，意指連結發泡性樹脂粒子的外表面不同的 2 點之直線中之最長直線的長度。

【0022】構成本實施形態之發泡性樹脂粒子之樹脂組成物中，除了上述發泡劑或高耐熱性樹脂之外，更可含有氣泡調整劑或可塑劑等。

【0023】前述氣泡調整劑例如可列舉出由滑石、雲母、二氧化矽、矽藻土、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、氧化鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鈣、碳酸鉀、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鉀、硫酸鋇、玻璃顆粒等之無機化合物所構成之微粒；由聚四氟乙烯等之有機化合物所構成之微粒子。

【0024】前述可塑劑例如可列舉出鄰苯二甲酸酯、己二酸酯、偏苯三甲酸酯、磷酸酯、檸檬酸酯、環氧化植物油、癸二酸酯、壬二酸酯、順丁烯二酸酯、苯甲酸酯、磺酸酯等。

前述鄰苯二甲酸酯例如可列舉出鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二丁酯等。

前述己二酸酯例如可列舉出己二酸二辛酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異丁酯、己二酸二丁酯等。

前述偏苯三甲酸酯例如可列舉出偏苯三甲酸三辛酯等。

前述磷酸酯可列舉出磷酸三甲酚酯、磷酸三戊酯、磷

酸三丁酯等。

前述檸檬酸酯例如可列舉出乙醯檸檬酸三丁酯、檸檬酸三乙酯、乙醯檸檬酸三乙酯等。

前述環氧化植物油例如可列舉出環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油等。

前述磺酸酯例如可列舉出烷基磺酸苯酯等。

【0025】 前述發泡性樹脂粒子可藉由以下方法等來製作，亦即，先藉由上述成分中之發泡劑以外的成分來形成樹脂粒子後，使發泡劑含浸於該樹脂粒子之方法。

使發泡劑含浸於樹脂粒子之方法，例如可列舉出在低於發泡劑的沸點之溫度下，將樹脂粒子浸漬在液體狀態的發泡劑之方法。

此外，使發泡劑含浸於樹脂粒子之方法，例如可列舉出使用壓力容器，於加壓條件下，在高於發泡劑的沸點之溫度下，將樹脂粒子浸漬在液體狀態的發泡劑之方法。

再者，使發泡劑含浸於樹脂粒子之方法，可列舉出於加壓狀態下使氣體狀態的發泡劑與樹脂粒子接觸而使發泡劑氣體含浸於樹脂粒子內之方法。

【0026】 以往，就發泡性樹脂粒子的製造效率來看，係有採用於短時間內使發泡劑含浸於樹脂粒子之方法之傾向，但藉由此方法所得之發泡性樹脂粒子，容易成為表層部的發泡劑濃度高於中心部的發泡劑濃度之狀態。

如此一來，發泡性樹脂粒子係成為表層部容易發泡且中心部難以發泡之狀態。

如此之發泡性樹脂粒子，若使其發泡，無法充分地發泡至中心部，而容易成為中心部殘留有芯之狀態的發泡粒子。

並且，若使如前述發泡性樹脂粒子發泡，於所得之發泡粒子的表層部容易形成粗氣泡。

結果，於如此之發泡性樹脂粒子中，難以得到具有獨立氣泡性高之緊密的發泡狀態之發泡粒子或顆粒發泡成形體。

此外，藉由具有粗氣泡之發泡粒子來形成顆粒發泡成形體時，發泡粒子進行 2 次發泡時，粗氣泡破裂或收縮，而有使顆粒發泡成形體的表面變得粗糙之疑慮。

【0027】 如此之表層部的發泡劑濃度與中心部的發泡劑濃度之差變成較大的狀態，係可藉由對發泡性樹脂粒子進行示差掃描熱分析來判別。

若於樹脂粒子中使發泡劑擴散，通常，對該樹脂粒子進行示差掃描熱分析所求得之表觀上的玻璃轉移溫度，由於因發泡劑所發揮之樹脂的可塑化效果之影響，較對於原來的樹脂單體所求得之玻璃轉移溫度為更低溫。

此外，對含有發泡劑之樹脂粒子進行示差掃描熱分析，將橫軸設為溫度，縱軸設為熱量(朝上為放熱(exo)，朝下為吸熱(endo))，並以 DSC 曲線來表示該結果時，於該 DSC 曲線上，隨著溫度的上升而朝下彎曲之肩線，於樹脂原來的玻璃轉移溫度以下，係至少出現 2 次。

該肩線內的一方，係於前述表觀上的玻璃轉移溫度中

顯現者，另一方的肩線，通常顯現於較該表觀上的玻璃轉移溫度更低溫側(僅較發泡劑的沸點稍微高溫側)。

【0028】 當對在表層部存在有大量的發泡劑之發泡性樹脂粒子進行示差掃描熱分析時，於該 DSC 曲線上，前述表觀上的玻璃轉移溫度顯現於更低溫側，而顯現於較此更低溫側之吸熱反應，亦以於低溫開始進行之形式顯現。

【0029】 與在表層部存在有大量的發泡劑之第 1 狀態的發泡性樹脂粒子相比，降低表層部的發泡劑量且較第 1 狀態更降低中心部與表層部之發泡劑含量的差異之第 2 狀態的發泡性樹脂粒子，該表觀上的玻璃轉移溫度變高溫，且與此不同而另外顯現之低溫側的吸熱反應，與第 1 狀態相比，係亦顯現於高溫側。

【0030】 發泡性樹脂粒子係為了將利用於顆粒發泡成形體的 formed 樹脂發泡粒子形成為氣泡更細的發泡狀態，與第 1 狀態相比，以第 2 狀態較佳。

因此，本實施形態之前述發泡性樹脂粒子，藉由示差掃描熱析儀所測得之 DSC 曲線，於前述主成分之樹脂的玻璃轉移溫度以下，顯示出至少 2 次的吸熱，並設前述樹脂的玻璃轉移溫度為 $T_g(^{\circ}\text{C})$ ，設前述物理發泡劑的沸點為 $T_b(^{\circ}\text{C})$ 時，前述 2 次吸熱中，顯現於低溫側之第 1 個吸熱的起始溫度(T_1)較佳為 $T_b^{\circ}\text{C}$ 以上、 $T_b+100^{\circ}\text{C}$ 以下。

此外，前述發泡性樹脂粒子係顯現於較前述第 1 個吸熱的起始溫度更高溫側之第 2 個吸熱的起始溫度(T_2)較佳為 $T_g-150^{\circ}\text{C}$ 以上、 $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 以下，且第 1 個吸熱與第 2 個吸

熱之起始溫度的差(T_2-T_1)較佳為 52°C 以下。

前述溫度差(T_2-T_1)通常為 1°C 以上，較多情形為 10°C 以上。

當前述高耐熱性樹脂為 PEI 樹脂且前述發泡劑為丙酮時， T_1 較佳為 85°C 以上 105°C 以下， T_2 較佳為 130°C 以上 155°C 以下，前述溫度差較佳為 44°C 以上 49°C 以下。

【0031】第 1 個吸熱的起始溫度及第 2 個吸熱的起始溫度，可使用示差掃描熱析儀(DSC：Differential Scanning Calorimetry)來測定。

第 1 個吸熱的起始溫度及第 2 個吸熱的起始溫度，通常可根據 JIS K7121：1987「塑膠的轉移溫度測定方法」所記載之方法，並依據同一規格的「9.3 玻璃轉移溫度的求取法」之補充的玻璃轉移起始溫度的求取法來求得。

在此處所顯示之第 1 個吸熱的起始溫度及第 2 個吸熱的起始溫度，是指幾乎平行於 DSC 曲線的溫度軸之基線，與在階梯狀變化部分之曲線的梯度成為最大之點上所劃出之切線之交點。

惟，關於取樣方法、溫度條件，係如下列所述。
(取樣方法、溫度條件)

第 1 個吸熱的起始溫度及第 2 個吸熱的起始溫度，通常使用示差掃描熱析儀裝置(例如 SII Nanotechnology 公司製、DSC6220 型)，以鋁製測定容器的底部無間隙之方式充填約 6mg 的試樣，以密封器夾封鋁製測定容器蓋，在氮氣流量 $20\text{mL}/\text{min}$ 之下，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 30°C 冷卻至 -40

℃，保持 10 分鐘後，從 -40℃ 升溫至 260℃ 時所得之 DSC 曲線，使用裝置附屬的解析軟體來算出。

試樣係使用於各指定溫度及環境 ($23\pm1^{\circ}\text{C}$ 、 $50\pm8\%\text{RH}$) 下保管 0 至 168 小時者，從保管處取出後，於 30 分鐘內開始測定。

此時，係使用氧化鋁作為基準物質。

第 1 個吸熱的起始及第 2 個吸熱的起始，在將橫軸設為溫度，縱軸設為吸放熱量並描繪 DSC 曲線時，可特定出該 DSC 曲線呈階梯狀變化之地點。

第 1 個吸熱的起始溫度，係設為：將藉由前述測定所得之 DSC 曲線之最低溫側的基線朝高溫側延長之直線，與在階梯狀變化部分之曲線的梯度成為最大之點上所劃出之切線之交點的溫度。

此外，第 2 個吸熱的起始溫度，係設為：將較藉由前述測定所得之第 1 個吸熱的起始溫度更位於高溫側之最低溫側的基線朝高溫側延長之直線，與在較第 1 個吸熱的起始溫度更位於高溫側之階梯狀變化部分之曲線的梯度成為最大之點上所劃出之切線之交點的溫度。

當在較大的 1 個階梯狀變化的中途顯現較小的階梯狀變化而使該階梯狀變化呈現多階段的變化之狀態時，對於 DSC 曲線朝吸熱方向之比熱容量變化為 $0.2\text{mJ/deg}\cdot\text{mg}$ 以上之階梯狀變化，進行如上述之測定。

【0032】 進行示差掃描熱量測定時，可得到如上述 DSC 曲線之發泡性樹脂粒子，例如可藉由下列 3 種方法製

得。

亦即，前述發泡性樹脂粒子係可藉由將與樹脂粒子接觸之發泡劑設為相對低濃度，且在加壓環境下使發泡劑與樹脂粒子接觸時，將該壓力設為相對低壓，使發泡劑緩慢地含浸於樹脂粒子之方法(第 1 方法)來製作。

根據此方法，可於樹脂粒子的中心部及表層部降低發泡劑的濃度差。

此外，另與此不同，前述發泡性樹脂粒子可藉由將接觸於樹脂粒子之發泡劑設為相對高濃度，使過剩的發泡劑含浸於樹脂粒子後，使剩餘的發泡劑從該發泡性樹脂粒子的表面逸散，而降低中心部及表層部上之發泡劑的濃度差之方法(第 2 方法)來製作。

再者，前述發泡性樹脂粒子係於加壓環境下使發泡劑與樹脂粒子接觸時，可藉由將該壓力設為相對高壓以急遽地進行發泡劑朝樹脂粒子之含浸，並且使過剩的發泡劑含浸於樹脂粒子後，使剩餘的發泡劑從該發泡性樹脂粒子的表面逸散之方法(第 3 方法)來製作。

亦即，第 1 方法為直接製作發泡劑的濃度梯度從中心部涵蓋表層部為相對較低之發泡性樹脂粒子之方法，第 2、3 方法為先製作出發泡劑的濃度梯度從中心部涵蓋表層部為相對較高之發泡性樹脂粒子後，再從表層部去除發泡劑而最後降低發泡性樹脂粒子的濃度梯度之方法。

使剩餘的發泡劑從該發泡性樹脂粒子的表面逸散而去除之方法，可採用：將發泡性樹脂粒子僅保持於大氣中之

方法，或是於大氣中進行流動攪拌之方法，或將冷風、溫風、熱風吹抵至發泡性樹脂粒子之方法等。

【0033】 參考第 1 圖，來說明對該後段所示之第 2、3 方法所得之樹脂發泡粒子進行示差掃描熱析之情形。

於圖中所示之 4 條 DSC 曲線中，a) 為使過剩的發泡劑(丙酮)含浸於 PEI 樹脂粒子之狀態的發泡性樹脂粒子，b) 至 d) 為相對於該 a) 進行使發泡劑從發泡性樹脂粒子的表面逸散之處理。

發泡劑係逸散量依照 b)、c)、d) 的順序增多，發泡性樹脂粒子的發泡劑含量如下所述。

a) 16.3 質量%、b) 9.1 質量%、c) 8.7 質量%、d) 7.6 質量%

如此，發泡性樹脂粒子之發泡劑的含浸狀況，可藉由 DSC 曲線掌握某種程度。

【0034】 可得到如上述 DSC 曲線之發泡性樹脂粒子，較佳係藉由：使發泡劑從樹脂粒子的表面含浸且使過剩的發泡劑含浸於樹脂粒子後，使剩餘的發泡劑從該發泡性樹脂粒子的表面逸散而去除，降低在中心部及表層部之發泡劑的濃度差之方法來製作。

根據該製作方法，係具有可在相對較短的時間內得到發泡劑濃度相對均一之樹脂粒子。

【0035】 該發泡性樹脂粒子例如在加熱並進行預發泡而形成發泡粒子(預發泡粒子)後，可應用來作為顆粒發泡成形體的成形材料。

亦即，本實施形態之顆粒發泡成形體，可藉由實施以

下步驟而得到：使前述發泡性樹脂粒子加熱發泡而得到發泡粒子之預發泡步驟；以及在模具內加熱該發泡粒子以進行 2 次發泡，藉此使前述樹脂發泡粒子彼此間熱熔著之模具內成形步驟。

【0036】 本實施形態之發泡性樹脂粒子，由於被調整為描繪出特定 DSC 曲線之狀態，所以在前述預發泡步驟中可容易得到良好的發泡狀態之預發泡粒子，並且於前述模具內成形步驟中亦可發揮良好的 2 次發泡性。

因此，本實施形態之發泡性樹脂粒子，係適合於形成良好發泡狀態之顆粒發泡成形體。

【0037】 預發泡粒子較佳係以可容易實施用以形成顆粒發泡成形體之模具內成形之方式，使總體密度成為特定範圍內。

前述預發泡粒子係當總體密度過小時，有難以使藉由使用該預發泡粒子之模具內成形所得之顆粒發泡成形體形成獨立氣泡性優異之疑慮。另一方面，前述預發泡粒子係當總體密度過高時，難以形成輕量性優異之顆粒發泡成形體。

因此，前述預發泡粒子係以總體密度為 0.025g/cm^3 以上較佳，尤佳為 0.04g/cm^3 以上。前述預發泡粒子的總體密度較佳為 0.9g/cm^3 以下，尤佳為 0.64g/cm^3 以下。

【0038】 預發泡粒子的總體密度係可使預發泡粒子於量筒內自然落下，並求取自然落下之預發泡粒子的質量、與藉由讀取量筒的標線所求得之該預發泡粒子的表觀上之

面積，並藉由下述式來算出。

$$\text{總體密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{預發泡粒子的質量 (g)}}{\text{預發泡粒子的體積 (cm}^3\text{)}}$$

【0039】此外，前述預發泡粒子係以該平均氣泡徑為 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $1200\ \mu\text{m}$ 以下較佳。

預發泡粒子的平均氣泡徑可藉由以下方式算出。

亦即，平均氣泡徑係藉由剃刀將前述預發泡粒子切斷為約一半，並使用掃描型電子顯微鏡(日立製作所公司製商品名稱「S-3000N」)將切斷面放大成 18 倍並拍攝，將拍攝後之切斷面的影像印刷於 A4 紙上，並可根據該影像來算出。

具體而言，於印刷有前述影像之紙上，於 6 處畫出任意線段(長 300mm)，從重疊於該線段之氣泡的數目，藉由下述(A)算出各線段的平均弦長，從該平均弦長中，計算下述(B)以求取氣泡徑(C)，並算出對 6 個線段所求取之氣泡徑的平均而設為平均氣泡徑。

但，線段係以儘可能地不與氣泡成為點接觸之方式劃線，成為點接觸時，設為其氣泡亦包含於氣泡數。

平均弦長(t)=線段的長度/(氣泡數×照片的倍率) . . . (A)

氣泡徑(C)=t/0.616 . . . (B)

【0040】此外，前述預發泡粒子較佳係以可容易實施用以形成顆粒發泡成形體之模具內成形之方式，含有一定量以上的前述發泡劑。

再者，前述預發泡粒子中，較佳係可發揮由發泡劑所

致之可塑化效果。

此外，在難以僅藉由發泡劑發揮期望的可塑化效果時，可併用前述可塑劑。

【0041】在更確實地發揮如上述之可塑化效果上，預發泡粒子較佳係以 0.1 質量%以上 20 質量%以下的比率含有發泡劑。

尤其，在以往依據使用飽和蒸氣之蒸氣加熱所進行之預發泡粒子的模具內成形中，由於成形機的耐壓，使蒸氣的最高溫度受到限制。因此，一般而言，相當於 0.5MPa(計示壓)的飽和蒸氣之 160℃ 左右以上的模具內成形係難以進行。

以於該溫度區域以下可使預發泡粒子良好地發泡之方式，預發泡粒子之發泡劑的含浸量特佳為 6 質量%以上。

【0042】發泡劑的含浸量(質量%)係可從藉由烤爐進行加熱時之質量變化來算出。

具體而言，發泡性樹脂粒子或預發泡粒子之發泡劑的含浸量(質量%)，可精秤約 1.5g 的發泡性樹脂粒子或預發泡粒子並以此作為測定用試樣，將該試樣於 260℃ 的烤爐中加熱 2 小時，於 23℃ 的空氣溫度、50%的相對濕度之環境下靜置 2 小時後，測定該質量並藉由下述式來算出。

當發泡性樹脂粒子或預發泡粒子的表面被水等潤濕時，以潔淨的布等將水等充分地擦拭後再測定。

發泡劑含浸量(質量%)=(加熱前質量(g)-加熱後質量(g))/加熱前質量(g)

此外，預發泡粒子較佳係在含有可塑劑時，與前述發泡劑之合計量，於該預發泡粒子中成為 0.1 質量%以上 20 質量%以下之比率含有。

【0043】 前述預發泡粒子係由於藉由加熱來進行 2 次發泡，所以可應用該 2 次發泡性來進行模具內成形，而有用於顆粒發泡成形體的形成。

將前述發泡性樹脂粒子形成為預發泡粒子時，或將該預發泡粒子進行模具內成形時之加熱，可採用：以油、熱風、蒸氣等作為熱介質之加熱方法，依據加熱器等之輻射加熱方法，微波加熱方法，電磁感應加熱方法等。

尤其在使預發泡粒子發泡而製作顆粒發泡成形體之步驟中，使用蒸氣作為熱介質者，就 2 次發泡性或 2 次發泡粒子彼此間的熔著性而言為有利。使用蒸氣作為熱介質之方法，亦具有可轉用既有設備之優點。

【0044】 如此，就 2 次發泡性或 2 次發泡粒子彼此間的熔著性而言為有利之點，預發泡粒子較佳係含有 3 質量%以上的有機系物理發泡劑，尤佳含有 6 質量%以上。

此外，預發泡粒子係於進行示差掃描熱分析時，較佳係顯示特定的 DSC 曲線。

於預發泡粒子中含有發泡劑時，對該預發泡粒子進行示差掃描熱分析所求得之表觀上的玻璃轉移溫度，由於因發泡劑所發揮之樹脂的可塑化效果的影響，通常較對原本的樹脂單體所求取之玻璃轉移溫度更低溫。

此外，對含有發泡劑之樹脂粒子進行示差掃描熱分

析，將橫軸設為溫度，縱軸設為熱量(朝上為放熱(exo)，朝下為吸熱(endo))，並以 DSC 曲線表示該結果時，於該 DSC 曲線上，隨著溫度上升而朝下彎曲之肩線，於樹脂原本的玻璃轉移溫度以下出現。

於 2 次發泡性或 2 次發泡粒子彼此間的熔著性有利之預發泡粒子，係於該吸熱之每單位質量的熱通量差(Y 差)較大者為佳。

當前述預發泡粒子為 PEI 樹脂且發泡劑為丙酮時，以 67°C ($T_g-150^{\circ}\text{C}$) 之每單位質量的熱通量值為(Y1)，從 67°C 至 207°C ($T_g-10^{\circ}\text{C}$) 為止之間之每單位質量的熱通量值的最小值為(Y2)時，此等之差(Y1-Y2)較佳為 0.170mW/mg 以上。

該每單位質量的熱通量差，可使用示差掃描熱析儀(DSC)來測定。

關於取樣方法、溫度條件，係如下列所述。

【0045】

(取樣方法、溫度條件、及熱通量差的求取法)

熱通量差係藉由 JIS K7122：2012「塑膠的轉移熱測定方法」所記載之方法來測定。

使用示差掃描熱析儀裝置 DSC6220 型(SII Nanotechnology 公司製)，以施予鉻酸鹽皮膜處理後之鋁製簡易密封測定容器的底部無間隙之方式充填約 6mg 的試樣，在氮氣流量設為 20mL/min 下，以 20°C/min 的速度從 30°C 升溫至 290°C ，從此時所得之 DSC 曲線，使用裝置附屬的解析軟體來算出熱通量差(mW)。

樣本係使用於各指定溫度及環境下所保管者，從保管處取出後，於 30 分鐘內裝入於測定容器。

此時係使用氧化鋁作為基準物質。

熱通量差係從藉由前述測定所得之 DSC 曲線，在將縱軸設為吸放熱量，橫軸設為溫度時，從 $T_g-150^{\circ}\text{C}$ (為 PEI 樹脂時， $T_g=217^{\circ}\text{C}$ ，設為 67°C) 時的熱通量值，於 $(T_g-150^{\circ}\text{C})$ 至 $(T_g-10^{\circ}\text{C})$ 之間的吸熱方向，可特定為與最大熱通量值的差。

每單位質量的熱通量差係可藉由前述熱通量差與測定試樣的質量來求得，並藉由下述式來算出。

每單位質量的熱通量差 $(\text{mW}/\text{mg}) = \text{熱通量差}(\text{mW}) / \text{測定試樣的質量}(\text{mg})$

【0046】 在本實施形態中，例如可採用丙酮作為前述發泡劑，並藉由蒸氣或熱風加熱發泡性樹脂粒子而製作預發泡粒子。

本實施形態中，可將前述蒸氣供給至充填有該預發泡粒子之成形模具，而得到預發泡粒子彼此間良好地熱熔著之顆粒發泡成形體。

該顆粒發泡成形體係該表觀密度較佳為 $0.032\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.64\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，以平均氣泡徑為 $10\mu\text{m}$ 以上 $1200\mu\text{m}$ 以下較佳。

顆粒發泡成形體係藉由將前述表觀密度設為 $0.032\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，可發揮優異的輕量性。

此外，顆粒發泡成形體係藉由將前述表觀密度設為

0.64g/cm³ 以下，可發揮優異的機械強度。

此外，顆粒發泡成形體係藉由將前述平均氣泡徑設為 10 μm 以上，即使提高發泡倍率，亦可抑制連續氣泡的形成。

再者，顆粒發泡成形體係藉由將前述平均氣泡徑設為 1200 μm 以下，可發揮優異的機械強度，並呈現良好的外觀。

【0047】關於該顆粒發泡成形體的表觀密度，例如可藉由下述方式來求取。

(顆粒發泡成形體的表觀密度)

從成形後經過 72 小時以上之試樣中，以材料原本的氣泡不改變之方式切出長 25mm×寬 25mm×厚 25mm 的試驗片，於 JIS K7100：1999 的記號 23/50、2 級環境下對該試驗片進行 16 小時的狀態調節後，測定該試驗片的尺寸、質量，並藉由下述式來算出。

試驗片的尺寸，例如可使用 Mitutoyo Corporation 製的「DIGIMATIC」CD-15 型來測定。

表觀密度(g/cm³)=試驗片質量(g)/試驗片體積(cm³)

【0048】該顆粒發泡成形體，較佳以於成形後不會產生變形等之方式，於成形時去除預發泡粒子中所存在之發泡劑的大部分，且與預發泡粒子相比，較佳成為顯示出高玻璃轉移溫度之狀態。

藉此，顆粒發泡成形體係依據 180℃×7 天的加熱試驗所形成之尺寸變化率為 -1.5%以上 1.5%以下，可容易應用

在各種高耐熱構件、阻燃構件。

【0049】 依據 $180^{\circ}\text{C} \times 7$ 天的加熱試驗所產生之尺寸變化率，可藉由下述方式來求取。

(尺寸變化率的求取法)

發泡成形體的加熱尺寸變化率係可藉由 JIS K6767：1999「發泡塑膠-聚乙烯-試驗方法」所記載之 B 法來測定。

具體而言，加熱尺寸變化率係可從發泡成形體中，裁切出平面形狀為一邊 150mm 的正方形且厚度為發泡成形體的厚度之試驗片，並使用該試驗片來測定。

首先，於上述試驗片的中央部，於縱向及橫向上以 50mm 的間隔分別劃出相互平行的 3 條直線(長 100mm)。

接著對於縱向及橫向分別測定 3 條直線的長度，並以此等的加總平均值(L_0)作為初期尺寸。

然後將試驗片放置於 180°C 的熱風循環式乾燥機中 168 小時，進行加熱試驗後取出，並於 25°C 下放置試驗片 1 小時。

接著再次測定劃入於試驗片的表面之縱向及橫向上之各 3 條直線的長度，並以此等的加總平均值(L_1)作為加熱後的尺寸，並根據下述之式來算出加熱尺寸變化率。

$$\text{尺寸變化率}(\%) = (L_1 - L_0) / (L_0) \times 100(\%)$$

【0050】 關於發泡性樹脂粒子、預發泡粒子、及顆粒發泡成形體，並不僅限定於上述所例示者，亦可為對上述例示的形態施加種種變更而得者。

【0051】

(第 2 實施形態)

接著說明：一邊從擠壓機將含有發泡劑之樹脂組成物擠壓出一邊進行熱切割而得之預發泡粒子，以及藉由該預發泡粒子來製作顆粒發泡成形體之方法，作為本發明之第 2 實施形態。

本實施形態之預發泡粒子為以模具內成形之顆粒發泡成形體的成形時所使用之預發泡粒子，且為含有樹脂及有機系物理發泡劑之樹脂粒子，並且於模具內成形前進行預發泡者。

【0052】本實施形態之預發泡粒子係一邊從擠壓機擠壓出一邊進行熱切割而成，並於前述擠壓時進行發泡而形成粒狀發泡體者。

該預發泡粒子係由樹脂組成物所構成，且於內部具有氣泡之樹脂粒子，以玻璃轉移溫度為 180°C 以上的高耐熱性的樹脂為主成分，且總體密度為 0.04g/cm^3 以上 0.9g/cm^3 以下。

【0053】本實施形態之預發泡粒子，當總體密度未達 0.04g/cm^3 時，係有難以使藉由使用該預發泡粒子之模具內成形所得之顆粒發泡成形體形成獨立氣泡性優異之疑慮。

另一方面，前述預發泡粒子係當總體密度超過 0.9g/cm^3 時，難以形成輕量性優異之顆粒發泡成形體。

亦即，本實施形態之預發泡粒子，係具有適合於得到低密度且機械特性優異之顆粒發泡成形體之總體密度。

預發泡粒子的總體密度，可藉由第 1 實施形態中所說

明之方法來求取。

【0054】該預發泡粒子係當粒徑過小時，二次發泡性有變差之疑慮。

另一方面，預發泡粒子係當粒徑過大時，於模具內成形時，容易引起朝模具內之充填不良。

從如此，預發泡粒子係求取各粒子的體積並予以平均後之平均體積，較佳係相當於直徑 1mm 至 15mm 之真球的體積，尤佳係相當於直徑 1mm 至 10mm 之真球的體積。

換言之，預發泡粒子係以具有與平均體積相同之體積之真球的直徑所表示之平均粒徑，較佳為 1mm 以上 15mm 以下，前述平均粒徑尤佳為 1mm 以上 10mm 以下。

【0055】該預發泡粒子的主成分之前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度較佳為 300℃ 以下，尤佳為 260℃ 以下，此點與第 1 實施形態共通。

【0056】前述高耐熱性樹脂係相對於預發泡粒子，不須僅單獨含有 1 種，亦可於預發泡粒子含有 2 種以上者。

【0057】前述預發泡粒子係除了高耐熱性樹脂之外，亦可含有玻璃轉移溫度未達 180℃ 之樹脂，但較佳係含有 50 質量%以上之前述高耐熱性樹脂，尤佳含有 75 質量%以上，特佳含有 90 質量%以上。

前述預發泡粒子係所含有之樹脂實質上僅由高耐熱性樹脂所構成者特佳。

【0058】前述有機系物理發泡劑，與前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度相比為過度低沸點時，使用預發泡粒子

來形成顆粒發泡成形體時，在預發泡粒子充分軟化前，有揮發之疑慮。因此，前述預發泡粒子係藉由含有具有既定沸點之有機系物理發泡劑，可適合於形成具有良好的發泡性之顆粒發泡成形體。

前述有機系物理發泡劑較佳為沸點 100°C 以上之有機化合物，尤佳為沸點 120°C 以上之有機化合物。

該有機系物理發泡劑係若沸點過高，於模具內成形時，為了使預發泡粒子發泡而必需過度加熱至高溫，因此，沸點較佳為 220°C 以下。

【0059】此外，前述有機系物理發泡劑較佳係相對於前述高耐熱性樹脂具有可塑化效果。

亦即，前述有機系物理發泡劑係於測定構成預發泡粒子之樹脂組成物的玻璃轉移溫度時所觀測之表觀上的玻璃轉移溫度，較佳係較高耐熱性樹脂原先所具有之玻璃轉移溫度更為低溫。前述有機系物理發泡劑特佳係可將前述表觀上的玻璃轉移溫度，設為較該有機系物理發泡劑的沸點更為低溫。

換言之，本實施形態之預發泡粒子較佳係藉由含有前述有機系物理發泡劑，使前述樹脂組成物的玻璃轉移溫度成為較前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度更為低溫。預發泡粒子，設前述樹脂組成物的玻璃轉移溫度為 $T_{g1}(^{\circ}\text{C})$ ，設前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度為 $T_{g2}(^{\circ}\text{C})$ ，設前述有機系物理發泡劑的沸點為 $T_b(^{\circ}\text{C})$ 時，較佳係具有以下述(1)所示之關係。

$$T_{g1} < T_b < T_{g2} \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0060】預發泡粒子係藉由滿足上述(1)的關係，於模具內成形中可成為充分軟化的狀態而充分發揮由有機系物理發泡劑所帶來之發泡力。因此，本實施形態之預發泡粒子，於得到粒子彼此間的熔著性優異之顆粒發泡成形體上具有優點。

此外，預發泡粒子係藉由滿足(1)的關係，於模具內成形中，即使不加熱至過度的高溫，亦可發揮由有機系物理發泡劑所帶來之發泡力。因此，對於顆粒發泡成形體不易賦予熱劣化等之影響。

從此等內容來看，預發泡粒子較佳係含有可使前述樹脂組成物的玻璃轉移溫度(T_{g1})低於前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度(T_{g2}) 10°C 以上之有機系物理發泡劑，尤佳係具有以下述(2)所示之關係。

$$T_{g1} < T_b < (T_{g2} - 10^{\circ}\text{C}) \cdot \cdot \cdot (2)$$

預發泡粒子尤佳係含有可使前述樹脂組成物的玻璃轉移溫度(T_{g1})低於前述高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度(T_{g2}) 20°C 以上之有機系物理發泡劑。

【0061】前述有機系物理發泡劑例如可列舉出烴類、醇類、二醇類、酮類、醚類等。

考量到使用時的安全性，前述有機系物理發泡劑較佳為甲基苯醚、乙二醇、丙二醇等。

該有機系物理發泡劑，就可更確實地發揮如前述之可塑化效果之點來看，於預發泡粒子中，較佳係設為2質量

%以上的含量，尤佳係設為 3 質量%以上的含量。

預發泡粒子中之有機系物理發泡劑的較佳含量，通常為 10 質量%以下。

前述預發泡粒子中之有機系物理發泡劑的含量，例如可藉由頂空(Head Space)GC/MS 法，或是依據示差熱質譜同步測定裝置所進行之加熱減量測定等一般所知的方法來測定。

【0062】於前述預發泡粒子係例如更可含有第 1 實施形態中所例示之氣泡調整劑。

【0063】前述氣泡調整劑例如相對於樹脂 100 質量份，調配 0.01 至 2 質量份。氣泡調整劑相對於前述樹脂 100 質量份之調配量，尤佳為 0.02 至 1 質量份。

【0064】該預發泡粒子較佳係如前述般藉由擠壓機來製作。

詳細而言，預發泡粒子較佳係實施以下步驟來製作，亦即：使用擠壓機與具有 1 個以上的噴嘴之模具，在將前述模具裝著於前述擠壓機的前端之狀態下，於前述擠壓機內將包含樹脂與有機系物理發泡劑之樹脂組成物予以熔融混練，並從前述噴嘴中，將該樹脂組成物往大氣壓下擠壓發泡之擠壓步驟；以及將該擠壓發泡後之前述樹脂組成物形成為粒子狀之造粒步驟。

【0065】預發泡粒子係可藉由以下方法等來取代如此之方法而製作，亦即：在形成不含發泡劑之發泡狀態的樹脂粒子後，將該樹脂粒子浸漬於有機系物理發泡劑之沸點

以下的溫度中成為液體狀態之有機系物理發泡劑之方法；或，在樹脂粒子不會產生熱收縮之溫度且為有機系物理發泡劑之沸點以上的溫度中，使樹脂粒子存在於該發泡劑的氣體中之方法等，藉由如上述之擠壓機來製作之方法，與其他方法相比，就可簡化步驟之點而言為佳。

【0066】將該擠壓發泡後之前述樹脂組成物形成為粒子狀而得到預發泡粒子(樹脂發泡粒子)之方法，可採用將從噴嘴所擠壓發泡之股束狀發泡體切割而造粒之方法，或是一邊從噴嘴擠壓出熔融狀態的樹脂組成物一邊進行熱切割而造粒之方法。

前述熱切割中，係依與來自噴嘴之吐出量或所形成之預發泡粒子的大小而定，但通常可應用以 2000 至 10000rpm 的旋轉數進行旋轉之切割機。

【0067】一般的造粒方法中，係以樹脂組成物形成為股束或薄片，並在充分冷卻該股束或薄片後，將此切斷而製作粒狀物。

相對於此，所謂熱切割，為從噴嘴連續地擠壓出熔融狀態的樹脂組成物，並使該熔融狀態的樹脂組成物停留在噴嘴的前端直到成為某程度的大小後，以切割機切斷之方法。

此外，此造粒方法係在將由樹脂組成物所形成之噴嘴前端的滯留物，於該滯留物尚未完全冷卻之際來切斷，故稱為"熱切割"。

從該內容來看，於依據熱切割之造粒方法中，容易得

到接近於球狀之形狀的樹脂粒子。

此外，於依據熱切割之造粒方法中，係具有藉由調整每單位時間從噴嘴所擠壓出之樹脂組成物的量與依切割機之切斷的時機，可容易得到大小齊一之樹脂粒子之優點。

【0068】該熱切割係可使用一般的熱切割造粒機。

以下參考圖面來說明此熱切割造粒機。

第 2a 圖係顯示熱切割造粒機的裝置構成之概略圖，第 2b 圖係顯示熱切割造粒機的內部構造之概略剖面圖。

如圖所示，前述熱切割造粒機 T，具備：前端安裝有造粒用的模具 1 之擠壓機 2，以及容納切割機 3 之處理室 4。

前述擠壓機 2 係用以將包含發泡劑之樹脂組成物予以熔融混練者，前述切割機 3 係用以將從模具 1 的噴嘴 15 所連續吐出之熔融狀態的樹脂組成物定期地切斷者。

亦即，熱切割造粒機 T 係將樹脂組成物擠壓發泡，並藉由切割機 3 切斷該樹脂組成物以製作出樹脂發泡粒子而構成。

【0069】本實施形態之熱切割造粒機 T，係為了控制樹脂發泡粒子的發泡程度，係將冷卻水導入於前述處理室 4 的內部以能夠對樹脂發泡粒子進行水冷而構成。

具體而言，本實施形態之熱切割造粒機 T，係用以使循環水流通之管路 5 連接於前述處理室 4，該管路 5 的一端(較處理室 4 更上游側)，隔著送水泵 6 連接於水槽 7。

此外，於管路 5 的另一端(較處理室 4 更下游側)，設置有：從循環水中分離樹脂發泡粒子並進行脫水及乾燥之

脫水處理部 8。

由該脫水處理部 8 所分離並進行脫水及乾燥後之發泡顆粒，被送至容納器 9，水則被回送至前述水槽 7。

【0070】詳細說明本實施形態之熱切割造粒機 T，前述擠壓機 2 具備：用以將樹脂導入於擠壓機內之供料斗 21、用以將發泡劑導入於擠壓機內之發泡劑供給口 22、以及高壓泵 23 等。

【0071】如第 2b 圖所示，模具 1 具備：本體部 10、以及被固定在擠壓機 2 的前端側(圖中右側)之支撐架 11，前述本體部 10 係透過支撐架 11 而固定在擠壓機 2。

前述支撐架 11 具備：連通於擠壓機 2 的壓缸之樹脂的流路 11a、11b。

前述支撐架 11 係該樹脂的擠壓方向中間部分為可動(第 2b 圖中為上下可動)，該可動部分係成為阻斷樹脂往本體部 10 之流動並將該樹脂排出至外部之閥 13。

前述閥 13 具有：從上游側往下游側貫通之第一流路 11c、與從上游側往支撐架 11 的側面部穿越之第二流路 11d，並可切換此等流路而構成。

【0072】前述本體部 10 係使通過支撐架 11 從擠壓機 2 所供給之熔融狀態的樹脂組成物，通過複數條樹脂流路 14，從在本體部 10 的前端面形成開口之複數個噴嘴 15 吐出而構成。

於前述本體部 10 的前面 10f，係複數個噴嘴 15 配置在圓周上，該噴嘴 15 以既定間隔配置在周方向上。

【0073】 前述切割機 3 具備：以與本體部 10 的前面 10f 對向之方式而配置之基板 3a、使該基板 3a 旋轉之旋轉軸 3b、以及裝著於前述基板 3a 的單面側之複數個切斷刃 3c。

前述基板 3a 係該朝向本體部 10 之面以與本體部 10 的前面 10f 大致呈平行之方式所配置，並於本體部 10 的一側配置前述切斷刃 3c。

本實施形態之切割機 3 係可在維持與本體部 10 的前面 10f 平行之狀態下使基板 3a 旋轉而構成。

複數個前述切斷刃 3c 係朝向本體部 10 具備刃尖，於基板 3a 的旋轉時，以描繪出對應於配置有前述噴嘴 15 之前述圓周的圓周之方式，裝載於前述基板 3a。

【0074】 本實施形態之切割機 3，係當旋轉而使旋轉軸 3b 的刃尖通過噴嘴 15 的前方時，係將從噴嘴 15 吐出且滯留於該噴嘴的前端之樹脂組成物切斷，而能夠形成樹脂發泡粒子。

該樹脂發泡粒子係可直接應用，或是更調整該發泡程度而應用作為用以形成顆粒發泡成形體之預發泡粒子。

【0075】 前述預發泡粒子係由於藉由加熱來進行 2 次發泡，所以可應用該 2 次發泡性來進行模具內成形，而用於顆粒發泡成形體的形成。

前述預發泡粒子係以玻璃轉移溫度為 180℃ 以上之高耐熱性樹脂為主成分。

因此，使用以一般的模具內成形所使用之蒸氣來加熱成形模具內的預發泡粒子之方法，係難以適用在本實施形

態之預發泡粒子。

亦即，本實施形態之預發泡粒子，若未使用極高壓的水蒸氣，有可能無法形成充分的軟化狀態，因此於模具內成形中，較佳並非藉由水蒸氣，而是藉由來自成形模具的熱傳遞或輻射熱等來加熱。

【0076】 在本實施形態之模具內成形中，較佳係使用：例如可將成形模具加熱至高溫之方法(以油等之熱介質之加熱方法、以加熱器等之加熱方法、電磁感應加熱方法、微波加熱方法等)。本實施形態中，將充填有預發泡粒子之成形模具加熱至高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度之 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ ($[T_{g2}-30^{\circ}\text{C}]$ 至 $[T_{g2}+30^{\circ}\text{C}]$)的範圍，並藉由加熱後的成形模具來加熱模具內的預發泡粒子，而能夠得到預發泡粒子彼此間良好地熱熔著之顆粒發泡成形體。

成形模具的溫度係若低於($T_{g2}-30^{\circ}\text{C}$)，熱難以充分地傳遞至模具內中心部的預發泡粒子，且全體的升溫速度亦慢，故在預發泡粒子充分地進行2次發泡前，所含有之發泡劑有逸散之疑慮。

此外，成形模具的溫度，若高於($T_{g2}+30^{\circ}\text{C}$)，模具內中心部的預發泡粒子被充分地加熱前，模具內壁面附近的預發泡粒子進行熱熔融，而難以得到表層與內部的品質差少且全體呈均質之顆粒發泡成形體。

從該內容來看，模具內成形時之成形模具的溫度，較佳係設為高耐熱性樹脂的玻璃轉移溫度之 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ($[T_{g2}-20^{\circ}\text{C}]$ 至 $[T_{g2}+20^{\circ}\text{C}]$)的範圍內。

【0077】此外，於模具內成形時，就容易得到表層與內部的品質差少且全體呈均質之顆粒發泡成形體而言，較佳係以使模具內部的升溫速度成為 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上之方式進行加熱。

【0078】本實施形態之預發泡粒子，由於該總體密度為 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，因此，不僅可將上述方式所得之顆粒發泡成形體形成為耐熱性優異，並且可形成為獨立氣泡性優異且輕量性優異。

【0079】上述內容中，係例示於發泡成形體的模具內成形中使用粒狀預發泡體的預發泡粒子之樣態，但發泡成形體亦可採用例如為股束狀或薄片狀的預發泡體來製作。

此時，股束狀之預發泡體，以該粗度為 1mm 至 15mm 較佳，尤佳為 1mm 至 10mm 。

該股束狀之預發泡體的粗度，係例如以長度除上該預發泡體的體積來求取平均剖面積，並求取具有與該平均剖面積相同的面積之圓的直徑作為該值。

再者，採用薄片狀之預發泡體時，該平均厚度為 1mm 至 15mm 較佳，尤佳為 1mm 至 10mm 。

該薄片狀預發泡體的厚度，例如以面積除上該預發泡體的體積來求取。

【0080】該股束狀預發泡體或薄片狀預發泡體，依據 JIS K7222 所求取之表觀密度，較佳為 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，尤佳為 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，特佳為 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

使用該股束狀預發泡體或薄片狀預發泡體來進行模具內成形時，以成形模具內的成形空間(製品體積)設為 $V(\text{cm}^3)$ ，以填充於模具內之預發泡體的質量設為 $M(\text{g})$ 時，較佳係以滿足下述條件之方式填充。

$$0.04\text{g}/\text{cm}^3 \leq (M/V) \leq 0.9\text{g}/\text{cm}^3$$

【0081】 藉此，具有與使預發泡粒子進行模具內成形所得之顆粒發泡成形體同等性能之發泡成形體，可使用股束狀預發泡體或薄片狀預發泡體來製作。

【0082】 在此雖未重複進行更詳細的說明，但對於本實施形態之預發泡粒子或顆粒發泡成形體，並不僅限定於上述所例示者，亦可對上述例示的樣態進一步實施各種變更。

【0083】 上述第 1 實施形態或第 2 實施形態中所製作之顆粒發泡成形體，該強度與耐熱性優異。

並且，此等實施形態中所製作之顆粒發泡成形體，由於具有高玻璃轉移溫度，所以即使於高溫時亦可維持高強度。

因此，若一般的樹脂發泡體不具有高獨立氣泡率，難以發揮優異強度，相對於此，本實施形態之顆粒發泡成形體，即使是具有某種程度以上的連續氣泡率，亦可發揮優異強度。

並且，本實施形態之顆粒發泡成形體，於發泡性樹脂粒子的形成或預發泡粒子的形成中，係在高溫下進行加工，使用該預發泡粒子之模具內成形，亦在高溫下進行，

故有時會於氣泡膜中存在有如樹脂的分解生成物之低分子量成分。

此外，本實施形態之顆粒發泡成形體中，有時會殘留發泡劑。

【0084】 即使在先前所例示之樹脂中，聚醚醯亞胺(PEI)樹脂或聚醚砜(PESU)樹脂，係具有相對於樹脂成形品可發揮高尺寸穩定性之特徵。

此外，聚醚砜(PESU)樹脂，與其他樹脂相比，係具有線膨脹係數較低之特徵。

因此，以此等樹脂所製作之成形品，即使在溫度或濕度之環境變化激烈之處，亦可發揮高尺寸穩定性。

【0085】 當顆粒發泡成形體的獨立氣泡率高時，該顆粒發泡成形體處於加熱狀態時，殘留於氣泡膜中之發泡劑或樹脂的分解生成物會揮發，使氣泡的內壓上升而使顆粒發泡成形體體積膨脹。

如此一來，當顆粒發泡成形體的獨立氣泡率高時，PEI樹脂或 PESU 樹脂的樹脂本身具有之前述特徵，會有無法充分有效地活用之疑慮。

【0086】 再者，樹脂的分解生成物或發泡劑，即使對顆粒發泡成形體地尺寸穩定性不造成影響，亦可被視為揮發性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)的原因。

因此，本實施形態之顆粒發泡成形體，就可迅速釋出分解生成物或發泡劑而言，連續氣泡率為 10%以上較佳，連續氣泡率為 20%以上尤佳，連續氣泡率為 30%以上特佳。

此外，顆粒發泡成形體的連續氣泡率，較佳為 90%以下，尤佳為 85%以下。

顆粒發泡成形體的連續氣泡率，可藉由以下方法來測定。

【0087】

(連續氣泡率測定方法)

將顆粒發泡成形體，從成形體中裁切出 25mm×25mm×25mm 之立方體狀的試驗片 5 個。

此時，試驗片的 6 面均成為切斷面，以免成形品的表皮殘留於試驗片。

此外，試驗片的切斷面，係以切片機進行精加工以極力減少破裂的氣泡。

各試驗片係於 JIS K7100：1999 的記號 23/50、2 級環境下靜置 16 小時後，於 JIS K7100：1999 的記號 23/50、2 級環境下測定。

此時，首先使用測定器(例如 Mitutoyo 公司製、商品名稱「DIGIMATIC CALIPER」)，對試驗片的尺寸測定至 1/100mm，並求取表觀體積(cm^3)。

接著，使用空氣比較式比重計(例如 Tokyo Science 公司製、「1000 型」)，藉由 1-1/2-1 氣壓法來求取測定試樣的體積(cm^3)。

空氣比較式比重計係使用藉由標準球(大 28.9cc、小 8.5cc)進行修正者。

繼而，藉由下述式來計算各試樣的連續氣泡率(%)。

連續氣泡率(%)=100×(表觀體積-空氣比較式比重計中的測定體積)/表觀體積

顆粒發泡成形體的連續氣泡率係設為該 5 個試驗片的連續氣泡率之算術平均值。

【0088】此外，從同樣的理由來看，第 1 實施形態或第 2 實施形態中所製作之顆粒發泡成形體，較佳係以一定以上的比率於內部的氣泡膜形成貫通孔。

具體而言，顆粒發泡成形體較佳為每 10 個氣泡有 1 個以上的氣泡與相鄰接之氣泡之間具有貫通孔。

關於具有貫通孔之氣泡的比率，可切斷顆粒發泡成形體，並於該切斷面上對隨機地選擇之氣泡，確認貫通孔的有無來求取。

詳細而言，可藉由以下方法來確認具有貫通孔之氣泡的比率。

首先，藉由剃刀將顆粒發泡成形體切斷為大約 6mm 見方的大小，而製作出測定用試樣。

使用掃描型電子顯微鏡(SEM)將試樣的切斷面放大至 30 倍並拍攝，於拍攝後之切斷面上，隨機地選擇 100 個氣泡，計算出該氣泡內之具有貫通孔之氣泡的數目(n)，並求取具有貫通孔之氣泡的比率(n/100)。

此時所使用之 SEM，例如可列舉出日立製作所公司製的商品名稱「S-3000N」等。

當氣泡徑大而無法觀察 100 個氣泡時，係將倍率降低至低於 30 倍來觀察切斷面。

當即使以 SEM 的最低倍率亦無法確認 100 個氣泡般之極大氣泡時，係從所拍攝之切斷面的全部氣泡，求取具有貫通孔之氣泡比率。

【0089】 關於此點，係參考圖面來說明。

第 3 圖係藉由 SEM 來拍攝由後述實施例之「顆粒發泡成形體的製造評估 1」所記載的方法來製作之 PEI 樹脂製之顆粒發泡成形體的切斷面之照片。

此外，第 4a 圖、第 4b 圖係分別放大第 3 圖的方框 A 及 B 之影像。

第 5 圖係藉由 SEM 來拍攝由後述實施例之「顆粒發泡成形體的製造評估 2」所記載的方法來製作之 PESU 樹脂製之顆粒發泡成形體的切斷面之照片。

此外，第 6a 圖、第 6b 圖係分別放大第 5 圖的方框 A 及 B 之影像。

【0090】 第 3 圖中，在第 4a 圖及第 4b 圖中以塊狀箭頭所示之部分上，可確認到裂開狀的貫通孔。

此外，第 5 圖中，在第 6a 圖及第 6b 圖中以塊狀箭頭所示之部分上，可確認到圓孔狀的貫通孔。

【0091】 關於顆粒發泡成形體的連續氣泡率或前述貫通孔的數目，通常可藉由預發泡粒子中之發泡劑的含量或使該預發泡粒子於模具內成形時之加熱條件等來調整。

如此製作之顆粒發泡成形體係於該耐熱性、強度、輕量性等為優異者。

【0092】 本實施形態中，關於顆粒發泡成形體或預發

泡粒子，以及此等的製造方法，係進行上述例示，但本發明並不限定於上述例示。

亦即，本發明可對上述所例示之事項施加各種變更。

[實施例]

【0093】 接著，列舉實施例來更詳細說明本發明，但本發明並不限定於此等。

【0094】

(顆粒發泡成形體的製造評估 1)

(事例 1-1)

藉由 160℃ 的除濕乾燥機，將直徑 ϕ 2.3mm×長 3.3mm 的聚醚醯亞胺樹脂(SABIC Innovative Plastics 公司、Ultem (註冊商標)1000)乾燥 5 小時。

接著，將乾燥後的樹脂投入於單軸螺桿擠壓機(ϕ 40mm、L/D40)，並於下述條件下熔融，然後藉由水槽來冷卻從安裝於擠壓機之模具(口徑 ϕ 1.5mm、段道長 1mm)所送出之股束狀的非發泡聚醚醯亞胺樹脂，進行粒狀化而製作出直徑 ϕ 1.0mm×長 1.1mm 的樹脂粒。

〈擠壓條件〉

熔融溫度：350℃

擠壓機前端的模具溫度：350℃

供給量：0.9kg/h

【0095】

(製作發泡性樹脂粒子之步驟：發泡劑含浸方法)

將 3L 的丙酮、500g 的聚醚醯亞胺樹脂粒(以下稱為 PEI

樹脂粒)裝入於具有 5L 的容積之耐壓容器內，於 70℃ 加熱 14 小時，使丙酮含浸於該 PEI 樹脂粒。

將此含浸有丙酮之 PEI 樹脂粒，於大氣中靜置 24 小時，而得到含有 9.1 質量%的丙酮之發泡性樹脂粒子。

【0096】

(製作預發泡粒子之步驟：預發泡)

將 160℃ 的熱風吹抵於上述步驟中所得之發泡性樹脂粒子 30 秒，藉此得到總體密度為 0.106g/cm^3 (總體倍率 12 倍)之預發泡粒子。

所得之前述預發泡粒子的平均氣泡徑為 $300\ \mu\text{m}$ 。

【0097】

(事例 1-2、1-3)

藉由靜置在大氣中，去除樹脂粒子中所含有之發泡劑的一部分以變更發泡性樹脂粒子的發泡劑含量，以及將預發泡粒子的製作條件設為第 1 表所示之條件，除此之外，其他與事例 1-1 相同而製作預發泡粒子。

於此等事例中，可得到氣泡細微且具有第 1 表所示之總體密度之預發泡粒子。

【0098】

(事例 1-4)

將聚醚醯亞胺樹脂從 Ultem(註冊商標)1000 變更為 Ultem(註冊商標)1010，並藉由與事例 1-1 相同之方法，使丙酮含浸於 PEI 樹脂粒。

藉由吹風機，對此含浸有丙酮之 PEI 樹脂粒進行 30 分

鐘的送風，而得到含有 13.4 質量%的丙酮之發泡性樹脂粒子。

使用該發泡性樹脂粒子，藉由第 1 表所示之條件來製作預發泡粒子，可得到氣泡細微且具有第 1 表所示之總體密度之預發泡粒子。

【0099】

(事例 1-5 至 1-7)

將以吹風機進行送風的時間從 30 分鐘變更為 2 小時，以及將預發泡粒子的製作條件設為第 1 表所示之條件，除此之外，其他與事例 1-4 相同而製作預發泡粒子。

於此等事例中，可得到氣泡細微且具有第 1 表所示之總體密度之預發泡粒子。

【0100】

(事例 1-8 至 1-10)

將聚醚醯亞胺樹脂從 Ultem(註冊商標)1000 變更為 Ultem(註冊商標)1010，以及藉由靜置在大氣中，去除樹脂粒子中所含有之發泡劑的一部分以變更發泡性樹脂粒子的發泡劑含量，以及將預發泡粒子的製作條件設為第 1 表所示之條件，除此之外，其他與事例 1-1 相同而製作預發泡粒子。

於此等事例中，可得到氣泡細微且具有第 1 表所示之總體密度之預發泡粒子。

【0101】

(事例 1-11)

(製作顆粒發泡成形體之步驟：模具內成形)

事例 1-5 之預發泡粒子的發泡劑殘存量為 10.8 質量%。此外，從 DSC 測定結果所讀取之熱通量差為 0.224mW/mg (第 7a 圖)。

將該預發泡粒子填充於具有 300mm×400mm×30mm 的內容積之成形用模具，以第 2 表的條件將 0.32MPa 的飽和蒸氣吹抵於預發泡粒子，藉由蒸氣加熱使該預發泡粒子進行 2 次發泡而實施模具內成形。

藉由該模具內成形，而製作出氣泡細微且外觀良好之顆粒發泡成形體。

對所得之顆粒發泡成形體進行 180℃×7 日的加熱試驗以評估尺寸變化率，該結果為 -1.32%。

【0102】

(事例 1-12 至 1-15)

將所使用之預發泡粒子變更為事例 1-6、1-8 至 1-10 的預發泡粒子，除此之外，其他與事例 1-11 相同而製作顆粒發泡成形體。

對所得之顆粒發泡成形體進行 180℃×7 日的加熱試驗以評估尺寸變化率，該結果均為 -1.50% 以內。

【0103】

(事例 1-16)

(製作發泡性樹脂粒子之步驟：發泡劑含浸方法，製作預發泡粒子之步驟：預發泡)

以與事例 1-1 相同之方法，使丙酮含浸於 PEI 樹脂粒。

接著，從丙酮取出 PEI 樹脂後，不進行發泡性樹脂粒子之發泡劑含量的調整，並藉由第 1 表所示之條件使該發泡性樹脂粒子預發泡而製作預發泡粒子。

所得之前述預發泡粒子的平均氣泡徑為較粗大之 $1,500\ \mu\text{m}$ ，且氣泡徑的大小不均一。

【0104】

(事例 1-17)

(製作發泡性樹脂粒子之步驟：發泡劑含浸方法，製作預發泡粒子之步驟：預發泡)

以與事例 1-4 相同之方法，使丙酮含浸於 PEI 樹脂粒。

接著，從丙酮取出 PEI 樹脂後，不進行發泡性樹脂粒子之發泡劑含量的調整，而藉由第 1 表所示之條件使該發泡性樹脂粒子預發泡而製作預發泡粒子。

所得之前述預發泡粒子的平均氣泡徑為較粗大之 $1,500\ \mu\text{m}$ ，且氣泡徑的大小不均一。

【0105】

(事例 1-18)

(製作發泡性樹脂粒子之步驟：發泡劑含浸方法，製作預發泡粒子之步驟：預發泡)

以與事例 1-4 相同之方法，得到直徑 $\phi 1.0\text{mm}$ ×長 1.1mm 的 PEI 樹脂粒。

將該 PEI 樹脂粒裝入於 300cc 的耐壓容器，於 20°C 、3MPa 的二氧化碳環境氣體中保持 48 小時，使二氧化碳含浸。

然後將耐壓容器內的壓力降低至常壓後，從耐壓容器取出該 PEI 樹脂粒，以 260℃ 的熱風吹抵 60 秒，藉此進行預發泡而製作預發泡粒子。

所得之前述預發泡粒子的平均氣泡徑為極細微之 13 μm ，但總體密度高達 0.363g/cm³，難以進行高發泡。

【0106】

(事例 1-19)

(製作顆粒發泡成形體之步驟：模具內成形)

事例 1-7 之預發泡粒子的發泡劑殘存量為 5.5 質量%。

此外，從 DSC 測定結果所讀取之熱通量差為 0.162mW/mg(第 7b 圖)。

除了使用該事例 1-7 的預發泡粒子之外，其他以與事例 1-11 相同之方法來實施模具內成形。

然而，在以與事例 1-11 相同之方法中，預發泡粒子彼此間不熔著而無法成形。

【0107】 [第 1 表]

		事例													事例	
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-16	1-17	1-18		
發泡性樹脂 粒子	原料	Ultem 1000	Ultem 1000	Ultem 1000	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1010	Ultem 1000	Ultem 1010	Ultem 1010		
		發泡劑含量 (質量%)	9.1	8.7	7.6	13.4	12.8	12.8	12.8	9.8	8.5	7.5	16.3	16.1	—	
	丙酮	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.3		
	二氧化碳	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	DSC測定結果	T1 (℃)	88.9	90.6	100.0	72.9	75.8	75.8	75.8	90.4	92.6	100.3	60.4	63.5	204	
T2 (℃)		135.3	138.6	146.9	122.5	123.9	123.9	123.9	135.0	137.6	144.5	113.5	115.7	220		
T2-T1 (℃)		46.4	48.0	46.9	49.6	48.1	48.1	48.1	44.6	45.0	44.2	53.1	52.2	16.0		
製作條件	加熱方法	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	140℃ 的熱風	140℃ 的熱風	160℃ 的熱風	200℃ 的熱風	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	160℃ 的熱風	260℃ 的熱風		
		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60		
	時間 (s)	0.106	0.159	0.254	0.071	0.106	0.071	0.032	0.106	0.159	0.254	0.085	0.085	0.363		
		總體密度 (g/cm ³)	0.106	0.159	0.254	0.071	0.106	0.071	0.032	0.106	0.159	0.254	0.085	0.085	0.363	
預發泡粒子	平均氣泡徑 (μm)	300	280	250	230	200	180	230	280	250	220	1,500	1,500	13		
	預發泡粒子的外觀 *	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B		

※「評估」的判定基準如下所述。
A：容易高發泡且氣泡細微。B：不易高發泡或氣泡粗大。

【0108】 [第 2 表]

	事例						事例
	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-19	
預發泡粒子	使用事例1-5者	使用事例1-6者	使用事例1-8者	使用事例1-9者	使用事例1-10者	使用事例1-7者	
	10.8	10.2	7.8	7.1	6.5	5.5	
	0.224	0.216	0.192	0.180	0.176	0.162	
	發泡劑殘存量(質量%)						
成形條件	從DSC測定中所讀取之熱通量差 (mW/mg)						
	蒸氣壓力(MPa)						
	時間(s)	30	30	30	30	30	
成形結果※	A	B	B	B	B	C	
	加熱尺寸變化率(%)	-1.32	-1.30	-1.38	-0.99	-0.76	—
	連續氣泡率(%)	33	56	54	50	45	—

※「外觀」的判定基準如下所述。
A：可得到粒子間無間隙之良好的成形品。B：可成形。C：預發泡粒子彼此無法熔著而無法成形。

【0109】 事例 1-1 至 1-10、及事例 1-16、17 的發泡性樹脂粒子，係由包含玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的樹脂

與有機系物理發泡劑之樹脂組成物所構成之發泡性樹脂粒子。

此外，事例 1-18 的發泡性樹脂粒子係由包含玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的樹脂與物理發泡劑之樹脂組成物所構成之發泡性樹脂粒子。

從第 1 表，可得知事例 1-1 至 1-10 的發泡性樹脂粒子，係藉由示差掃描熱析儀所測得之 DSC 曲線，於前述主成分之樹脂的玻璃轉移溫度以下，顯示出至少 2 次的吸熱，並以前述樹脂的玻璃轉移溫度設為 $T_g(^{\circ}\text{C})$ ，以前述有機系物理發泡劑的沸點設為 $T_b(^{\circ}\text{C})$ ，以前述 2 次吸熱中之第 1 個吸熱的起始溫度設為 $T_1(^{\circ}\text{C})$ ，以第 2 個吸熱的起始溫度設為 $T_2(^{\circ}\text{C})$ 時，成為滿足下述條件 (x) 至 (z) 的全部者。(PEI 樹脂的玻璃轉移溫度：217℃、丙酮的沸點：56.5℃)

$$T_b \leq T_1 \leq (T_b + 100^{\circ}\text{C}) \cdots (x)$$

$$(T_g - 150^{\circ}\text{C}) \leq T_2 \leq (T_g - 10^{\circ}\text{C}) \cdots (y)$$

$$(T_2 - T_1) \leq 52^{\circ}\text{C} \cdots (z)$$

另一方面，事例 1-16 至事例 1-18 的發泡性樹脂粒子，並未滿足如此之條件的全部。

因此，從該內容中，可得知就得到耐熱性優異且良好的發泡狀態之顆粒發泡成形體而言，發泡性樹脂粒子滿足上述條件 (x) 至 (z) 的全部者為有效。

此外，從第 2 表，可得知事例 1-11 至 1-15 的預發泡粒子，該作為發泡劑之丙酮的殘存量為 6 質量%以上，且從藉由示差掃描熱析儀所測得之 DSC 測定結果所讀取之

熱通量差為 0.170mW/mg 以上。

另一方面，事例 1-19 的預發泡粒子，該發泡劑的殘存量未達 6 質量%，且從藉由示差掃描熱析儀所測得之 DSC 測定結果所讀取之熱通量差未達 0.170mW/mg。

從該內容中，可得知就從耐熱性優異之樹脂來得到良好的發泡狀態之顆粒發泡成形體而言，發泡劑於預發泡粒子中殘存 6 質量%以上者為有效。

此外，從 DSC 測定結果所讀取之預發泡粒子的熱通量差為 0.170mW/mg 以上者，就得到良好的發泡狀態之顆粒發泡成形體而言為有效。

【0110】

(顆粒發泡成形體的製造評估 2)

(預發泡粒子的製作)

玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的樹脂，係製備聚醚砜樹脂(住友化學公司製、商品名稱「Sumika Excel 3600G」、玻璃轉移溫度 225℃)。

相對於該聚醚砜樹脂 100 質量份，調配 0.5 質量份之作為氣泡調整劑的化學發泡劑(永和化成公司製、商品名稱「Polythlene EE204」)，並將此等之混合物投入於 40mm 的單軸擠壓機並進行熔融混練。

於該擠壓機的中途，以成為 4 質量%的比率之方式壓入作為有機系物理發泡劑的丙二醇(沸點：189℃)，進一步進行熔融混練，而在該擠壓機內調製出具有發泡性之樹脂組成物。

通過安裝於該擠壓機前端之具有 $\phi 1.5\text{mm}$ 的噴嘴之模具的前述噴嘴，將前述樹脂組成物朝大氣壓下進行擠壓發泡，同時放置冷卻，而得到股束狀的發泡體。

使該股束狀發泡體直接通過粒化機來進行切割，藉此得到總體密度為 0.325g/cm^3 之預發泡粒子。

此時，吐出量為 4.5kg/h ，擠壓時的樹脂溫度為 259°C 。

此外，藉由示差掃描熱析儀(DSC)來分析所得之預發泡粒子，可得知構成預發泡粒子之樹脂組成物之表觀上的玻璃轉移溫度降低至 183°C 。

再者，藉由熱重分析-示差熱析裝置(TG/DTA)對預發泡粒子測定加熱減量，可得知有機系物理發泡劑的含量為 3.7% 。

加熱減量係使用示差熱重同步測定裝置「TG/DTA 6200 型(SII Technology 公司製)」來測定。

關於取樣方法、溫度條件係如下列所述。

樣本係以鉑製測定容器的底部無間隙之方式填充約 15mg 的試樣，在氮氣流量為 230mL/min 下，以氧化鋁作為基準物質來測定。

測定係依據以速度 10°C/min 從 30°C 升溫至 400°C 時之 TG/DTA 曲線來進行。

從如此所得之曲線，使用裝置附屬的解析軟體來求取 400°C 時的加熱殘份，並以從原先質量的質量減少量作為加熱減量。

【0111】

(顆粒發泡成形體的製作)

首先，製備內尺寸為 300mm×100mm×30mm 的鋁製成形模具。

將預發泡粒子填充於成形模具內，並放入於爐內溫度設定為 270℃ 之熱風烤爐 (ADVANTEC 公司製、商品名稱「DRM420DA」) 並加熱。

此時，以可測定模具內壁與模具內中心部的溫度之方式設置熱電偶。

在內部溫度到達 230℃ 之時點，從熱風烤爐中取出成形模具，放置冷卻後，從模具取出顆粒發泡成形體。此時，模具內壁的溫度為 240℃。

從將成形模具放入於烤爐之時點 (內部溫度 27℃) 開始至成形品內部溫度到達 230℃ 為止之時間為 90 分鐘，升溫速度為 2.0℃/min。

然後，此時所得之顆粒發泡成形體係該連續氣泡率為 64.1%，輕量性優異者。

【0112】 從以上內容中，可得知使用由以玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的樹脂 (PESU 樹脂：玻璃轉移溫度 225℃) 作為主成分之樹脂組成物所形成之總體密度為 0.04g/cm³ 以上 0.9g/cm³ 以下之樹脂發泡粒子，來形成顆粒發泡成形體，可得到耐熱性優異且具有良好的發泡狀態之顆粒發泡成形體。

【符號說明】

【0113】

1	模具	2	擠壓機
3	切割機	3a	基板
3b	旋轉軸	3c	切斷刃
4	處理室	5	管路
6	送水泵	7	水槽
8	脫水處理部	9	容納器
10	本體部	11	支撐架
11a、11b	流路	11c	第一流路
11d	第二流路	13	閥
14	樹脂流路	15	噴嘴
21	供料斗	22	發泡劑供給口
23	高壓泵	T	熱切割造粒機

申請專利範圍

1. 一種顆粒發泡成形體，其係藉由相互熔著之複數個樹脂發泡粒子所形成之顆粒發泡成形體，

前述樹脂發泡粒子係聚醚砜(PESU)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚苯砜(PPSU)樹脂、及聚砜(PSU)樹脂中的任一者，且以具有 180℃ 以上的玻璃轉移溫度之樹脂作為主成分，

180℃ × 7 日之加熱試驗所致之尺寸變化率為 -1.5% 以上 1.5% 以下。

2. 一種樹脂發泡粒子，其係使其 2 次發泡並使用在顆粒發泡成形體的形成之樹脂發泡粒子，

該樹脂發泡粒子係由聚醚砜(PESU)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚苯砜(PPSU)樹脂、及聚砜(PSU)樹脂中的任一者，且以玻璃轉移溫度為 180℃ 以上的樹脂作為主成分之樹脂組成物所構成，且總體密度為 0.04g/cm³ 以上 0.9g/cm³ 以下，

前述樹脂組成物中係更含有有機系物理發泡劑，使前述樹脂組成物之玻璃轉移溫度為 T_{g1}，使該樹脂組成物的主成分之前述樹脂的玻璃轉移溫度為 T_{g2}，使前述有機系物理發泡劑的沸點為 T_b 時，具有以下述(2)所示之關係，

$$T_{g1} < T_b < (T_{g2} - 10^{\circ}\text{C}) \cdots (2)。$$

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之樹脂發泡粒子，其中前述有機系物理發泡劑的含量為 3 質量%以上。

4. 一種樹脂發泡粒子之製造方法，其係包含：藉由擠壓機將含有樹脂與有機系物理發泡劑之樹脂組成物予以熔融混練，並將熔融混練後之樹脂組成物擠壓發泡之步驟；以及

將該擠壓發泡後之前述樹脂組成物形成為粒子狀而製作樹脂發泡粒子之步驟；其中，

前述樹脂係聚醚砜(PESU)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚苯砜(PPSU)樹脂、及聚砜(PSU)樹脂中的任一者，且玻璃轉移溫度為 180°C 以上，且

所製作之前述樹脂發泡粒子係總體密度為 0.04g/cm^3 以上 0.9g/cm^3 以下，

使前述樹脂組成物之玻璃轉移溫度為 T_{g1} ，使該樹脂組成物的主成分之前述樹脂的玻璃轉移溫度為 T_{g2} ，使前述有機系物理發泡劑的沸點為 T_b 時，具有以下述(2)所示之關係，

$$T_{g1} < T_b < (T_{g2} - 10^{\circ}\text{C}) \cdots (2)。$$

5. 一種顆粒發泡成形體之製造方法，其係實施：在成形模具內加熱樹脂發泡粒子以進行 2 次發泡，藉此使前述樹脂發泡粒子彼此間熱熔著之模具內成形步驟，其中，

於前述模具內成形步驟中使用之樹脂發泡粒子，係由聚醚砜(PESU)樹脂、聚醚醯亞胺(PEI)樹脂、聚苯砜(PPSU)樹脂、及聚砜(PSU)樹脂中的任一者，且玻璃轉移溫度為 180°C 以上的樹脂作為主成分之樹脂組成物所構成，且總體密度為 0.04g/cm^3 以上 0.9g/cm^3 以下，

前述樹脂組成物中係更含有有機系物理發泡劑，使前述樹脂組成物之玻璃轉移溫度為 T_{g1} ，使該樹脂組成物的主成分之前述樹脂的玻璃轉移溫度為 T_{g2} ，使前述有機系物理發泡劑的沸點為 T_b 時，具有以下述(2)所示之關係，

$$T_{g1} < T_b < (T_{g2} - 10^{\circ}\text{C}) \cdots (2)。$$

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之顆粒發泡成形體之製造方法，其中前述樹脂發泡粒子之有機系物理發泡劑的含量為 3 質量%以上。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之顆粒發泡成形體之製造方法，其係使用經加熱至前述樹脂之玻璃轉移溫度 (T_{g2}) 之 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 範圍的成形模具而在前述樹脂發泡粒子之成形模具內實施。