

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-53274

(P2010-53274A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.

C08J 9/16 (2006.01)

F I

C08J 9/16 C E S

テーマコード (参考)

4 F 0 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2008-220985 (P2008-220985)
 (22) 出願日 平成20年8月29日 (2008. 8. 29)

(71) 出願人 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 吉田 融
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カ
 ネカ大阪工場内
 Fターム(参考) 4F074 AA16 AA17 AA24 AC30 AC31
 AC32 AG20 BA32 CA23 CA38

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法、該製造方法から得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子および型内発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素を用いてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際の分散液の泡立ちや、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子がスティック、偏平化が無く、生産性低下の問題が改善された安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出して発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤のBET比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出して発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤の B E T 比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記無機分散剤の B E T 比表面積が、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記無機分散剤が、平均粒子径 (L) が $0.005 \mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度 (H) が $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であり且つ下記式 (1) を満たすことを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

粒子密度 (H) $< 5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径 (L)} \cdots \text{式 (1)}$

(但し、式 (1) 中、粒子密度 (H) の単位は g/cm^3 、平均粒子径 (L) の単位は μm)

【請求項 4】

前記水性媒体の硬度が、 $0 \text{ mg}/\text{L}$ 以上 $180 \text{ mg}/\text{L}$ 以下であるとともに、耐圧容器中に界面活性剤を存在させることを特徴とする請求項 1～3 何れか記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

無機系分散剤が、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1～4 何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 の何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法によって得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

【請求項 7】

請求項 6 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱して得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、緩衝包材、通い箱、自動車バンパー用芯材、断熱材などに用いられるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。より詳しくは、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際の分散液の泡立ちが抑制されることから、分散液からポリオレフィン系樹脂発泡粒子を分離した後の排水処理が容易であるとともに、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子どうしのくっつき(スティック)や、発泡粒子の偏平化が抑制されたポリオレフィン系樹脂発泡粒子、更には、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子からなる融着性に優れた型内発泡成形体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン系樹脂をポリオレフィン系樹脂粒子となし、該ポリオレフィン系樹脂粒子を難水溶性無機物などの無機系分散剤、界面活性剤などの分散助剤、必要に応じて揮発性有機発泡剤や二酸化炭素、窒素、空気などの無機ガス発泡剤とともに攪拌しながら水性媒体に分散させ分散液とし、昇温して一定圧力、一定温度として樹脂粒子中に発泡剤を含浸したのち、低圧雰囲気下に放出してポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る方法は一般的に知られている(例えば、特許文献 1～3)。

50

【0003】

無機系分散剤は、低圧雰囲気下に放出するまでの分散液を安定化させるものであり、例えば低圧雰囲気下に放出するまでにポリオレフィン系樹脂粒子どうしがくっつくという、いわゆるスティックと呼ばれる現象や、偏平化することを防止するためなどに用いられており、具体的には、リン酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、アルミノ珪酸塩などを用いる方法が知られており、通常は数百nmから数十μmの平均粒子径のものが用いられている（例えば、特許文献4）。

【0004】

このような無機系分散剤としては、分散液において不溶あるいは難溶であることが重要であり、例えば、発泡剤として二酸化炭素を用いる場合には分散液が酸性となることから、酸性下でも不溶の珪酸塩鉱物を用いることが提案されている（例えば、特許文献5）。

【特許文献1】特開昭52-77174号公報

【特許文献2】特開昭60-229936号公報

【特許文献3】特開昭60-245650号公報

【特許文献4】特開2001-164024号公報

【特許文献5】特開平6-200071号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発泡剤として二酸化炭素を用いた場合、水やブタンを発泡剤として用いる場合に比べて、分散液を低圧雰囲気下に放出してポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る際の分散液の泡立ちが激しく、排水処理が困難となる場合がある。あるいは、耐圧容器中で分散液を攪拌している際にも泡立ちが発生し、ポリオレフィン系樹脂粒子が泡とともに分散液から分離しやすくなることから均一な分散状態ではなくなり、その結果、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子が偏平化したり、スティックしてしまい、生産性が低下してしまう場合がある。

【0006】

本発明の目的は、発泡剤として二酸化炭素を用いる場合においても、分散液の泡立ちが抑制され、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティックや偏平化が無く、生産性低下の問題が改善された安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、二酸化炭素を用いてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際の分散液の泡立ちや、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子がスティック、偏平化するといった生産性低下の問題解決について取り組んだところ、特定のBET比表面積を有する無機系分散剤を用いた場合に、分散液の泡立ちが抑制され、その結果、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティックや偏平化も抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち本発明の第1は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出して発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤のBET比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。

【0009】

好ましい態様としては、

(1) 前記無機分散剤のBET比表面積が、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、

(2) 前記無機分散剤が、平均粒子径(L)が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度(H

10

20

30

40

50

）が $1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であり且つ下記式（１）を満たすこと、

粒子密度（ H ） $< 5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径（} L \text{）} \cdots \text{式（１）}$

（但し、式（１）中、粒子密度（ H ）の単位は g / cm^3 、平均粒子径（ L ）の単位は μm ）

（３）前記水性媒体の硬度が、 $0 \text{ mg} / \text{L}$ 以上 $180 \text{ mg} / \text{L}$ 以下であるとともに、耐圧容器中に界面活性剤を存在させること、

（４）無機系分散剤が、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも１つであること、

を特徴とする前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。

【００１０】

本発明の第２は、前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法によって得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子に関し、本発明の第３は、前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱して得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体に関する。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によると、特定のＢＥＴ比表面積を有する無機系分散剤を用いることにより、二酸化炭素を発泡剤として用いても、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際の分散液の泡立ちが抑制されるとともに、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティック、偏平化といった生産性低下の問題が改善され、型内発泡成形体の原料として好適に使用し得るポリ

【００１２】

また、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、金型に充填し、加熱してポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体とするときに、良好な融着性を示す。更に、本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の融着性が良好であるため、緩衝材等に好適に使用することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出して発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤のＢＥＴ比表面積が $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする。

【００１４】

本発明で用いられる無機系分散剤は、ＢＥＴ比表面積が、 $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。このＢＥＴ比表面積は、同じ化学式で表される物質であっても、その製法により大きく異なるものである。

【００１５】

ＢＥＴ比表面積が $0.01 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、分散液の泡成ちは抑制されるものの、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液が不安定となる。

【００１６】

ＢＥＴ比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、分散液の泡成ちが大きくなり、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得た後の排水処理が困難になったり、泡成ちに起因して得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子がスティックしたり偏平化してしまい、生産性が低下する場合がある。

【００１７】

無機系分散剤のＢＥＴ比表面積を $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下にすることにより分散液の泡成ちが抑制される原因については必ずしも明確ではないが、ＢＥＴ比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超

10

20

30

40

50

える場合は比表面積が大きくなることから、無機系分散剤が空気などの気体を多量に吸着しており、分散液に共存する二酸化炭素が無機系分散剤に吸着している空気等の気体を核として起泡し、その結果泡立ちが大きくなるものと推定している。

【0018】

なお、本発明のBET比表面積は一般的なガス吸着法により測定可能であり、具体的には、例えば、Quantachrome INSTRUMENTS製NOVA e-シリーズ比表面積分析装置などを用いて測定することができる。

【0019】

本発明で用いられる無機系分散剤の粒子密度(H)と平均粒子径(L)に特に制限は無いが、平均粒子径(L)が $0.005\mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度(H)が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり且つ下記式(1)を満たす無機系分散剤を用いることが好ましい。

粒子密度(H) $< 5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径(L)} \cdots \text{式(1)}$

(但し、式(1)中、粒子密度(H)の単位は g/cm^3 、平均粒子径(L)の単位は μm)

【0020】

より好ましくは、無機分散剤の平均粒子径(L)が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であり、粒子密度(H)が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり且つ式(1)を満たす無機系分散剤である。

【0021】

無機分散剤の平均粒子径(L)が $0.005\mu\text{m}$ 未満では、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子表面に付着する無機系分散剤量が多くなり、型内発泡成形する際の成形性(融着性)が低下する傾向がある。

【0022】

無機分散剤の粒子密度(H)が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合、あるいは粒子密度(H)が、 $5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径(L)}$ から計算される値以上となる場合、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子どうしがくっついたり、偏平化したり、あるいは耐圧容器中に残存するポリオレフィン系樹脂粒子が多くなり生産性が低下する傾向がある。この原因は定かではないが、分散液は常に攪拌されてはいるものの、粒子密度(H)が、 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合は無機系分散剤が水性媒体に浮きやすく、水性媒体中に均一に分散されにくいためと推定され、一方、粒子密度(H)が、 $5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径(L)}$ から計算される値以上となる場合は、逆に無機系分散剤が水性媒体中で沈みやすく、水性媒体中に均一に分散されにくくなるためと推定している。

【0023】

ここで、本発明における無機系分散剤の粒子密度(H)は、物質により一義的に決定される真密度を指すものではなく、同じ物質名で示される場合であっても、必ずしも同じ粒子密度(H)になるとは限らないものである。すなわち、本発明でいう粒子密度(H)は、例えば、無機系分散剤粒子の表面の形状(裂け目、割れ目、凹み)や、空洞の有無などにより変化するものであり、粉碎方法、精製方法、表面処理などの二次処理方法といった製造方法によっても変化するものである。更には、例えば無機系分散剤が鉱物由来の場合は、産出地により組成や純度が異なることから、組成や純度によっても粒子密度(H)は変わってくるものである。

【0024】

なお、本発明における無機系分散剤の粒子密度(H)は、後述する粒子密度(H)の測定方法からもわかるように、いわゆる無機系分散剤の嵩密度を指し示すものでもない。

【0025】

本発明における無機系分散剤の平均粒子径(L)は、一般的な粒度分布測定装置(例えば、島津製作所製SALDシリーズ、堀場製作所製LA-950など)を用いて測定した粒度分布から求められるメジアン径、即ち粒径が小さい粒子からその体積を積算して50%に達した粒子の粒径(50%累積頻度粒径)である。

【0026】

本発明における無機系分散剤の粒子密度(H)は、液相置換法により測定されたもので

10

20

30

40

50

あり、例えば次のような方法で測定できる。

【0027】

まず、無機系分散剤の粒子密度（H）の測定に用いる置換液体の密度を測定するため、細孔のある栓を備えた小さいビンに置換液体を満たして栓をして恒温槽に浸し、細孔からあふれ出る部分を捨てる。ビンについた液体等をきれいに拭き取り、置換液体を満たしたときの質量Vを測定する。同様にして同じ温度の水を満たしたときの質量Wを測定する。あらかじめ測定しておいた、栓を備えた小さいビンの質量をwとすると、置換液体の密度（ρ）は、

$$\rho = d \times (V - w) / (W - w)$$

で与えられる。ここでdは測定温度における水の密度である。

10

【0028】

次いで、無機系分散剤を上記と同じ細孔のある栓を備えた小さいビンに入れその質量mを測定する。更に密度ρの置換液体を追加して満たした後栓をして恒温槽に浸し、細孔からあふれ出る部分を捨てる。ビンについた液体等をきれいに拭き取り、無機系分散剤と置換液体を満たしたときの質量Xを測定すると、無機系分散剤の粒子密度（H）は、

$$H = \rho \times (m - w) / \{ (V - w) - (X - m) \}$$

で求めることができる。

【0029】

ここで置換液体としては、無機系分散剤を溶解させない液体であれば特に制限は無く、水、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類などが挙げられるが、沸点が100℃以上のものが好ましい。

20

【0030】

また、上記方法に従った自動測定器を用いて測定してもよく、例えば株式会社セイシン企業製オート・トゥルーデンサーMAT-7000等を用いて測定することができる。

【0031】

本発明で用いられる無機系分散剤としては、前述した無機系分散剤であればその種類に特に制限は無いが、分散液のpHなどを考慮し、該分散液において不溶あるいは難溶の無機系分散剤を適宜選択することが好ましい。

【0032】

具体的に、無機系分散剤の種類としては、硫酸バリウム、リン酸カルシウム（第三リン酸カルシウム）、リン酸マグネシウム、タルク、カオリン、酸化チタン、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。この中でも硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも1つであることが好ましい。

30

【0033】

無機系分散剤の添加量としては、特に制限はなく、分散液の安定化効果や、界面活性剤等の分散助剤を使用する場合、その添加比率を勘案して適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.01重量部以上5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.05重量部以上4重量部以下であり、最も好ましくは0.1重量部以上3重量部以下である。0.05重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、5重量部を越えるとポリオレフィン系樹脂発泡粒子の表面に分散剤が多く付着する傾向にある。

40

【0034】

本発明において耐圧容器内に、分散助剤を添加することが好ましい。分散助剤は、分散液がより安定化するよう機能するものであり、界面活性剤が例示される。界面活性剤としては、一般的に用いられているアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることが出来る。

【0035】

界面活性剤を耐圧容器内に添加するには、耐圧容器中に直接添加してもよく、あるいはあらかじめポリオレフィン系樹脂粒子に練り込んでも良い。

50

【0036】

このような界面活性剤としては、具体的には、(イ)アルキルスルホン酸塩(高級アルコール硫酸エステル塩)、アルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、などのアニオン系界面活性剤；

【0037】

(ロ)アルキルおよびアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、高級脂肪酸グリセリンエステル、などのノニオン系界面活性剤；

10

【0038】

(ハ)脂肪族アミン塩、ヒドロキシアルキルモノエタノールアミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、；

(ニ)カルボキシベタイン、イミダゾリニウムベタイン、アミノカルボン酸塩などの両性界面活性剤、などが挙げられる。

【0039】

分散液の分散性安定化効果、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティック、偏平化に起因する、生産性低下の改善が最も顕著に現れやすい観点からは、界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤が好ましく、より好ましくはアルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩などのスルホン酸塩であり、最も好ましくはアルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩である。

20

【0040】

このように、アニオン系界面活性剤は、他の界面活性剤と比較しても泡立ちを助長しやすいものであるにもかかわらず、本発明のBET比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の無機系分散剤と合わせて用いると、発泡剤として二酸化炭素を用いても、従来よりも泡立ちが低減されるとともに、生産性低下の問題が改善される傾向がある。

【0041】

30

分散助剤の使用量としては、特に制限はなく、分散液の安定化効果を発現するために適宜調整されるものではあるが、例えば耐圧容器中に添加する場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.001重量部以上0.5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.003重量部以上0.3重量部以下であり、最も好ましくは0.005重量部以上0.2重量部以下である。0.001重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、0.5重量部を越えると分散液の泡立ちが激しくなり、排水処理の負荷が大きくなる傾向にある。

【0042】

40

また、あらかじめ、分散助剤である界面活性剤をポリオレフィン系樹脂粒子に練り込んでおく場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.001重量部以上5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.003重量部以上3重量部以下であり、最も好ましくは0.005重量部以上1重量部以下である。0.001重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、5重量部を越えると分散液中への溶出が多くなりすぎ分散液の泡立ちが激しくなり、排水処理の負荷が大きくなる傾向にある。

【0043】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリオレフィン系樹脂から造られる。このようなポリオレフィン系樹脂としては、特に制限はなく、ポリプロピレン系樹脂やポリエチレン系樹脂などが挙げられる。

50

【0044】

ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体などが挙げられる。

【0045】

α -オレフィンとしては、炭素数2、4~15の α -オレフィンなどが挙げられ、これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0046】

これらのポリプロピレン系樹脂中でも、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体であって、プロピレン以外のモノマー含量が1~5重量%であるポリプロピレン系樹脂が良好な発泡性を示し、好適に使用し得る。また共重合体ポリマーでは、ホモポリマーに比較して、二酸化炭素の含浸がし易い特性も有しており、好適である。

10

【0047】

ポリプロピレン系樹脂を用いる場合、融点は、130℃以上165℃以下であることが好ましく、更には135℃以上155℃以下であることが、発泡性、成形性に優れ、型内発泡成形体としたときの機械的強度、耐熱性に優れた発泡粒子を得ることが出来る傾向があるため、好ましい。

【0048】

ここで、融点とは、示差走査熱量計によって試料1~10mgを40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後40℃まで10℃/分の速度で冷却し、再度220℃まで10℃/分の速度で昇温した時に得られるDSC曲線における吸熱ピークのピーク温度をいう。

20

【0049】

更に、ポリプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、2g/10分以上15g/10分以下が好ましく、より好ましくは3g/10分以上12g/10分以下であり、最も好ましくは4g/10分以上10g/10分以下である。

【0050】

メルトインデックスが2g/10分未満では、高発泡倍率の発泡粒子が得られにくくなるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。また、メルトインデックスが11g/10分を超えた場合、発泡しやすく高発泡倍率の発泡粒子は得やすくなるが、発泡セルが破泡し易く、発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。

30

【0051】

なお、ポリプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、JIS K7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgで測定した値である。

【0052】

一方、ポリエチレン系樹脂としては、エチレンホモポリマー、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、エチレン- α -オレフィンブロック共重合体、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどが挙げられる。

【0053】

ここで言う、 α -オレフィンとしては、炭素数3~15の α -オレフィンなどが挙げられ、これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

40

【0054】

これらのポリエチレン系樹脂の中でも、エチレン- α -オレフィンブロック共重合体であってエチレン以外のモノマー含量が1~10重量%である場合、あるいは直鎖状低密度ポリエチレンである場合に良好な発泡性を示し、好適に使用し得る。

【0055】

ポリエチレン系樹脂を用いる場合、融点は、110℃以上140℃以下であることが好ましく、更には120℃以上130℃以下であることが、発泡性、成形性に優れ、型内発泡成形体としたときの機械的強度、耐熱性に優れた発泡粒子を得ることが出来る傾向があ

50

るため、好ましい。

【0056】

更に、ポリエチレン系樹脂のメルトインデックスは、0.5 g / 10分以上30 g / 10分以下であることが好ましく、より好ましくは1 g / 10分以上5 g / 10分以下であり、最も好ましくは1.5 g / 10分以上2.5 g / 10分以下である。メルトインデックスが0.5 g / 10分未満では、高発泡倍率の発泡粒子が得られにくくなるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。また、メルトインデックスが30 g / 10分を超えた場合、発泡しやすいものの、発泡セルが破泡し易く、発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。

【0057】

なお、ポリエチレン系樹脂のメルトインデックスは、JIS K7210に準拠し、温度190℃、荷重2.16 kgで測定した値である。

【0058】

本発明において、ポリオレフィン系樹脂を製造する際に用いられる触媒としては特に制限はなく、例えば、Ziegler-Natta触媒、メタロセン触媒などが挙げられる。

【0059】

以上、ポリオレフィン系樹脂について説明したが、これらポリオレフィン系樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合するなどして用いても構わない。

【0060】

本発明で用いる水性媒体としては、水、アルコール、エチレングリコールなどが挙げられ、これらの混合物も使用することが出来る。本発明で用いられる無機系分散剤の効果を最も効率的に発現させ、更には排水処理の容易さの観点からは、水を含む混合物がより好ましく、最も好ましくは水である。

【0061】

また、水性媒体の硬度が、0 mg / L以上180 mg / L以下であることが好ましい。より好ましくは水性媒体の硬度が60 mg / L以下であり、最も好ましくは20 mg / L以下である。

【0062】

本発明にいう硬度は、水性媒体に含まれるカルシウム・マグネシウムの量を炭酸カルシウムの量に換算した、いわゆるアメリカ硬度であり、一般的に用いられている硬度のことであって、次の式で表すことができる。

硬度 (mg / L) = カルシウム量 (mg / L) × 2.5 + マグネシウム量 (mg / L) × 4.1

【0063】

水性媒体の硬度が180 mg / Lを越えると、耐圧容器内に分散助剤として界面活性剤が存在する場合、水性媒体中のカルシウムあるいはマグネシウムが、界面活性剤を失活させる傾向があると推定しており、その結果、耐圧容器中の分散液が安定しにくい傾向があり、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子がくっついたり、該発泡粒子が偏平化したり、更には発泡後に耐圧容器中に残存するポリオレフィン系樹脂粒子量が多くなり、生産性が低下する傾向にある。偏平したポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内成形しようとした場合、充填不良や得られる型内発泡成形体の融着性が低下する原因となる。

【0064】

水性媒体の硬度が180 mg / Lを越えた水性媒体を用いつつ、前記問題を解決しようとする、無機系分散剤の量を増加させなければならなくなり、その結果、発泡後の排水処理の負荷が大きくなってしまい、環境適合性の観点から好ましくない。更には、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子表面に付着する無機系分散剤量も増加し、型内発泡成形体の融着性が低下する傾向がある。

【0065】

水性媒体の硬度の測定方法は、従来公知の測定方法や装置を用いて測定すれば良い。例

10

20

30

40

50

えば、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）を用いたキレート滴定法、フレイムー原子吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP/MS法）等で測定することができる。

【0066】

また、本発明で用いられる水性媒体の使用量に特に制限はないが、生産性の観点からはポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し、100重量部以上500重量部以下が好ましく、より好ましくは130重量部以上300重量部以下であり、最も好ましくは150重量部以上210重量部以下である。水性媒体の使用量が、100重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液が安定しない場合があり、500重量部を超えると生産性が低下する傾向がある。

10

【0067】

なお、本発明においては、発泡剤として二酸化炭素を用いることから、二酸化炭素がポリオレフィン系樹脂粒子に含浸され、ポリオレフィン系樹脂粒子に可塑性が付与され、その結果、分散液が不安定となる傾向となる。しかし、本発明の硬度が0mg/L以上180mg/L以下の水性媒体を用いることで、安定してポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造ができる傾向がある。特に、水性媒体として水を用いる場合、このような場合においても、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、150重量部以上210重量部以下の比較的少ない使用量で安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造が可能となる。

【0068】

本発明では二酸化炭素を発泡剤として用いるが、二酸化炭素を単独で用いる他、二酸化炭素以外の発泡剤を併用しても構わない。このような二酸化炭素以外の発泡剤としては、特に制限はなく、一般的に用いられている発泡剤を使用することができる。具体的には、空気、酸素、窒素、水などの無機発泡剤が挙げられ、水を用いる場合は水性媒体として用いる水を利用することができる。

20

【0069】

また、プロパン、*n*-ブタン、*i*so-ブタン、*n*-ペンタン、*i*so-ペンタン等の炭素数が3～5の飽和炭化水素、ジメチルエーテル、沸点が発泡可能温度以下であるメタノール、エタノールなどのアルコールなどの有機発泡剤なども挙げられる。メタノールやエタノールを用いる場合は、水性媒体として用いるメタノールやエタノールを用いることができる。

30

【0070】

この中でも、環境適合性の観点からは、発泡剤として水を併用することが好ましく、また、発泡倍率の高い発泡粒子を得る観点からは、ポリオレフィン系樹脂への含浸性の高いイソブタンを併用することが好ましい。

【0071】

このような発泡剤の添加量としては、特に制限はなく、発泡倍率などにより適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し、0.1重量部以上50重量部以下であることが好ましい。より好ましくは2重量部以上30重量部以下であり、最も好ましくは3重量部以上20重量部以下である。0.1重量部未満では発泡倍率が発現しにくく、50重量部を超えると得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の気泡が破れ、連泡化してしまう傾向がある。

40

【0072】

但し、二酸化炭素以外の発泡剤として水を用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し、100～500重量部の水を水性媒体として耐圧容器中に仕込んで用いればよい。

【0073】

なお、発泡剤として二酸化炭素に水を併用する場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子中に、親水性、吸水性、水溶解性、水との相溶性などを有する有機物質および／または無機物質（以下、これらを総称して親水物質とも言う）を添加しておくことが好ましい。

【0074】

50

このような親水物質としては、(A) ポリアルキレングリコールブロックを含む共重合体（例えば三洋化成工業株式会社の商品名ベレスタット）、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール鎖を有する化合物、(B) ポリアクリル酸ナトリウム、セルロース、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマー、(C) グリセリン、ポリグリセリンなどの多価アルコール、(D) メラミン（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン）、アンメリン（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2-ヒドロキシ-4, 6-ジアミン）、アンメリド（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ヒドロキシ-6-アミン）、シアヌル酸（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオール）、イソシアヌル酸（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン）、アセトグアナミン（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアミン-6-メチル）、ベンゾグアナミン（化学名：1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアミン-6-フェニル）、トリス（メチル）イソシアヌレート、トリス（エチル）イソシアヌレート、トリス（ブチル）イソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、メラミン・イソシアヌル酸縮合物などの、トリアジン骨格を有する化合物、(E) ゼオライト、ベントナイト、合成ヘクトライト（ラポナイト）、ホウ酸金属塩などの無機化合物、が挙げられる。これらの親水物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0075】

これらの中でも、より好ましい親水物質としては、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物、トリアジン骨格を有する化合物、多価アルコールである。これらの中でも、ポリエチレングリコール、メラミン、あるいはグリセリンであることが更に好ましい。

【0076】

このような親水物質の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.01重量部以上5重量部以下が好ましい。添加量が0.01重量部未満であると、発泡倍率を向上させることができない場合や、気泡径の均一化効果が小さくなってしまう場合がある。添加量が5重量部を超えると、発泡粒子の収縮が生じ易くなったり、ポリオレフィン樹脂中への分散が不十分となったりする傾向がある。

【0077】

本発明において、ポリオレフィン系樹脂に発泡核剤を添加しておくことも好ましい態様である。発泡核剤とは、発泡の時に気泡核の形成を促す物質をいい、例えば、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ゼオライトや、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウムなどの脂肪族金属塩、メラミン、ホウ酸金属塩などが挙げられる。これらの発泡核剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。これらの中では、タルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクはポリオレフィン系樹脂中への分散性も良く、均一な気泡径を有する発泡体を得易くなるため好適である。

【0078】

発泡核剤の添加量は使用する発泡核剤、あるいは所望の発泡倍率等によって適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.005重量部以上1重量部以下であることが好ましい。0.005重量部未満の場合、発泡倍率を大きくすることができなかつたり、気泡径の均一性が低下したりする場合がある。1重量部を超えるとポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径が小さくなり過ぎ、型内発泡成形性が不良となる傾向にある。

【0079】

発泡核剤としてタルクを用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.02重量部以上0.5重量部以下用いることが、所望の平均気泡径と成りやすく、型内発泡成形性も良好となることから好ましい。

【0080】

なお、本発明においては、酸化防止剤、相溶化剤、帯電防止剤、カーボンブラック、顔料、染料など着色剤、安定剤、耐候剤、難燃剤などの添加剤を本発明の効果を損わない程

10

20

30

40

50

度に適宜添加可能である。

【0081】

なかでも、ポリオレフィン系樹脂粒子が、帯電防止剤としてのノニオン系界面活性剤を含有していることは好ましい態様である。ポリオレフィン系樹脂粒子に帯電防止剤としてのノニオン系界面活性剤が含有される場合、ポリオレフィン系樹脂粒子が軟化しやすく分散系が不安定となることがあるが、これを防止するための一手段として、あらかじめ耐圧容器中に分散助剤となる界面活性剤を添加する場合がある。この場合の分散助剤としての界面活性剤としては前述のとおりアニオン系界面活性剤を用いることが好ましいが、アニオン系界面活性剤は起泡力が強く、分散液の泡立ちが大きくなる場合がある。しかし、このような場合においても、本発明の無機系分散剤を用いることにより、分散液の泡立ちが抑制され、排水処理が容易であるとともに、生産性が低下することなくポリオレフィン系樹脂発泡粒子を生産することができる。

10

【0082】

本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子は、従来周知の方法を用いて作製すれば良い。例えば、あらかじめポリオレフィン系樹脂、必要に応じて添加する、界面活性剤、親水物質、発泡核剤、各種添加剤などをブレンドしたものを押出機にて溶融混練し、ダイスより押出し、冷却したのち、カッターにてポリオレフィン系樹脂粒子とする方法が挙げられる。

【0083】

なお、親水物質、発泡核剤、酸化防止剤、相溶化剤、帯電防止剤、着色剤、安定剤、耐候剤、難燃剤などはあらかじめポリオレフィン系樹脂によりマスターバッチ化しておき、これを最終的に所望の添加量となるようにポリオレフィン系樹脂とブレンドし、押出機にて溶融混練してポリオレフィン系樹脂粒子としても良い。

20

【0084】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、BET比表面積が $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である無機系分散剤、更に二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させることにより造られる。

30

【0085】

本発明の好ましい態様である界面活性剤を耐圧容器中に存在させる場合、前述したとおり、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤、二酸化炭素を含んでなる分散液を耐圧容器に収容する際に界面活性剤も耐圧容器に収容してもよい。また、ポリオレフィン系樹脂粒子を得る際に添加・溶融混練して練り込んでおき、耐圧容器中には直接仕込まず、発泡するまでのあいだにポリオレフィン系樹脂粒子中から水性媒体中に溶出させても良い。

【0086】

本発明で用いる二酸化炭素を添加する場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器に収容するとともに、固体の二酸化炭素（ドライアイス）を耐圧容器に投入しても良いし、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器に収容した後、その直後、あるいは昇温中、あるいは昇温後など、低圧域に放出する前のいずれかの段階で気体あるいは液体の二酸化炭素を耐圧容器内に導入しても良い。あるいはこれらの方法を組み合わせた方法を採用することもできる。

40

【0087】

また、二酸化炭素以外の空気、酸素、窒素、炭素数が3～5の飽和炭化水素、ジメチルエーテル、メタノール、エタノールなどの発泡剤についても、二酸化炭素と同様にして添加すれば良いが、発泡剤として水、アルコールなどを用いる場合は、水性媒体として耐圧容器に仕込んで利用することも可能である。

50

【0088】

なお、分散液を耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に放出する前のいずれかの段階で二酸化炭素、窒素もしくは空気などの無機ガスを圧入することで耐圧容器内の内圧を高め、発泡時の圧力開放速度を調節すれば、発泡倍率や平均気泡径の調整を行うことができる。

【0089】

また、分散液を耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に放出してポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る際には、発泡倍率バラツキを小さくする観点から、二酸化炭素、窒素もしくは空気などの無機ガスを圧入して、耐圧容器内の内圧を一定にすることが好ましく、この中でも二酸化炭素を圧入しつつ分散剤を放出して発泡させることがより好ましい。

【0090】

このようにして製造した本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、130 μm 以上500 μm 以下が好ましく、より好ましくは160 μm 以上400 μm 以下であり、さらに好ましくは210 μm 以上350 μm 以下である。平均気泡径が130 μm 未満の場合、得られる型内発泡成形体の融着性が低下する、或いは形状が歪む、或いは表面にしわが発生する等の傾向があり、500 μm を越える場合、得られる型内発泡成形体の緩衝特性が低下する傾向がある。

【0091】

本発明により得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡倍率に特に制限はないが、50倍以下が好ましい。発泡倍率が50倍を越える場合は得られる発泡粒子の気泡が破泡したり、成形した際の型内発泡成形体の寸法精度、機械的強度、耐熱性などが不充分となる傾向がある。

【0092】

なお、発泡倍率20倍以上のものを得ようとする際は、前述した耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に放出させて、ポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させる（以下、一段発泡という場合がある）ことで20倍以上としても良いが、一段発泡で20倍未満の発泡粒子を製造し、その後一段発泡にて得られた発泡粒子を耐圧容器内にて空気などの無機ガスにて加圧し、内圧を付与したのち、蒸気やヒーターで加熱することで再度発泡させる（以下、二段発泡という場合がある）ことにより20倍以上に高倍化してもよい。一段発泡して得られた発泡粒子を、二段発泡してより高い発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることはより好ましい方法である。

【0093】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、図1に示すように示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線において、2つの融解ピークを有するものが好ましい。2つの融解ピークを有する発泡粒子の場合、型内発泡成形性が良く、機械的強度や耐熱性の良好な型内発泡成形体を得られる傾向がある。

【0094】

ここで、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線とは、発泡粒子1～10mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で40℃から220℃まで昇温したときに得られるDSC曲線のことである。

【0095】

前記のごとく2つの融解ピークを有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、発泡時の耐圧容器内の温度を適切な値に設定することにより容易に得られる。すなわち本発明の場合、前記耐圧容器内の温度を、通常、基材となるポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上、好ましくは融点以上、より好ましくは融点+5℃以上であって、融解終了温度未満、好ましくは融解終了温度-2℃以下の温度にすることにより、2つの融解ピークを有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子が得られる傾向にある。

【0096】

なお、前記融解終了温度とは、示差走査熱量計によってポリオレフィン系樹脂粒子1～10mgを40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後40℃まで10℃/分の速度で冷却し、再度220℃まで10℃/分の速度で昇温した時に得られるDSC

10

20

30

40

50

曲線の融解ピークのすそが高温側でベースラインの位置に戻ったときの温度である。

【0097】

また、2つの融解ピークのうち高温側の融解ピーク熱量（以下、 Q_h と表記する場合がある）は、 5 J/g 以上 40 J/g 以下が好ましく、より好ましくは、 7 J/g 以上 30 J/g 以下である。 5 J/g 未満ではポリオレフィン系樹脂発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあり、 40 J/g を超えると型内発泡成形体を得る際の融着性が低下する傾向にある。

【0098】

なお、高温側の融解ピーク熱量 Q_h は図1に示すように、DSC曲線の2つの融解ピーク間で最も吸熱量が小さくなる点をAとし、点AからDSC曲線に対しそれぞれ接線を引き、該接線とDSC曲線に囲まれた部分（図1の斜線部分）について、高温側を高温側の融解ピーク熱量 Q_h 、低温側を低温側の融解ピーク熱量 Q_l とする。

10

【0099】

本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、前述のようにして得たポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱する成形方法により得られる。具体的には、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない金型内に充填し、水蒸気などで加熱し、発泡粒子を互いに加熱融着させて型通りに成形する方法が挙げられる。なお、融着性や機械的強度、表面外観性などの良好な型内発泡成形体を得るためには、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を空気、窒素、二酸化炭素などの無機ガスの加圧下に保持して発泡粒子内に内圧を付与し、その後金型内に充填して成形する方法を採用することが好ましい。

20

【実施例】

【0100】

以下、実施例および比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0101】

なお、実施例および比較例における評価は、次の方法により行なった。

【0102】

（無機系分散剤のBET比表面積）

BET比表面積の測定には、Quantachrome INSTRUMENTS製NOVA 1000比表面積分析装置を用いた。なお、無機系分散剤試料はあらかじめ真空加温脱気した後分析装置にセットした。吸着ガスとしては窒素ガスを使用した。

30

【0103】

（無機系分散剤の平均粒子径（L））

株式会社島津製作所製SALD-2100粒度分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めたメジアン径を平均粒子径（L）とした。

【0104】

（無機系分散剤の粒子密度（H））

株式会社セイシン企業製オート・トゥルーデンサーMAT-7000連続自動粉粒体粒子密度測定器を用いて測定した。なお、置換液体としてはブタノールを用いた。

【0105】

（硬度）

誘導結合プラズマ質量分析法により水性媒体中のカルシウム、マグネシウム濃度を測定し、炭酸カルシウム量に換算して求めた。

40

【0106】

（泡立ち）

発泡に際し、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に放出した直後の分散液を目視評価した。

。

○：分散液に泡立ちがあるが、多量の泡立ちではなく、放置により消泡しやすく、排水処理が容易である。

△：分散液にやや多量の泡立ちがあるが、放置により消泡しやすく、排水処理が容易であ

50

る。

×：分散液の泡立ちが激しく、放置してもなかなか消泡せず、排水処理が容易でない。

【0107】

（分散安定性）

分散安定性について、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子と発泡後の耐圧容器内を観察し、次のように評価した。

○：発泡した発泡粒子にスティックはなく、偏平化もない。耐圧容器中に残存樹脂がほとんど見られない。

△：発泡した発泡粒子どうしがくっついたスティックが見られ、偏平した発泡粒子が有る。また、耐圧容器中に残存樹脂が有る。

×：発泡までに耐圧容器中で樹脂粒子が塊化し、発泡粒子が得られない。

【0108】

（発泡倍率）

発泡粒子3～10g程度を採り、60℃で6時間乾燥したのち重量aを測定後、水を入れたメスシリンダーに投入し、発泡粒子が通過しない金属メッシュで押し込み水没させ、水面上昇から体積bを測定し、発泡粒子の密度 $c = a / b$ を求め、ポリオレフィン系樹脂粒子の原料組成物の密度 $r (= 0.9 \text{ g} / \text{cm}^3)$ との比から発泡倍率 $K = r / c$ を求めた。

【0109】

（平均気泡径）

発泡粒子から任意に10個を取り出し、セル膜が破壊されないように充分注意して切断したそれぞれのサンプルの切断面について、マイクロスコープで観察し、表層部を除く部分に長さ1mmに相当する線分を引き、該線分が通る気泡数を測定し、以後はASTM D 3576に準拠して平均気泡径を測定した。

【0110】

（成形体融着率）

型内発泡成形体の表面にナイフで約5mmの深さのクラックを入れたのち、このクラックに沿って該型内発泡成形体を割り、破断面を観察し、観察した全粒子数に対する破壊粒子数の割合を求め、成形体融着率とした。

【0111】

次に実施例と比較例を具体的に示す。

【0112】

（実施例1～5、比較例1および2）

ポリプロピレン系樹脂組成物A（プロピレン／エチレンランダム共重合体中のエチレン含有率3.0重量％、メルトインデックス＝6g／10分、融点144℃）100重量部に対し、ポリエチレングリコール（平均分子量300、ライオン製）を0.2重量部ブレンドし、次に発泡核剤としてタルク（林化成製、タルカンパウダーPK-S）0.05重量部を加え更にブレンドした。これを50mmφ単軸押出機に供給し、ダイス先端温度200℃で溶融混練したのち、直径1.8mmの円筒ダイより押出し、水冷後、カッターで切断し、円柱状のポリプロピレン系樹脂粒子（1.2mg／粒）を得た。

【0113】

得られたポリプロピレン系樹脂粒子100重量部を、純水（硬度<0.1mg／L）200重量部、表1記載の無機系分散剤0.5重量部および界面活性剤としてアルカンスルホン酸ナトリウム0.03重量部とともに10L耐圧容器に投入したのち、脱気し、攪拌しながら二酸化炭素5重量部を耐圧容器内に入れ、150℃に加熱した。このときの耐圧容器内圧力は2.3MPa（G）であった。更に二酸化炭素を追加し耐圧容器内温度を2.6MPa（G）とし15分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開いて、分散液を直径4mmのオリフィスを通じて大気圧下に放出してポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。この際、放出中は容器内の圧力が低下しないように、二酸化炭素で圧力を保持した。

10

20

30

40

50

【0114】

ここで得た発泡粒子を酸洗浄し、60℃にて6時間乾燥させたのち耐圧容器内にて空気で加圧し、約0.2MPaの空気内圧とした後、390mm×290mm×50mmの金型に充填し、0.30MPa（G）の飽和水蒸気により型内発泡成形を行い、型内発泡成形体を得た。ポリプロピレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体について評価した結果を表1に示す。なお、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、いずれの場合も示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線において、2つの融解ピークを有しており、2つの融解ピークのうち高温側の吸熱ピーク熱量Qhは、9～13J/gの範囲であった。

【0115】

【表1】

			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
無機系分散剤	種類		第三リン酸カルシウム	硫酸バリウム ^a	硫酸バリウム ^b	カオリン	硫酸バリウム ^c	ハイドロキシアパタイト
	BET比表面積(m ² /g)		60	20	5	7	74	90
	平均粒子径L(μm)		4.9	0.06	0.7	0.4	0.01	12
	粒子密度H(g/cm ³)		3.2	4.1	4.4	2.3	3.9	3.2
	式(1)の充足*		○	○	○	○	○	×
評価	発泡倍率	倍	12	12	13	12	12	12
	平均気泡径	μm	270	270	270	260	270	270
	分散安定性		○	○	○	○	○	△
	泡立ち		△	○	○	○	×	×
	成形体融着率		90	90	90	90	80	70

* 式(1): 粒子密度H<5.5-0.2857×平均粒子径L
式(1)を充足する場合○、充足しない場合×

【0116】

（実施例5、比較例3）

直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂組成物B（メルトインデックス2g/10分、融点124℃、密度0.93g/cm³）100重量部に対し、ポリエチレングリコール（平均分子量300、ライオン製）を0.5重量部プリブレンドし、次に発泡核剤としてタルク（林化成製、タルカンパウダーPK-S）0.1重量部を加え更にブレンドした。これを45mmφ二軸押出機に供給し、ダイス先端温度200℃で溶融混練したのち、直径1.8mmの円筒ダイより押出し、水冷後、カッターで切断し、円柱状の直鎖状低密度ポリエチレン樹脂粒子（1.8mg/粒）を得た。

【0117】

得られた直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部を、純水（硬度<0.1mg/L）200重量部、表2記載の無機系分散剤1重量部および界面活性剤としてアルカンスルホン酸ナトリウム0.05重量部とともに10L耐圧容器に投入したのち、脱気し、攪拌しながら二酸化炭素9.5重量部を耐圧容器内に入れ、123℃に加熱した。このときの耐圧容器内圧力は3.8MPa（G）であった。更に二酸化炭素を追加し耐圧容器内温度を4.5MPa（G）とし15分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開いて、分散液を直径4mmのオリフィスを通じて大気圧下に放出して直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得た。この際、放出中は容器内の圧力が低下しないように、窒素ガスで圧力を保持した。また、放出の際、オリフィス通過直後に水蒸気吹き込み口を設け、水蒸気が、放出される水分散物に接触するようにした。この時の水蒸気吹き込み温度は

約 98℃であった。

【0118】

ここで得た発泡粒子を酸洗浄し、60℃にて12時間乾燥させた後、390mm×290mm×50mmの金型に充填し、0.10MPa（G）の飽和水蒸気により型内発泡成形を行い、型内発泡成形体を得た。直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体について評価した結果を表2に示す。なお、得られた直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子は、いずれの場合も示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線において、2つの融解ピークを有しており、2つの融解ピークのうち高温側の吸熱ピーク熱量Qhは、21J/gであった。

【0119】

【表2】

			実施例	比較例
			5	3
無機系分散剤	種類		硫酸バリウム ^a	ハイドロキシアパタイト
	BET比表面積(m ² /g)		20	90
	平均粒子径L(μm)		0.06	12
	粒子密度H(g/cm ³)		4.1	3.2
	式(1)の充足*		○	×
評価	発泡倍率	倍	10	10
	平均気泡径	μm	170	170
	分散安定性		○	△
	泡立ち		○	×
	成形体融着率		90	70

* 式(1): 粒子密度H<5.5-0.2857×平均粒子径L
式(1)を充足する場合○、充足しない場合×

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子1～10mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で40℃から220℃まで昇温したときに得られるDSC曲線の一例である。DSC曲線の2つの融解ピーク間で最も吸熱量が小さくなる点をAとし、点AからDSC曲線に対しそれぞれ接線を引き、該接線とDSC曲線に囲まれた部分のうち、高温側が高温側の融解ピーク熱量Qh、低温側が低温側の融解ピーク熱量Qlである。

【図 1】

