



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102408694 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201110254348. X

(22) 申请日 2011. 08. 31

(30) 优先权数据

2010-193696 2010. 08. 31 JP

(71) 申请人 株式会社 JSP

地址 日本东京都

(72) 发明人 石川达之 奥田彰 小暮直亲

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孙秀武 郭文洁

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08J 9/04 (2006. 01)

C08G 63/42 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法及聚碳酸酯树脂挤出发泡体

(57) 摘要

本发明涉及制造聚碳酸酯树脂发泡体的方法,其中,将相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,配合共聚聚酯树脂 5 ~ 100 重量份而成的混合物与发泡剂一起混炼形成发泡性熔融树脂,并将该发泡性熔融树脂挤出发泡,所述共聚聚酯树脂包含二元醇类成分单元中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元。本发明的聚碳酸酯树脂发泡体具有高机械强度,导热系数小,长期隔热性优异,可以适用于轻量结构材料、隔热材料等建筑用途。

1. 聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其为将由聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和发泡剂混炼而成的发泡性熔融树脂挤出发泡,制造聚碳酸酯树脂挤出发泡体的方法,其特征在于,所述聚酯树脂为包含二元醇类成分单元中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元的聚酯共聚物,

相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,该聚酯树脂的配合比例为 5 ~ 100 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,所述二元醇类成分单元中的具有环状醚骨架的二醇成分单元的比例为 30 ~ 45 摩尔%。

3. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,所述聚酯树脂的配合比例为 10 ~ 70 重量份。

4. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,构成所述聚酯树脂的二元醇类成分包含 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷成分单元 25 ~ 50 摩尔%和乙二醇成分单元 75 ~ 50 摩尔%(其中,两者的总计为 100 摩尔%),二羧酸成分包含对苯二甲酸成分单元。

5. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,构成所述聚酯树脂的二元醇类成分包含 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷成分单元 30 ~ 45 摩尔%和乙二醇成分单元 70 ~ 55 摩尔%(其中,两者的总计为 100 摩尔%)。

6. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,所述聚酯树脂为满足基于 DSC 曲线的伴随着聚酯树脂的结晶化的放热峰热量为 5J/g 以下(也包括 0)的树脂,所述 DSC 曲线是通过根据 JIS K7122(1987)的热流型差示扫描量热测定,将该聚酯树脂在 300°C 下保持 10 分钟后以 10°C / 分钟的冷却速度冷却时得到的。

7. 如权利要求 1 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,所述聚碳酸酯树脂含有通过包含具有环氧基的丙烯酸系聚合物的支化剂而改性得到的改性聚碳酸酯树脂。

8. 如权利要求 7 所述的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,所述支化剂的配合量为 0.05 ~ 30 重量份。

9. 聚碳酸酯树脂挤出发泡体,其为包含聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的混合树脂的、表观密度为 40 ~ 400kg/m³、厚度为 1mm 以上的挤出发泡体,其特征在于,所述聚酯树脂为包含二元醇类成分单元中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元的聚酯共聚物,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,该聚酯树脂的配合比例为 5 ~ 100 重量份。

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法及聚碳酸酯树脂挤出发泡体

技术领域

[0001] 本发明涉及聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法以及聚碳酸酯树脂挤出发泡体。更具体地说,本发明涉及将在聚碳酸酯树脂中配合特定的聚酯树脂而成的基材树脂和发泡剂混炼形成发泡性熔融树脂,将该发泡性熔融树脂挤出发泡的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,以及以聚碳酸酯树脂和特定的聚酯系树脂的混合物作为基材树脂的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯树脂由于耐热性、氧指数高,电学特性和机械特性也良好,因此广泛用于车辆领域,建筑、土木领域。特别是聚碳酸酯树脂发泡体在要求耐热性、阻燃性和优异的机械特性的建材用途中,期待开拓轻量结构材料、隔热材料、内部装饰等广泛的用途。

[0003] 近年来,从地球环境保护的观点考虑,要求进一步提高合成树脂发泡体的隔热性能。从可以提高发泡体的隔热性、进而使臭氧破坏系数为零、全球温暖化系数也小、发泡特性也优异方面考虑,作为合成树脂发泡体的发泡剂,适合使用烃。但是,烃从发泡体内缓慢地逸散。结果发泡体的隔热性随时间推移而缓慢降低,因此还期待长期维持隔热性。

[0004] 作为提高合成树脂发泡体的隔热性的技术方案,可以举出提高发泡体的发泡倍率或使气泡细微化。此外,通过使发泡体的气泡形状扁平,也可以提高隔热性。

[0005] 但是,聚碳酸酯树脂为流动开始温度高的树脂。因此,在制造聚碳酸酯树脂挤出发泡体时,必须在高温高压条件下进行挤出发泡。由于在这种高温高压条件下聚碳酸酯树脂的熔融张力小,利用对于聚苯乙烯等通用树脂实施的通常的挤出发泡法时,得到所需的发泡体本身是困难的。因此,在聚碳酸酯树脂的挤出发泡中,若过度地提高发泡倍率或过度地使气泡细微化,则有可能对发泡成型带来障碍。此外,若使发泡体的气泡形状过度扁平,则存在压缩强度等机械强度降低的趋势。难以在不损害聚碳酸酯树脂发泡体的机械强度的情况下提高其隔热性。

[0006] 日本专利第 3692411 号公报、日本特开平 11-254502 号公报或日本特开 2006-199879 号公报中,作为制造聚碳酸酯树脂挤出发泡体时、改良挤出发泡性的方法,报道了将具有特定的熔融粘度和特定的熔融张力的聚碳酸酯树脂和发泡剂混炼,将含有发泡剂的发泡性熔融树脂挤出发泡,得到聚碳酸酯树脂挤出发泡体的方法。

[0007] 此外,日本特开 2008-144084 号公报中,公开了作为聚碳酸酯树脂,使用利用包含具有环氧基的丙烯酸系共聚物的增稠剂进行改性的聚碳酸酯树脂,由此得到高发泡倍率、截面积大的板状发泡体,且宽度方向端部的压缩强度大的板状发泡体。但是,在提高发泡体的隔热性方面还残留进一步改善的空间。

[0008] 日本专利第 3448758 号公报中公开了通过在聚碳酸酯树脂中配合聚酯树脂和交联剂,在聚酯树脂中引入交联结构,由此改善聚碳酸酯树脂的熔融粘度、熔融张力和弹性特性,提高发泡性,制造闭孔率高的聚碳酸酯树脂挤出发泡片材的方法。但是,利用该制造方

法时,对于得到厚度大、发泡倍率高的聚碳酸酯树脂挤出发泡体来说是不充分的,而且不是以提高隔热性为目的。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于,提供可以得到具有高机械强度,并且导热系数小、隔热性优异,同时可以长期维持其优异的隔热性的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,以及具有高机械强度,并且导热系数小、隔热性优异,同时长期维持其优异的隔热性的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。

[0010] 为了达成上述目的,对于聚碳酸酯树脂挤出发泡体进行研究,结果发现,使用在聚碳酸酯树脂中配合特定的聚酯树脂而成的混合物,将在该混合物中混炼有发泡剂的发泡性熔融树脂挤出,使其发泡,由此得到机械强度优异,并且目标的导热系数小、长期具有优异的隔热性的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。

[0011] 即,本发明提供下述技术方案:

(1) 聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其为将由聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和发泡剂混炼而成的发泡性熔融树脂挤出发泡,制造聚碳酸酯树脂挤出发泡体的方法,其特征在于,

上述聚酯树脂为包含二元醇类成分单元(ジオール成分单位)中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元(グリコール成分单位)的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元的聚酯共聚物,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,该聚酯树脂的配合比例为 5 ~ 100 重量份。

[0012] (2) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,上述二元醇类成分单元中的具有环状醚骨架的二醇成分单元的比例为 30 ~ 45 摩尔%。

[0013] (3) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,上述聚酯树脂的配合比例为 10 ~ 70 重量份。

[0014] (4) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,构成上述聚酯树脂的二元醇类成分包含 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷成分单元 25 ~ 50 摩尔%和乙二醇成分单元 75 ~ 50 摩尔%(其中,两者的总计为 100 摩尔%),二羧酸成分包含对苯二甲酸成分单元。

[0015] (5) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,构成上述聚酯树脂的二元醇类成分包含 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷成分单元 30 ~ 45 摩尔%和乙二醇成分单元 70 ~ 55 摩尔%(其中,两者的总计为 100 摩尔%)。

[0016] (6) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,上述聚酯树脂为满足基于 DSC 曲线的伴随着聚酯树脂的结晶化的放热峰热量为 5J/g 以下(也包括 0)的树脂,所述 DSC 曲线为通过根据 JIS K7122(1987)的热流型差示扫描量热测定,将该聚酯树脂在 300℃下保持 10 分钟后在以 10℃/分钟的冷却速度冷却时得到的。

[0017] (7) 上述 (1) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,上述聚碳酸酯树脂含有通过包含具有环氧基的丙烯酸系聚合物的支化剂改性得到的改性聚碳酸酯树脂。

[0018] (8) 上述 (7) 记载的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,其特征在于,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,上述发泡剂的配合量为 0.05 ~ 30 重量份。

[0019] (9) 聚碳酸酯树脂挤出发泡体,其为包含聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的混合树脂的、表观密度为 40 ~ 400kg/m³、厚度为 1mm 以上的挤出发泡体,其特征在于,上述聚酯树脂为包含二元醇类成分单元中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元的聚酯共聚物,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,该聚酯树脂的配合比例为 5 ~ 100 重量份。

[0020] 通过本发明的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法,可以得到与以往的聚碳酸酯树脂发泡体相比,具有高机械强度,而且导热系数小、长期隔热性优异的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。

[0021] 此外,本发明的聚碳酸酯树脂发泡体与以往的聚碳酸酯树脂发泡体相比,具有高机械强度,并且导热系数小、长期隔热性优异,可以适用于轻量结构材料、隔热材料等建筑用途。

具体实施方式

[0022] 本发明的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的制造方法为,通过将相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份配合 5 ~ 100 重量份的共聚聚酯树脂而成的混合物与发泡剂一起混炼形成发泡性熔融树脂,将该发泡性熔融树脂进行挤出发泡来制造发泡体的方法,所述共聚聚酯树脂包含二元醇类成分单元中含有 25 ~ 50 摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元。

[0023] 通过本发明的制造方法得到的聚碳酸酯树脂挤出发泡体,与仅以聚碳酸酯树脂作为基材树脂的发泡体相比,压缩强度等机械物性显著提高。由于本发明中使用的特定的聚酯树脂的弹性模量等机械物性与聚碳酸酯的机械物性相比没有大的差别,因此推测发泡体的机械物性提高的主要原因为,通过在聚碳酸酯树脂中配合特定的聚酯树脂,挤出时的树脂熔融物的熔融粘弹性得到改良、发泡成型性显著提高,由此在发泡时气泡膜充分地拉伸。

[0024] 进一步地,通过本发明的制造方法得到的配合有特定的聚酯树脂的聚碳酸酯树脂挤出发泡体与仅以聚碳酸酯树脂作为基材树脂的发泡体相比,导热系数降低。通常在固体状态的非发泡的树脂中,热主要以热传导的方式在固体中传导。因此,非发泡的树脂的导热系数是由树脂本身的导热系数来决定。与此相对地,对于发泡体,除了树脂本身的热传导之外,还通过发泡体的气泡中的气体(残留发泡剂和空气等大气成分)产生的热传导及其对流来传导热。应予说明,气泡径为 4mm 以下时,可以无视对流产生的热的传导。进一步地,在发泡体中气泡遍布数层而形成,因此还通过气泡膜间的红外线的辐射来传导热。推测在聚碳酸酯树脂中配合有上述聚酯树脂的发泡体中,通过上述聚酯树脂吸收红外线的,降低由该辐射产生的导热的效果提高,辐射导热减少,由此隔热性提高。

[0025] 此外,推测通过本发明的制造方法得到的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的阻气性提高也是隔热性提高的主要原因之一。本发明中使用的具有环状醚骨架的特定的聚酯树脂的氧、氮、烃等的气体透过速度比聚对苯二甲酸乙二醇酯等通常的结晶性聚酯树脂高数倍,几乎不能期待由发泡拉伸得到的阻气性提高效果。因此,通常为了抑制发泡剂由发泡体的散逸以及空气向发泡体的流入,因此难以想到配合上述具有环状醚骨架的聚酯树脂是有效

的。

[0026] 然而,如本发明所述,作为基材树脂,在作为主要成分的聚碳酸酯树脂中配合特定量的特定的聚酯树脂时,意外地发现空气向发泡体的气泡内的流入得到抑制、且在使用烃等缓释型的发泡剂时表现出足以抑制发泡剂由发泡体散逸的充分的阻气性,由此可知发泡体的隔热性提高。对于表现出的该阻气性,其理由还不确定,认为是由于聚碳酸酯树脂与本发明中使用的聚酯树脂的相容性优异,该聚酯树脂良好地微分散在聚碳酸酯树脂中而产生的气体透过屏蔽效果引起的。

[0027] 对于本发明中的基材树脂,以下进行具体说明。

[0028] (1) 聚碳酸酯树脂

本发明中使用的聚碳酸酯树脂,例如优选使用以碳酸二酯和芳香族二羟基化合物作为原料,在碱金属化合物催化剂存在下通过酯交换反应法制备的芳香族聚碳酸酯树脂。在酯交换反应法中,作为原料的芳香族二羟基化合物可以举出例如下述化合物。

[0029] 具体地说,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)丙烷(=双酚A)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷(=四溴双酚A)、2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)庚烷、1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)环己烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)酮等。这些芳香族二羟基化合物可以单独或混合2种以上来使用。其中,优选为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(=双酚A)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷(=四溴双酚A)等。

[0030] 上述碳酸二酯,可以举出例如以碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯等为代表的取代碳酸二苯酯,或以碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二叔丁酯等为代表的碳酸二烷基酯。

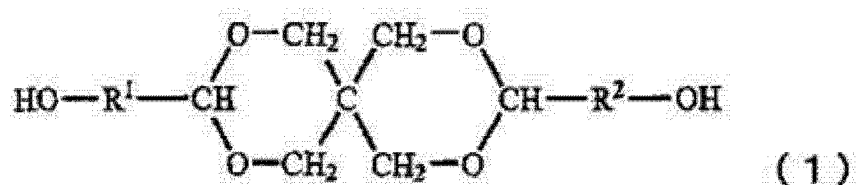
[0031] (2) 聚酯树脂

本发明中使用的聚酯树脂(以下称为聚酯树脂A)为包含二元醇类成分单元中含有25~50摩尔%的具有环状醚骨架的二醇成分单元的二元醇类成分单元、和二羧酸成分单元的聚酯共聚物。若具有环状醚骨架的二醇成分单元的比例过小,则可能由于与聚碳酸酯树脂的相容性不足,因此不能实现提高挤出发泡体的机械物性、隔热性之类的所期待的目的。另一方面,若该成分单元的比例过大,则可能由于在发泡中聚酯树脂易进行结晶化,因此难以稳定地得到良好的发泡体。从上述观点考虑,具有环状醚骨架的二醇成分单元的比例在二元醇类成分单元中优选为30~45mol%。此外,在达成本发明目的上,作为具有环状醚骨架的二醇成分单元,优选具有环状缩醛骨架的二醇成分单元。

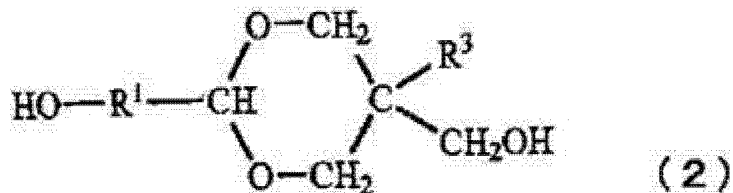
[0032] 聚酯树脂A相对于聚碳酸酯树脂的配合比例,相对于聚碳酸酯树脂100重量份,为5~100重量份。若聚酯树脂A的配合量过少,则得不到提高挤出发泡体的机械物性、隔热性的效果。另一方面,若配合量过多,则难以表现出聚碳酸酯树脂特有的耐热性、耐冲击性

等优异的特性。从上述观点考虑,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,聚酯树脂 A 的配合量优选为 10 ~ 70 重量份。特别是从生产性优异方面考虑,相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份,聚酯树脂 A 的配合量更优选为 15 ~ 40 重量份。

[0033] 作为聚酯树脂 A 的原料单体的一种成分的具有环状醚骨架的二元醇类,优选为下述通式 (1) 或 (2) 所示的化合物。这些化合物可以由各种羟基醛和季戊四醇、三羟甲基丙烷等在酸催化剂存在下制备。



[0034] 式 (1) 中, R1 和 R2 各自独立地表示选自碳原子数为 1 ~ 10 的非环状烷基、碳原子数为 3 ~ 10 的脂环式烷基和碳原子数为 6 ~ 10 的芳族烷基中的特性基团,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等或作为它们的结构异构体的异亚丙基、异亚丁基。



[0035] 式 (2) 中, R1 的定义与上述相同, R3 表示选自碳原子数为 1 ~ 10 的非环状烷基、碳原子数为 3 ~ 10 的脂环式烷基和碳原子数为 6 ~ 10 的芳族烷基中的特性基团,优选为甲基、乙基、丙基、丁基等或作为它们的结构异构体的异丙基、异丁基。

[0036] 作为上述通式 (1) 的具体例,可以举出 3,9-双(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷(以下有时称为“螺二醇”)。

[0037] 作为上述通式 (2) 的具体例,可以举出 5-羟甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-1,3-二噁烷、2-(5-乙基-5-羟基甲基-1,3-二噁烷-2-基)-2-甲基丙烷-1-醇等。

[0038] 聚酯树脂 A 中,从特别是可以提高聚碳酸酯树脂的发泡性方面考虑,聚酯树脂 A 优选为包含二元醇类成分单元和二羧酸成分单元的聚酯共聚物,所述二元醇类成分单元为构成该树脂的二元醇类成分单元,其包含螺二醇成分单元 25 ~ 50mol% 和乙二醇成分单元 75 ~ 50mol%(其中,两者的合计为 100mol%),所述二羧酸成分单元包含对苯二甲酸成分。

[0039] 该对苯二甲酸成分期望以对苯二甲酸的酯形式与二元醇类成分共聚来形成,作为对苯二甲酸的酯,可以举出对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二丙酯、对苯二甲酸二异丙酯、对苯二甲酸二丁酯、对苯二甲酸二环己酯等。

[0040] 进一步地,作为本发明的聚酯树脂 A,更优选包含螺二醇成分单元 30 ~ 45mol% 以及乙二醇成分单元 70 ~ 55mol% 作为其二元醇类成分。

[0041] 聚酯树脂 A 中,作为其二元醇类成分单元,还可以少量含有除具有环状醚骨架的二醇成分单元和乙二醇成分单元以外的二元醇类成分单元。作为这种二元醇类成分单元不特别限定,可以举出例如来自下述物质的二元醇类成分单元,所述物质为 1,3-丙二醇、

2-甲基丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、新戊二醇等脂肪族二元醇类；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚化合物类；甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等3元以上的多元醇类；1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-十氢化萘二甲醇、1,3-十氢化萘二甲醇、1,4-十氢化萘二甲醇、1,5-十氢化萘二甲醇、1,6-十氢化萘二甲醇、2,7-十氢化萘二甲醇、四氢化萘二甲醇、降冰片烷二甲醇、三环癸烷二甲醇、5-羟甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羟基乙基)-1,3-二噁烷、五环十二烷二甲醇等脂环族二元醇类；2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(=双酚A)、双(4-羟基苯基)甲烷(=双酚F)、1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷(=双酚Z)、双(4-羟基苯基)砜(=双酚S)等双酚类的环氧烷烃加成物,氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基二苯基醚、4,4'-二羟基二苯基二苯甲酮等芳香族二羟基化合物的环氧烷烃加成物等。其含量优选在二元醇类成分单元中为不超过10mol%的范围。

[0042] 聚酯树脂A中,作为其二羧酸成分,还可以含有除对苯二甲酸成分单元以外的二羧酸成分单元。可以举出来自下述除对苯二甲酸以外的可以使用的二羧酸的二羧酸成分单元,所述除对苯二甲酸以外的可以使用的二羧酸为间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、萘二甲酸、联苯基二甲酸、四氢化萘二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二甲酸、环己烷二甲酸、十氢化萘二甲酸、降冰片烷二甲酸、三环癸烷二甲酸、五环十二烷二甲酸、异佛尔酮二甲酸、3,9-双(2-羧基乙基)2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、丙三羧酸及它们的酯化物等,但是不限于此。其含量优选在二羧酸成分单元中为不超过20mol%的范围。

[0043] 聚酯树脂A优选为满足在DSC曲线中求得的放热峰热量为5J/g以下(包含0)的树脂,所述DSC曲线是根据JIS K7122(1987年),通过热流型差示扫描量热测定(以下称为DSC测定),将该聚酯树脂在300℃下保持10分钟后以10℃/分钟的冷却速度冷却时得到的。放热峰的热量小或未观察到放热峰是指,在上述冷却条件下聚酯树脂A几乎未结晶化或完全未结晶化,意味着聚酯树脂A的结晶化速度极慢或聚酯树脂A为非结晶性或非常低的结晶性。

[0044] 上述放热峰的热量为5J/g以下时,聚碳酸酯树脂的挤出发泡特性特别优异,进而可以得到机械物性、隔热性更优异的发泡体。从上述观点考虑,上述放热峰的热量更优选为3J/g以下(包含0),进一步优选为0。应予说明,由于本发明中使用的聚酯树脂A中还含有不表现出明确的熔点的成分,作为DSC测定时的保持温度,采用300℃。而且,对于从常温到300℃的升温速度不特别限定,优选为10℃/分钟。此外,氮气的流入速度为50ml/分钟。

[0045] 作为本发明中使用的发泡剂,可以举出有机物理发泡剂、无机物理发泡剂。作为有机物理发泡剂,可以举出丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷等脂肪族烃;环丁烷、环戊烷、环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳族烃;丙酮、甲乙酮等脂肪族酮;1-氯-1,1-二氟乙烷、五氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1-二氟乙烷、氯乙烷、氯甲烷等卤化烃;二甲醚、甲基乙基醚、二乙醚等醚等。此外,作为无机物理发泡剂,优选使用二氧化碳、空气、氮气等。上述发泡剂可以单独使用或混合2种以上来使用。

[0046] 发泡剂的用量由发泡剂的种类、所需的表观密度(发泡倍率)等来确定,通常为了得到表观密度为40~400kg/m³的发泡体,相对于基材树脂100重量份,有机物理发泡剂的情况为0.5~10重量份、无机物理发泡剂的情况为0.3~15重量份左右。

[0047] 本发明的制造方法中,添加特定的支化剂可以进一步提高聚碳酸酯树脂的发泡成型性、容易以高发泡倍率制造具有高闭孔率的发泡体,因此优选。作为这种支化剂,可以举出具有环氧基的丙烯酸系聚合物。推测通过这种支化剂可以提高聚碳酸酯树脂的发泡成型性的理由为,支化剂的环氧基与聚碳酸酯树脂的分子末端键合而改性,直链状聚碳酸酯树脂的情况下在其分子结构中引入支链结构,支链状聚碳酸酯树脂的情况下进一步形成多支链结构。

[0048] 作为上述具有环氧基的丙烯酸系聚合物,可以举出具有环氧基的丙烯酸系单体的聚合物,或具有环氧基的丙烯酸系单体与其它的共聚性单体的共聚物,且其含有5重量%以上的具有环氧基的单体单元。具有环氧基的单体单元优选为5重量%~95重量%,更优选为10重量%~50重量%,进一步优选为15重量%~40重量%。若具有环氧基的丙烯酸系单体单元的含量在上述范围内,则可以向聚碳酸酯树脂的分子结构中有效地引入支链结构。

[0049] 作为具有环氧基的丙烯酸系单体,可以举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、具有环氧环己烷结构的(甲基)丙烯酸酯。

[0050] 作为共聚性单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯等具有碳原子数为1~22的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸聚亚烷基二醇酯,(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯,(甲基)丙烯酸苯甲酯,(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯,(甲基)丙烯酸异冰片酯,(甲基)丙烯酸烷氧基甲硅烷基烷基酯等。此外,可以使用马来酸酐、富马酸、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二烷基酰胺,乙酸乙烯酯等乙烯基酯类,乙烯基醚类,(甲基)烯丙基醚类,苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基单体,乙烯、丙烯等烯烃单体。它们可以使用1种或2种以上。应予说明,上述(甲基)丙烯酸某指的是丙烯酸某和甲基丙烯酸某的总称。

[0051] 作为上述支化剂,可以适当地使用作为含有10重量%~50重量%的具有环氧基的丙烯酸系单体单元的丙烯酸系共聚物而市售的东亚合成株式会社制、商品名“ARUFON UG”系列。其中,特别优选为ARUFON UG-4030、ARUFON UG-4035、ARUFON UG-4040。

[0052] 相对于聚碳酸酯树脂100重量份,上述支化剂优选使用0.05~30重量份,更优选使用0.1~20重量份,进一步优选使用0.2~10重量份。若支化剂的用量在上述范围内,则经改性的聚碳酸酯树脂的发泡成型性特别优异。

[0053] 本发明中,基材树脂中根据需要可以适当添加气泡调整剂,颜料、染料等着色剂,热稳定剂,填充剂,紫外线防止剂,阻燃剂等各种添加剂。

[0054] 作为气泡调整剂,例如可以使用滑石、高岭土、云母、二氧化硅、碳酸钙、硫酸钡、氧化钛、氧化铝、粘土、膨润土、硅藻土等粉状的无机物,偶氮二碳二酰胺等以往公知的化学发泡剂等。这些气泡调整剂中,合适的是不会阻碍阻燃性、容易调整气泡径的滑石,特别是优选JIS Z8901(2006年)规定的粒径为0.1~20 μ m、进而为0.5~15 μ m大小的滑石。气泡调整剂的添加量根据该气泡调整剂的种类、目标气泡径等而异,相对于基材树脂100重量份,约为0.01~8重量份,进一步优选为0.01~5重量份,特别优选为0.05~3重量份。

[0055] 气泡调整剂用作母料从气泡调整剂在基材树脂中的分散性方面考虑是优选的。对

于气泡调整剂的母料的制备,例如在使用滑石作为气泡调整剂时,相对于母料的基材树脂,优选进行制备以使滑石的含量为 20 ~ 80 重量%,更优选进行制备以使其量为 30 ~ 70 重量%。

[0056] 本发明的制造方法中,将聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和发泡剂利用挤出机混炼形成发泡性熔融树脂,将该发泡性熔融树脂通过安装在挤出机的出口的模头进行挤出发泡,由此可以得到板状、片状等的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。应予说明,制造板状的挤出发泡体时,采用(1)使发泡性熔融树脂从平口模头挤出到包含上下板或上下带式传送装置的成型器具内,使其发泡并成型为板状的方法,(2)将发泡性熔融树脂从圆形模头挤出形成圆筒状的发泡体,通过狭压辊(狭压ロール)等夹住该圆筒状发泡体,使发泡体的内表面熔接而成型为板状的方法,(3)将发泡性熔融树脂从圆形模头挤出形成圆筒状的发泡体,使该圆筒状的发泡体的内表面与圆柱形状的冷却装置接触的同时进行牵引,接着在与挤出方向一致的方向上切开形成片状,通过加热炉等加热该片状发泡体,成型为板状的方法,或(4)将大量条状发泡体集束,通过成型器具成型为板状的方法等。

[0057] 此外,制造片状的挤出发泡体时,采用将发泡性熔融树脂从圆形模头挤出形成圆筒状的发泡体,使该圆筒状的发泡体的内表面与圆柱形状的冷却装置接触的同时进行牵引,接着在与挤出方向一致的方向上切开成型为片状的方法。

[0058] 使用通过本发明的制造方法得到的发泡体作为隔热材料时,发泡体的形状优选为板状。上述(1)~(4)的方法中,从特别容易得到厚度厚的板状的发泡体方面考虑,优选采用上述使用平口模头的(1)的方法。

[0059] 以下,对通过本发明的制造方法得到的聚碳酸酯树脂挤出发泡体(以下简称为聚碳酸酯树脂挤出发泡体)的各物性进行说明。

[0060] (i) 表观密度

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的表观密度优选为 40 ~ 400kg/m³,更优选为 40 ~ 300kg/m³,进一步优选为 45 ~ 200kg/m³,特别优选为 50 ~ 150kg/m³。表观密度过小时,制造挤出发泡体本身相当困难,此外根据用途还有机械强度不充分的情况。另一方面,表观密度过大时,只要挤出发泡体的厚度不是相当厚、则难以发挥充分的隔热性,此外从轻量性方面考虑不优选。即,若发泡体的表观密度在上述范围内,则由于隔热性与机械强度的平衡特别优异,所以优选。

[0061] (ii) 厚度

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的厚度优选为 1mm 以上。特别是用于建筑用隔热材料用途时,聚碳酸酯树脂挤出发泡体的厚度更优选为 10mm 以上,进一步优选为 20mm 以上。另一方面,虽然取决于挤出机的大小,但是在厚度过厚时有可能难以进行发泡成型,其上限优选为 120mm 左右。

[0062] 此外,挤出发泡体为片状时,聚碳酸酯树脂挤出发泡体的厚度的上限约为 10mm 左右。

[0063] (iii) 平均气泡径

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的厚度方向的平均气泡径优选为 0.05 ~ 3mm,更优选为 0.1 ~ 3mm,进一步优选为 0.5 ~ 2mm。通过使平均气泡径在上述范围内,由于挤出发泡体的表面平滑、具有压缩强度等聚碳酸酯树脂固有的物性、进而可以抑制红外线透过等,因此可

以得到具有更高隔热性的挤出发泡体。

[0064] 上述平均气泡径的测定方法如下所述。

[0065] 挤出发泡体的厚度方向的平均气泡径 (D_T :mm) 和挤出发泡体的宽度方向的平均气泡径 (D_W :mm) 由挤出发泡体的宽度方向的垂直截面 (与挤出发泡体的挤出方向正交的垂直截面) 求得。此外,挤出发泡体的挤出方向的平均气泡径 (D_L :mm) 由挤出发泡体的挤出方向垂直截面 (与挤出发泡体的挤出方向平行地、在宽度方向的中央部二等分的垂直截面) 求得。

[0066] 通过显微镜等得到各截面的放大照片。接着,在该放大照片上沿欲测定的方向绘制直线,对与该直线交叉的气泡的数目进行计数。用该直线的长度 (当然该长度不是放大照片上的直线的长度、而指的是考虑了照片的放大率的直线的真正长度) 除以计数得到的气泡的数目,由此求得各方向的平均气泡径。

[0067] 对各平均气泡径的测定方法进行具体说明。

[0068] 厚度方向的平均气泡径 (D_T :mm) 的测定部位为挤出发泡体的宽度方向垂直截面的宽度方向中央部和两端部的合计 3 个部位。在各放大照片中,沿挤出发泡体的厚度方向在挤出发泡体的总厚度上绘制直线,由各直线的长度和与该直线交叉的气泡的数目求得存在于各直线上的气泡的平均径 (直线的长度 / 与该直线交叉的气泡的数目)。取这 3 个部位的平均径的算术平均值作为厚度方向的平均气泡径 (D_T :mm)。

[0069] 宽度方向的平均气泡径 (D_W :mm) 的测定部位为挤出发泡体的宽度方向垂直截面的宽度方向中央部和两端部的合计 3 个部位。在各放大照片中,在将挤出发泡体在厚度方向上二等分的位置上,在宽度方向上绘制 3cm 乘以放大率而得到的长度的直线,由该直线和与该直线交叉的气泡的数目,利用式 ($3\text{cm}/(\text{与该直线交叉的气泡的数目}-1)$) 求得存在于各直线上的气泡的平均径。取这 3 个部位的平均径的算术平均值作为宽度方向的平均气泡径 (D_W :mm)。

[0070] 挤出方向的平均气泡径 (D_L :mm) 的测定部位为在将挤出发泡体的宽度方向二等分的位置,在挤出方向上切断挤出发泡体得到的挤出方向垂直截面的、挤出方向中央部及两端部的合计 3 个部位。在各放大照片中,在将挤出发泡体沿厚度方向二等分的位置上,在挤出方向上绘制 3cm 乘以放大率而得到的长度的直线,由该直线和与该直线交叉的气泡的数目,利用式 ($3\text{cm}/(\text{与该直线交叉的气泡的数目}-1)$) 求得存在于各直线上的气泡的平均径。取这 3 个部位的平均径的算术平均值作为挤出方向的平均气泡径 (D_L :mm)。

[0071] 此外,挤出发泡体的水平方向的平均气泡径 (D_H :mm) 为 D_W 与 D_L 的算术平均值。

[0072] (iv) 气泡变形率

进一步地,在聚碳酸酯树脂挤出发泡体中,优选气泡变形率为 0.6 ~ 1.5。气泡变形率指的是,通过上述测定方法求得的 D_T 除以 D_H 而算出的值 (D_T/D_H)。该气泡变形率与 1 相比越小则气泡越扁平,与 1 相比越大则气泡越纵长。上述气泡变形率更优选为 0.7 ~ 1.2,进一步优选为 0.8 ~ 1.0。通过使气泡变形率在上述范围内,形成机械强度与隔热性的平衡优异的挤出发泡体。

[0073] 应予说明,挤出发泡体的气泡形状以及厚度方向的平均气泡径可以通过调整挤出发泡时的牵引速度、成型器具的温度、上下一对的板的间隔或带式传送装置的间隔等来进行调整。此外,平均气泡径还可以通过调整气泡调整剂的添加量来进行调整。

[0074] (v) 闭孔率

聚碳酸酯树脂挤出发泡体的闭孔率优选为 50% 以上,更优选为 60% 以上,进一步优选为 70% 以上,特别优选为 80% 以上。闭孔率越高,则挤出发泡体可以维持越高的隔热性,进而压缩强度等机械物性越优异。闭孔率 S (%) 如下算出,根据 ASTM-D2856-70 的顺序 C,利用使用空气比较式比重计(例如东芝ベックマン(株)制、空气比较式比重计、型号:930 型)测定得到的挤出发泡体的真的体积 V_x ,通过下式 (1) 算出。

[0075] 从挤出发泡体的中央部和宽度方向两端部附近的合计 3 个部位切出切割样品,将各切割样品作为测定试样,对各测定试样测定闭孔率,采用 3 个部位的闭孔率的算术平均值。应予说明,切割样品为从挤出发泡体切断为长 25mm×宽 25mm×厚 20mm 大小的样品。其中,挤出发泡体的厚度薄、在厚度方向上不能切出 20mm 的样品时,例如将以长 25mm×宽 25mm×“发泡体的厚度”切出的试样(切割样品)重叠以使厚度最接近 20mm,由此测定独立发泡率。

$$\text{[0076]} \quad S(\%) = (V_x - W/\rho) \times 100 / (V_A - W/\rho) \quad (1)$$

其中, V_x : 通过利用上述空气比较式比重计的测定求得的切割样品的真的体积 (cm^3) (相当于构成挤出发泡体的切割样品的树脂的容积与切割样品内的闭孔部分的气泡总容积的和)。

[0077] V_A : 由测定所使用的切割样品的外部尺寸算出的切割样品的表观上的体积 (cm^3)

W : 测定所使用的切割样品的总重量 (g)

ρ : 构成挤出发泡体的树脂的密度 (g/cm^3)

(vi) 导热系数

本说明书中的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的导热系数是基于 JIS A1412-2(1999 年)记载的热流计法(试验体 1 个、对称结构方式、高温侧 38℃、低温侧 8℃、平均温度 23℃)测定得到的值。应予说明,可以按照 ISO 11561,通过如下进行加速试验对由制造开始经过长时间后的挤出发泡体的导热系数进行评价。根据该方法,例如在刚制造后将厚度 30mm 的发泡体切片为厚度 10mm,若在制造后 16 天后测定切片得到的发泡体的导热系数,则该导热系数相当于 30mm 厚度的发泡体经过约 150 天后的值。

[0078] (vii) 残留发泡剂量

本说明书中的发泡体中的烃等发泡剂的残留量为使用气相色谱通过内标法测定的值。具体地说,从挤出发泡体切取适量的样品,将该样品加入到装入有适量的甲苯和内标物质的带盖试样瓶中,封盖后,充分搅拌,将发泡体中的发泡剂溶解在甲苯中而成的溶液作为测定用试样,进行气相色谱分析,求得发泡体中的残留发泡剂量。应予说明,与上述 (vi) 同样地,在刚制造后将发泡体切片,由此可以对由制造开始经过长时间后的残留发泡剂量进行评价。

[0079] [实施例]

以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体地说明,但是本发明不被这些实施例所限定。

[0080] 以下记载评价方法。

[0081] (i) 表观密度

表观密度的测定按照 JIS K6767(1999 年)进行。由挤出发泡体的宽度方向中央部和

宽度方向两端部附近的合计 3 个部位切取厚度为总厚度的长方体的试验片,对于各试验片测定表观密度,将 3 个部位的测定值的算术平均值作为表观密度。

[0082] (ii) 截面积

将与挤出发泡体的挤出方向正交的垂直截面(宽度方向垂直截面)的截面积作为挤出发泡体的截面积。

[0083] (iii) 厚度

挤出发泡体的厚度的测定如下进行。在将挤出发泡体的宽度方向 6 等分的位置 5 个部位确定测定点,分别测定上述 5 个部位的测定点的挤出发泡隔热板的厚度,将 5 个部位的测定值的算术平均值作为挤出发泡体的厚度。

[0084] (iv) 压缩物性(10% 压缩强度)

压缩强度为通过以下的方法测定得到的值。从制造后经过 5 天后的挤出发泡体的宽度方向的中央部切取挤出方向上 50mm、宽度方向上 50mm 长方体状的试验片。此时,挤出发泡体的宽度方向中央部与试验片的宽度方向中央部一致。进一步地,均等地去除存在于试验片的上下表面的成型表皮,使试验片的厚度为 25mm。接着,对于除去了成型表皮的该试验片,使压缩速度为 $10\% \times T \text{mm/分钟}$ (其中, T 为试验片的初始厚度),基于 JIS K7220(1999 年)求得 10% 压缩时的负荷,将该负荷除以试验片的受压面积,由此求得压缩强度。

[0085] (v) 弯曲物性(弯曲强度、弯曲弹性模量)

挤出发泡体的弯曲物性按照 JIS K7221-2(1999 年)进行测定。从制造后经过 5 天后的板状挤出发泡体的中央部切取试验片的尺寸为长 200mm、宽 50mm 的长方体状的试验片。此时,以试验片的长度方向沿着挤出发泡体的宽度方向、且以宽度方向的中点为试验片的长度的中心的方式来切取。进一步地,均等地去除存在于试验片的上下表面的成型表皮,使试验片的厚度为 25mm。使用该试验片,在加压楔(加压くさび)和支撑台前端部的半径为 10mm、支点间距离为 150mm、试验速度为 10mm/分钟下进行弯曲试验,求得弯曲强度、弯曲弹性模量。

[0086] (vi) 导热系数和残留发泡剂量

从上下两表面侧均等地切削刚制造后的发泡体,制成残留有中心部 10mm 部分的测定用样品。将其保存在温度 23℃、湿度 50% 的恒温恒湿环境下,从制造开始经过 16 天后,基于上述测定方法测定发泡体的导热系数和残留发泡剂量。应予说明,残留发泡剂量测定用的样品在导热系数测定后从发泡体的中央部附近切取。它们的测定值相当于 30mm 厚的发泡体从制造开始经过 150 天后的导热系数和残留发泡剂量。

[0087] 应予说明,闭孔率、厚度方向平均气泡径、气泡变形率的测定方法如上所述。

[0088] 实施例和比较例中使用的聚碳酸酯树脂

[表 1]

缩写	厂商	品级	熔融张力*2	熔融粘度*3	弯曲弹性模量
			(cN)	(Pa·s)	(MPa)
PCA	三菱エンジニアリングプラスチック(株)	ノハレックスM7027BF	22	31000	2100
PCB*1	-	-	17	13000	2100

*1 PCB是使用内径47mm的双螺杆挤出机，在挤出机设定温度280℃、排出量30kg/hr的条件下，添加支化剂ARUFON UG-4035(东亚合成(株)制)0.5重量%，进行造粒，将造粒物在挤出机设定温度280℃、排出量30kg/hr的条件下再次进行造粒而得到的。

*2 250℃下的值

*3 210℃、角频率：6.3rad/秒

实施例和比较例中使用的聚酯树脂

[表 2]

缩写	厂商	品级	组成*1		DSC放热量 (J/g)	弯曲弹性模量 (MPa)
			二元醇类成分(摩尔比)	二羧酸成分(摩尔比)		
SPET20	三菱カス化学(株)	ALTESTER20	EG/SPG=80/20	对苯二甲酸=100	0	2200
SPET30	三菱カス化学(株)	ALTESTER30	EG/SPG=70/30	对苯二甲酸=100	0	2200
SPET45	三菱カス化学(株)	ALTESTER45	EG/SPG=55/45	对苯二甲酸=100	0	2200
PETG	イーストマンケミカル	GN001	EG/CHDM=67/33	对苯二甲酸=100	0	1900

*1 EG: 乙二醇、SPG: 螺二醇、CHDM: 环己烷二甲醇
 *2 210℃、角频率: 6.3rad/秒

表 1 中的“PCA”表示聚碳酸酯树脂,表 2 的“SPET”表示二羧酸成分单元为对苯二甲酸、二元醇类成分单元为乙二醇/螺二醇的共缩合聚酯树脂。SPET20 为二醇成分中螺二醇为 20

摩尔%的聚酯树脂、SPET30为二醇成分单元中螺二醇为30摩尔%的聚酯树脂、SPET45为二醇成分中螺二醇为45摩尔%的聚酯树脂。此外“PETG”表示二羧酸成分为对苯二甲酸、二元醇类成分为乙二醇/环己烷二甲醇的共缩合聚酯树脂,为二元醇类成分单元中环己烷二甲醇为33摩尔%的共缩合聚酯树脂。

[0089] 聚碳酸酯树脂和聚酯树脂在210℃下的熔融粘度的测定,使用粘弹性测定装置(制品名:ARES レオメトリック サイエンティフィック社制)通过下述测定条件来进行。

[0090] 几何形状:平行板(直径为15mm)

板间隔:1.5mm

角频率:6.3rad/秒

温度条件:从300℃以10℃/分钟的冷却速度冷却至140℃,采用210℃下的熔融粘度聚碳酸酯树脂和聚酯树脂在250℃下的熔融张力,使用(株)东洋精机制作所制的キヤピログラフ1D作为测定装置来测定。

[0091] 应予说明,在上述熔融粘度和熔融张力的测定中使用120℃下干燥12小时得到的原料颗粒。

[0092] 此外,DSC曲线中的放热峰的热量通过根据JIS K7122(1987年)的上述方法求得。

[0093] 实施例1~4、比较例1~4

使用如下的制造装置:内径为65mm的第一挤出机与内径为90mm的第二挤出机串联连接,发泡剂注入口设置在第一挤出机的终端附近,具备间隙3mm×宽度65mm的宽度方向截面为长方形的树脂出口(模唇)的平口模头与第二挤出机的出口连接的制造装置。

[0094] 进一步地,在平口模头的树脂出口附设如下的赋形装置(导向器):包括以30mm的间隙平行配置的上下一对聚四氟乙烯板的赋形装置。

[0095] 以表3、4中所示的配合量将聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和气泡调整剂,以及根据需要的支化剂(东亚合成株式会社制 商品名:ARUFON UG-4035)向上述第一挤出机供给,加热至280℃,将其熔融、混炼,以表中所示的比例从发泡剂注入口将表中所示的配合组成的物理发泡剂供给到第一挤出机中,进一步进行熔融混炼。用后续的第二挤出机将树脂温度调节为发泡适合温度210℃左右(该树脂温度为在挤出机与模头的接合部的位置测定得到的发泡性熔融树脂的温度)后,将该发泡性熔融树脂以50kg/hr的排出量从模唇挤出到导向器中,进行发泡的同时使其通过导向器内,由此成型(赋形)为板状,制造板状的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。应予说明,气泡调整剂使用滑石(松村产业(株)制、商品名:ハイフイラー#12)。

[0096] 评价结果如表3、4所示。

[0097] [表3]

制造条件	聚碳酸酯树脂	种类	-	实施例1	比较例1	
		混合比例	(重量比)	PCA/PCB	PCA/PCB	
	聚酯树脂	种类	-	70/30	70/30	
		配合量	重量份	SPET45	-	
	发泡剂	种类	c-P	(摩尔比)	25	0
			n-B	(摩尔比)	50	50
添加量		摩尔/kg	50	50		
气泡调整剂		重量份	0.4	0.4		
气泡调整剂		重量份	0.05	0.05		
挤出发泡体评价	表观密度		kg/m ³	120	120	
	厚度		mm	30	30	
	截面积		cm ²	60	60	
	闭孔率		%	75	72	
	10%压缩强度		N/cm ²	55	50	
	弯曲强度		N/cm ²	180	165	
	弯曲弹性模量		N/cm ²	3700	3300	
	导热系数(相当于150天后)		W/(m·K)	0.0390	0.0420	
	厚度方向平均气泡径		mm	0.7	0.7	
	气泡变形率		-	0.8	0.8	
	残留发泡剂量(相当于150天后)		wt%	1.6	1.4	

[表4]

制造条件	聚碳酸酯树脂	种类	-	实施例2	实施例3	实施例4	比较例2	比较例3	比较例4	
		混合比例	(重量比)	PCA/PCB	PCA/PCB	PCA/PCB	PCA/PCB	PCA/PCB	PCA/PCB	
	聚酯树脂	种类	-	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	
		配合量	重量份	SPET45	SPET30	SPET45	-	SPET20	PETG	
	发泡剂	种类	c-P	(重量比)	25	25	66	0	25	25
			n-B	(重量比)	50	50	50	50	50	50
添加量		摩尔/kg	50	50	50	50	50	50		
支化剂		重量份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
气泡调整剂		重量份	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07		
挤出发泡体评价	表观密度		kg/m ³	92	92	92	92	92	92	
	厚度		mm	30	30	30	30	30	30	
	截面积		cm ²	60	60	60	60	60	60	
	闭孔率		%	80	82	78	74	74	72	
	10%压缩强度		N/cm ²	35	40	30	30	25	26	
	弯曲强度		N/cm ²	145	150	120	120	115	115	
	弯曲弹性模量		N/cm ²	4300	4100	3800	3300	2800	2700	
	导热系数(相当于150天后)		W/(m·K)	0.0363	0.0385	0.0350	0.0389	0.0389	0.0389	
	厚度方向平均气泡径		mm	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
	气泡变形率		-	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	残留发泡剂量(相当于150天后)		wt%	1.7	1.6	1.8	1.4	1.4	1.4	

表 3、4 的聚酯树脂的配合比例为相对于聚碳酸酯树脂 100 重量份的比例。

[0098] 表 3、4 的发泡剂种类的“c-P”指的是环戊烷，“n-B”指的是正丁烷。应予说明，发泡剂添加量的比例为摩尔比，添加量为相对于聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的混合物 1kg 的摩尔数。

[0099] 实施例 1 为与比较例 1 相比较的例子，实施例 2～4 为与比较例 2 相比较的例子。比较例 1 和比较例 2 表示未配合聚酯树脂的例子。实施例 1～4 中，配合特定聚酯树脂，结果即使所得到的发泡体的表观密度、厚度相同，导热系数也低，机械物性也大幅升高。

[0100] 比较例 3 为使用具有环状醚骨架的二醇成分单元的含量少的聚酯树脂的例子。对于该比较例中得到的发泡体，导热系数与未配合聚酯树脂的比较例 2 同等，未发现导热系数降低效果，进一步地，可能是由于发泡性降低，机械物性与比较例 2 中得到的发泡体相比也降低。

[0101] 比较例 4 为使用非结晶性的聚酯树脂且不包含具有环状醚骨架的二醇成分单元的聚酯树脂的例子。与比较例 3 同样地，与比较例 2 中得到的发泡体相比，未发现导热系数降低效果，机械物性也降低。

[0102] 实施例 5

使用下述的制造装置：内径为 65mm 的第一挤出机与内径为 90mm 的第二挤出机串联连接，发泡剂注入口设置在第一挤出机的终端附近，具备直径 60mm× 间隙 0.3mm 的树脂出口（模唇）的圆形模头与第二挤出机的出口连接的制造装置。

[0103] 将作为聚碳酸酯树脂的 PCA、相对于该 PCA 100 重量份的作为聚酯树脂的 SPET45 20 重量份、支化剂（东亚合成株式会社制 商品名：ARUFON UG-4035）0.3 重量份、作为气泡调整剂的滑石（松村产业（株）制、商品名：ハイファイラー #12）2.3 重量份向上述第一挤出机供给。将其加热至 280℃ 进行熔融混炼，然后，相对于聚碳酸酯树脂和聚酯树脂的混合物 1kg 以 0.06 摩尔的比例由发泡剂注入口供给作为发泡剂的二氧化碳，进一步熔融混炼。用后续的第二挤出机将树脂温度调节为发泡适合温度 240℃（该树脂温度为在挤出机与模头的接合部的位置测定得到的发泡性熔融树脂的温度）后，将该发泡性熔融树脂以 50kg/hr 的排出量从模唇挤出形成筒状的发泡体。沿着直径 150mm 的圆柱状冷却器牵引该筒状发泡体，同时在挤出方向上切开，制造片状的聚碳酸酯树脂挤出发泡体。

[0104] 得到的片状的聚碳酸酯树脂挤出发泡体的表观密度为 300kg/m³，厚度为 1.4mm，闭孔率为 88%，厚度方向平均气泡径为 0.12mm，气泡变形率为 0.5。

[0105] 对于不混合特定的聚酯树脂而仅使聚碳酸酯树脂发泡的以往的聚碳酸酯树脂发泡体，若欲使气泡径减小则闭孔率易降低，而实施例 5 中，即使减小气泡径，也得到闭孔率高的挤出发泡体。