(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2005-105210
(P2005-105210A)
(43)公開日　平成17年4月21日(2005.4.21)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| C08J 9/12 | C08J 9/12 | CES | 4F074 |
| B29C 47/88 | B29C 47/88 | Z | 4F100 |
| B32B 5/18 | B32B 5/18 | | 4F207 |
| B32B 27/32 | B32B 27/32 | E | |
| // B29K 23:00 | B29K 23:00 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-343483 (P2003-343483)
(22)出願日　平成15年10月1日 (2003.10.1)

(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　伏見達郎
大阪府摂津市鳥飼西５－１－１

Ｆターム(参考)　4F074 AA24 BA37 BA38 CA22 DA02 DA03 DA12 DA32 DA34
4F100 AK07A AK07B AK07C BA01 BA02 BA03 BA10B BA10C BA16 CA01 DA01 DJ01A EH17A GB07 GB16 GB23 GB32 JA13A JA20A JB07 JJ03 JK01 JL01 JL03 YY00A
4F207 AA11 AB02 AG01 AG08 AG20 AR06 KA01 KA11 KK12 KK56 KK63

(54)【発明の名称】ポリプロピレン系樹脂発泡シートとその製造方法、および発泡成形体。

(57)【要約】
【課題】　熱成形性等の２次加工に優れた耐熱性・軽量性・耐油性・剛性等に優れたポリプロピレン系樹脂発泡シート、該シートに非発泡層を形成して得られるポリプロピレン系樹脂積層発泡シート、およびそれらシートを熱成形して得られる容器側部等に極端な肉薄部が生じることなく、耐熱性・軽量性・耐油性・剛性に優れたポリプロピレン系樹脂発泡成形体を提供する。
【解決手段】　ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とする押出発泡シートであり、密度０．１～０．３ｇ／ｃｃ，厚み１～５ｍｍ，独気率６０％以上、真直度が０．３ｍｍ以下で有ることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡シート、少なくとも片面にポリプロピレン系樹脂からなる非発泡層を形成してなる発泡層表面の真直度が０．３ｍｍ以下のポリプロピレン系樹脂積層発泡シート、前記発泡シートの製造方法、および前記シートを熱成形したポリプロピレン系樹脂発泡成形体。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とする押出発泡シートであり、密度０．１～０．３ｇ／ｃｃ，厚み１～５ｍｍ，独気率６０％以上、真直度が０．３ｍｍ以下で有ることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡シート。
【請求項２】
請求項１記載のポリプロピレン系樹脂発泡シートの少なくとも片面にポリプロピレン系樹脂からなる非発泡層を形成してなるポリプロピレン系樹脂積層発泡シートであり、発泡層表面の真直度が０．３ｍｍ以下であるポリプロピレン系樹脂積層発泡シート。
【請求項３】
押出機内でポリプロピレン系樹脂と発泡剤を溶融混練後、押出機内において発泡温度に調節し、環状のスリットを有するサーキュラーダイスを用い、そのダイスのスリットから大気圧中に押し出して円筒状の発泡体を得、次いでその円筒状発泡体を引き取りながら、冷却筒による成形加工によって延伸・冷却後、切り開いて、シート状にする方法において、発泡体が冷却筒を通過する際に、円筒状発泡体の表面温度が基材樹脂の結晶化温度以上の箇所にて発泡体表面に向かって気体を吹き付けて、発泡体表面温度を基材樹脂の結晶化温度以下に急冷する事を特徴とする請求項１記載のＰＰ系樹脂発泡シートの製造方法。
【請求項４】
請求項１記載のポリプロピレン系樹脂発泡シートまたは請求項２記載のポリプロピレン系樹脂積層発泡シートを熱成形して得られるポリプロピレン系樹脂発泡成形体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は熱成形性等の２次加工に優れた耐熱性・軽量性・耐油性・剛性等に優れたポリプロピレン系樹脂発泡シートおよびポリプロピレン系樹脂発泡積層シートに関する。該シートを熱成形する事により、食品容器・緩衝材等の包材，建築資材，自動車部材等に好適に用いられる。
【背景技術】
【０００２】
熱可塑性樹脂からなる発泡シートは一般に軽量で、断熱性や外部応力への緩衝性が良好であり、真空成形などの加熱２次成形により容易に成形体を得ることができるため、ポリスチレン系樹脂やポリエチレン系樹脂を中心に、緩衝材や食品容器、断熱材、自動車用部材などの用途で幅広く利用されている。しかしながら、食品容器などに広く用いられているポリスチレン系樹脂発泡シートは、基材のポリスチレン系樹脂の性質上、耐熱性や耐油性に劣る欠点を有している。
【０００３】
一方、ポリプロピレン系樹脂は耐熱性や耐油性に優れているため、次世代の発泡用樹脂として期待されている。線状のポリプロピレン系樹脂そのものでは押出発泡させて発泡体を得ることは極めて困難であるため、近年、ポリプロピレン系樹脂に分岐構造を導入するなどして、押出発泡させて発泡体を得ることのできる樹脂が開発されている。また、それに伴いポリプロピレン系樹脂を押出発泡させ、発泡シートを得る技術が開示されている。
【０００４】
熱可塑性樹脂からなる従来の押出発泡シートは、通常、樹脂を押出機で溶融させ、得られた溶融物と発泡剤とを高温高圧下で混練した後、混合物を環状のスリットをもつサーキュラーダイスを通じて低圧域に押し出し、円筒状冷却筒にて成形して、発泡シートを製造する方法で製造される。
【０００５】
ポリプロピレン系樹脂の押出発泡シートの製造において、サーキュラーダイスより大気中に押出し発泡させるため、大気圧中に押しだされた円筒状の樹脂はその発泡による体積膨張のため、環状のスリットの周長より、周長が長い円筒状発泡体となる。そのとき、押

しだされた円筒状の発泡体は、周方向に波打った状態にて押しだされる。このような発泡体の波打ちはコルゲートと呼ばれ、周期的な厚みムラとなって現れる。

【０００６】

このコルゲートに起因する厚みムラは、コルゲートの波打ちの谷と山において、外気温度による冷却の度合いが異なり、金型を出た後の発泡状態が異なるため、発泡が大きい部位の厚みが厚くなり、発泡が小さい部位の厚みが薄くなるために生じる。特に発泡体の発泡倍率が大きい場合には、そのコルゲートは大きくなる傾向にある。また、溶融粘度が小さい樹脂を使用した場合にもその傾向は大きくなる。溶融粘度が低い樹脂では、押出発泡後の冷却筒での延伸成形時に伸びにくいため、延伸によるコルゲートの引き延ばしが小さく、その結果厚みムラが大きくなると考えられる。

【０００７】

この様なコルゲートに起因する厚みムラは、発泡体の外観や物性（厚み・平滑性、表面性）を低下させるものであり、製品として許容できない場合がある。特に発泡シートを熱成形し、発泡成形容器を得る場合、発泡シートの厚みムラが発泡成形容器の厚みムラとなって現れ、許容できる成型容器が得られにくい。

【０００８】

発泡シートを熱成形する場合、加熱された発泡シートは成型金型により引き延ばされ成型される。当然、延伸を受けた箇所は厚みが薄くなる。その際、厚みが薄い場所が存在するとその成型時に受ける応力が薄い部分に集中し、延伸量が多くなる。その結果、成型延伸による厚みの薄肉化は他の部位に比べて大きくなる。

【０００９】

本発明者らは、良好な発泡成形体を得るために、発泡シートの厚みムラをなくすべく、発泡シートの偏肉率が小さくなるように製造した発泡シートを用いて発泡成形体の成型の検討を行った。偏肉率とは、発泡シートの巾方向における厚みの最大値と最小値の差を平均厚みにて徐した値である。しかし、発泡シートの平均厚みを厚くした場合、偏肉率が小さいにもかかわらず、得られる成形体に厚みムラが生じる場合があった。つまり、厚みの最大値と最小値の差と平均厚みの比を小さくしても、発泡シートの平均厚みが厚い場合においては、最大厚みと最小厚みの差が大きくなり、その結果、得られる成形体に厚みムラが生ずる事が判った。特に、最大厚みを示す部位と最小厚みを示す部位が近接している場合その様に成形体に厚みムラが生じる傾向が大きい事が判った。

【００１０】

この様に、発泡シートの厚みムラはその発泡シートの外観だけでなく、熱成形して得られる発泡成形体の外観や物性を低下させる場合がある。

【００１１】

発泡シートの厚みムラを規定した発明があるが（特許文献１）、該特許においては、平均最小厚み／平均最大厚みの値を規定することにより、厚みムラの少ないポリプロピレン系樹脂発泡シートを開示している。しかし、最大厚みを示す部位と最小厚みを示す部位が近接している場合、その様な発泡シートを成形するとその最小厚みを示す部位が極端に肉薄になり、許容できる容器が得られない場合がある。

【００１２】

一方、また、厚みの厚薄の１周期の厚みの最大値を最小値で除した値を規定し、厚みむらを少なくする方法（特許文献２）や共押出により厚みむらを小さくする方法（特許文献３）が開示されている。しかしそれらの方法においては、金型出口にサイジング部を設けたり、共押出を行うための設備を必要とする。そのような方法は、設備投資を必要とするばかりでなく、温度制御等、技術的に困難な部分が多く含むものである。

【特許文献１】特開平５－３３８０５５

【特許文献２】特許２００３－１６５８５８

【特許文献３】特開－２００２－４６１６４

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】
本発明者の目的はポリプロピレン系樹脂発泡シートのおいて、熱成形等の２次加工性に優れたポリプロピレン系樹脂発泡シートおよびその製造方法を提供することにある。更に詳しくは、この製造方法により得られる表面の平滑性が良好なポリプロピレン系樹脂発泡シート、該発泡シートに非発泡層を積層して得られる積層発泡シートおよびそれらのシートを成型して得られる耐熱性・剛性・軽量性・耐油性に優れた成形体を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、発泡シートを平滑にし、最大厚みと最小厚みの比ではなく、厚みの高低差を小さくすることにより、肉薄部が無い発泡シート成形体が得られることを見出した。また、厚みの高低差を小さくする方策として、筒状発泡体が冷却筒を通過する際に、その発泡体の表面温度を発泡体基材樹脂の結晶化温度以下に急冷することが効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１５】
すなわち本発明は、ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とする押出発泡シートであり、密度０．１～０．３ｇ／ｃｃ，厚み１～５ｍｍ，独気率６０％以上、真直度が０．３ｍｍ以下で有ることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡シート（請求項１）、請求項１記載のポリプロピレン系樹脂発泡シートの少なくとも片面にポリプロピレン系樹脂からなる非発泡層を形成してなるポリプロピレン系樹脂積層発泡シートであり、発泡層表面の真直度が０．３ｍｍ以下であるポリプロピレン系樹脂積層発泡シート（請求項２）、押出機内でポリプロピレン系樹脂と発泡剤を溶融混練後、押出機内において発泡温度に調節し、環状のスリットを有するサーキュラーダイスを用い、そのダイスのスリットから大気圧中に押し出して円筒状の発泡体を得、次いでその円筒状発泡体を引き取りながら、冷却筒による成形加工によって延伸・冷却後、切り開いて、シート状にする方法において、発泡体が冷却筒を通過する際に、円筒状発泡体の表面温度が基材樹脂の結晶化温度以上の箇所にて発泡体表面に向かって気体を吹き付けて、発泡体表面温度を基材樹脂の結晶化温度以下に急冷する事を特徴とする請求項１記載のＰＰ系樹脂発泡シートの製造方法（請求項３）、請求項１記載のポリプロピレン系樹脂発泡シートまたは請求項２記載のポリプロピレン系樹脂積層発泡シートを熱成形して得られるポリプロピレン系樹脂発泡成形体（請求項４）に関する。
【発明の効果】
【００１６】
本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートにおいては、その表面の平滑性を規定することにより、従来問題であった発泡シートの厚みむらに起因する成形体の極端な肉薄発生を防止する事ができる。その結果、耐熱性、剛性、軽量性、耐油性に優れたポリプロピレン系樹脂成形体が得られる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
本発明の発泡シート製造に用いられる基材樹脂のポリプロピレン系樹脂としては、線状のポリプロピレン系樹脂（以下、このポリプロピレン系樹脂のことを「原料ポリプロピレン系樹脂」ということもある）に電子線を照射して長鎖分岐を導入したものや原料ポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえられる改質ポリプロピレン樹脂が発泡性に優れるという点から好ましい。特に原料ポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえられる改質ポリプロピレン樹脂が製造が容易である点において好ましい。
【００１８】
前記原料ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体、またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体などの結晶性の重合体があげられ、剛性が高く、安価であるという点からは前記ポリプロ

ピレン単独重合体が好ましく、剛性および耐衝撃性がともに高いという点からは前記プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体であることが好ましい。前記原料ポリプロピレン系樹脂がプロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体である場合、ポリプロピレン系樹脂の特徴である高結晶性、高い剛性および良好な耐薬品性を保持する点から、含有されるプロピレン単量体成分が全体の７５重量％以上であることが好ましく、全体の９０重量％以上であることがさらに好ましい。

【００１９】

前記原料ポリプロピレン系樹脂において、プロピレンと共重合しうるほかの単量体としては、エチレン、α－オレフィン、環状オレフィン、ジエン系単量体およびビニル単量体よりなる単量体の群から選ばれた１種または２種以上の単量体があげられる。これらの単量体のうち、エチレンまたはブテン－１が安価である点等から好ましい。

【００２０】

前記原料ポリプロピレン系樹脂の分子量（重量平均分子量）は工業的に入手しやすいという点から、５万～２００万の範囲内にあることが好ましく、安価であるという点から、１０万～１００万の範囲内にあることがさらに好ましい。

【００２１】

前記原料ポリプロピレン系樹脂には、必要に応じて、他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。原料ポリプロピレン系樹脂に対する、これらの他の樹脂またはゴムの添加量は、この樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前述のように本発明の効果を損なわない範囲内にあればよいものであるが、通常、２５重量％程度以下であることが好ましい。

【００２２】

改質ポリプロピレン系樹脂は、ポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とこのイソプレン単量体に共重合可能な他のビニル単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練することにより製造されてもよい。

【００２３】

イソプレン単量体とこのイソプレン単量体に共重合可能な他のビニル単量体とを併用する場合、イソプレン単量体に共重合可能な他のビニル単量体の添加量が、イソプレン単量体１００重量部に対して、１００重量部以下であることが好ましく、平均して７５重量部以下であることがさらに好ましい。イソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体の添加量が前記の範囲を超えると、得られる改質ポリプロピレン系樹脂の粘度が著しく低下し、発泡性が低下する場合がある。

【００２４】

前記溶融混練されるイソプレン単量体の添加量は、原料ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．１～２０重量部であることが好ましく、０．３～１０重量部であることがさらに好ましい。前記イソプレン単量体の量が前記の範囲より少ない場合、改質ポリプロピレン系樹脂の発泡性が低下する場合があり、一方前記の範囲を超える場合は、ポリプロピレン系樹脂の特徴である耐熱性や剛性などを損なう場合がある。

【００２５】

前記ラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物またはアゾ化合物などがあげられる。前記ラジカル重合開始剤としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルなどの有機過酸化物の１種または２種以上があげられる。これらのうち、とくに水素引き抜き能が高いものが好ましい。

【００２６】

前記ラジカル重合開始剤の添加量は、改質ポリプロピレン系樹脂の発泡性が良好で、かつ経済的な観点から、原料ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．１～１０重量部の範囲内にあることが好ましく、０．２～５重量部の範囲内にあることが更に好ましい。

【００２７】
さらに、前記原料ポリプロピレン系樹脂には必要に応じて、酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤、または架橋剤、連鎖移動剤、造核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。
【００２８】
これらの原料ポリプロピレン系樹脂、イソプレン単量体、ラジカル重合開始剤およびそのほか添加される材料の混合や溶融混練の順序および方法はとくに制限されるものではなく、たとえば原料ポリプロピレン系樹脂、イソプレン単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を混合したのち溶融混練してもよいし、原料ポリプロピレン系樹脂、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を溶融混練した後にイソプレン単量体を溶融混練してもよいし、前記手法により改質ポリプロピレン系樹脂を得た後に、必要に応じて添加される添加剤や他の樹脂と溶融混練しても良いし、さらに原料ポリプロピレンの一部を改質してマスターバッチとした後に残余の原料ポリプロピレン系樹脂と溶融混練しても良い。
【００２９】
溶融混練時の加熱温度は、樹脂の種類などにより異なるが、通常、１３０～３００℃であることが、原料ポリプロピレン系樹脂が充分に溶融し、かつ熱分解せず、充分な発泡性をうることができるという点で好ましい。また溶融混練の時間（ラジカル重合開始剤およびイソプレン単量体を混合してからの時間）は、一般に３０秒間～６０分間である。
【００３０】
また、前記の溶融混練の装置としては、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、２軸押出機などの混練機、２軸表面更新機、２軸多円板装置などの横型攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機など高分子材料を適宜の温度に加熱しえ、適宜の剪断応力を与えながら混練しうる装置があげられる。これらのうち、とくに単軸または２軸押出機が生産性の点から好ましい。また、各々の材料を充分に均一に混合するために、前記溶融混練を複数回繰返してもよい。
前述のようにして、本発明における改質ポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。
【００３１】
本発明のポリプロピレン系樹脂はＭＦＲが０．１～４ｇ／１０ｍｉｎ、より好ましくは、０．３～２ｇ／１０ｍｉｎである。ＭＦＲが０．１より小さい場合には、押出加工性が低下し、４より大きい場合には、得られた発泡シートを加熱した場合、シートの垂れ下がりが大きく、成型時にシワが入る場合がある。
【００３２】
ポリプロピレン系樹脂のＭＦＲは東洋精機製メルトインデクサーを用い、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８に準じて測定できる。
【００３３】
また、本発明におけるポリプロピレン系樹脂からなる発泡シートは、押出機内でポリプロピレン系樹脂と発泡剤を溶融混練後、押出機内において発泡温度に調節し、環状のスリットを有するサーキュラーダイスを用い、そのダイスのスリットから大気圧中に押し出して円筒状の発泡体を得、次いでその円筒状発泡体を引き取りながら、冷却筒による成形加工によって、延伸・冷却後、切り開いて、シート状にする方法によって容易に製造される。また、改質ポリプロピレン系樹脂組成物の製造と連続して押出発泡を行っても良い。
前記発泡剤としては脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、無機ガス、水などが挙げられる。また、それらの１種または２種以上を組み合わせて用いても良い。
【００３４】
前記の発泡剤の添加量（混練量）は発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、

ポリプロピレン系樹脂組成物１００重量部に対して、０．５～１０重量部の範囲内にあることが好ましい。

【００３５】

また、発泡シートの気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、重炭酸ソーダークエン酸混合物またはタルクなどの造核剤を併用してもよい。必要に応じて用いられる該造核剤の添加量は、通常、ポリプロピレン系樹脂組成物１００重量部に対して、０．０１～３重量部であることが好ましい。

【００３６】

また、発泡シートの製造において、ポリプロピレンの発泡性を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を混合しても良い。

【００３７】

また、本発明の発泡シートの製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤、または架橋剤、連鎖移動剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を添加してもよい。

【００３８】

本発明におけるポリプロピレン系樹脂からなる発泡シートの平均厚みは、１～５ｍｍであり、より好ましくは１～３ｍｍである。１ｍｍより小さくなると断熱性、剛性、緩衝性に劣り、５ｍｍより大きくなると成形性に劣る。

【００３９】

本発明における発泡シートの厚みは以下の様にして測定できる。発泡シートの幅方向に５０ｍｍ間隔にて測定点を設ける。各測定点における発泡シートの厚みを厚みゲージ（例えばｔｅｃｌｏｃｋ社製厚みゲージ）によって測定する。各測定点の相加平均を算出し、発泡シートの平均厚みとする。

【００４０】

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートにおいては、独立気泡率は６０％以上、好ましくは７０％以上さらに８０％以上が好ましい。６０％より小さい場合には、加熱成形して得られる成形容器の剛性に劣る場合がある。

【００４１】

本発明における発泡シートの独立気泡率はＡＳＴＭ　Ｄ-２８５６に記載の方法に準じエアピクノメータにより測定できる。

【００４２】

本発明におけるポリプロピレン系樹脂発泡シートの密度は０．１～０．３ｇ／ｃｃ好ましくは０．１３～０．３ｇ／ｃｃが好ましい。０．１ｇ／ｃｃより小さい場合には、コルゲートが大きくなり、平滑なシートが得られにくい。０．３ｇ／ｃｃより大きい場合には断熱性に劣る。

【００４３】

本発明の発泡シートの密度はＪＩＳ－Ｋ６７６７に準じ測定できる。

【００４４】

本発明におけるポリプロピレン系樹脂発泡シートの厚み方向の気泡数は５個／厚み以上好ましくは７個／厚み以上が好ましい。５個／厚みより小さい場合には、断熱性に劣る場合がある。なお、厚み方向の気泡数は、発泡シート幅中央部をサンプリングし幅方向断面の電子顕微鏡写真を観察し、垂直線状にある気泡数を数えたものである。

【００４５】

本発明における発泡シートの厚み方向の気泡数は以下の様にして測定できる。発泡シートを幅方向に切断し、幅方向に５０ｍｍ間隔にて測定部を設ける。各測定部の断面における厚み方向の気泡数を測定する。測定後、各測定部における気泡数の相加平均を算出し気泡数とする。

【００４６】

本発明におけるポリプロピレン発泡シートの真直度は０．３ｍｍ以下、好ましくは０．２５ｍｍ以下で有ることが好ましい。真直度が０．３ｍｍ以上の場合は、熱成形後の成形体に肉薄部が生じ、製品として許容できない場合がある。

【００４７】

真直度は以下の様にして測定できる。まず発泡シートの巾方向に巾５０ｍｍにて帯状のシートを切り出し、次いで長さ１０５ｍｍにてサンプルを切断する。得られた各サンプルの冷却筒と接触しなかった面の巾方向の真直度を形状測定装置（東京精機社製のサーフコム／コンターレコード）を用いて測定する。その際の測定条件は、測定長１００ｍｍ，測定ピッチ０．０５ｍｍ，測定速度１．５ｍｍ／ｓｅｃで測定した。この測定器は表面の凹凸形状を連続的に測定し測定結果より、ＪＩＳＢ０６２１に準じて真直度を演算する装置である。本発明における真直度は、得られた各サンプルの測定値のうち真直度が一番大きい値をシートの真直度として採用した。

【００４８】

本発明における真直度が０．３ｍｍ以下の発泡シートの製造方法として以下の方法が挙げられる。押出機内でポリプロピレン系樹脂と発泡剤を溶融混練後、押出機内において発泡温度に調節し、環状のスリットを有するサーキュラーダイスを用い、そのダイスのスリットから大気圧中に押し出して円筒状の発泡体を得、次いでその円筒状発泡体を引き取りながら、冷却筒による成形加工によって延伸・冷却後、切り開いて、シート状にする方法において、発泡体が冷却筒を通過する際に、円筒状発泡体の表面温度が基材樹脂の結晶化温度以上の箇所にて発泡体表面に向かって気体を吹き付けて、発泡体表面温度を基材樹脂の結晶化温度以下に急冷する。

【００４９】

この様に発泡体の表面温度を基材樹脂の結晶化温度以下に急冷することによって、厚みが厚くなろうとする部位の発泡を停止させ、厚みの厚い部位と薄い部位の厚み差を小さくし、その結果シート表面の凹凸を小さくする方法である。

【００５０】

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートの製造方法における気体の吹きつけ位置は、冷却筒先端より５０～１５０ｍｍの円筒状発泡体の表面に気体をかける事が好ましい。冷却筒先端より５０ｍｍの箇所より、ダイスに近い場合、吹き付けた気体がサーキュラーダイスのスリット近傍つまりは、コルゲートが大きく発生している箇所にまわりこみその結果、気体によるコルゲートの山部分表面の冷却が進みに収縮によるシワが入る等の問題が生じる。また、１５０ｍｍより大きい場合には、発泡体の発泡の進行が十分に進んでおり、コルゲート起因の厚みむらを抑制しきれないため、目的の真直度が０．３ｍｍ以下の発泡シートを得ることが困難となる。

【００５１】

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートの製造方法は、円筒状発泡体の表面温度が基材樹脂の結晶化温度以上の箇所にて発泡体表面に向かって気体を吹き付けて、発泡体表面を基材樹脂の結晶化温度以下に急冷することを特徴とする。結晶化温度以下の場所ではすでに発泡体の厚みむらはすでに発生しており、結晶化温度以下の場所に気体を吹き付けても真直度０．３ｍｍ以下の発泡シートが得られない場合がある。また、基材樹脂の結晶化温度以下に冷却しない場合は、厚みむらを抑制しきれず、同様に真直度０．３ｍｍ以下の発泡シートが得られない場合がある。

【００５２】

本発明における結晶化温度とは、示差走査熱量計でポリプロピレン系樹脂を昇温速度１０℃／ｍｉｎで４０℃から２１０℃まで加熱した後１０℃／ｍｉｎで４０℃まで冷却させた時に示される結晶化に基づく発熱量と温度との関係においてピークの温度を結晶化温度とした。

【００５３】

発泡体表面に吹き付ける気体の温度、風量、風速は上記の様に結晶化温度以下に冷却する限りにおいては特に限定されないが、気体の温度は温度制御が容易である点より、２０

～４０℃が好ましい。また、吹き付ける気体は窒素・二酸化炭素等が挙げられるが入手が容易である点より、空気が好ましい。

【００５４】

発泡体への気体の吹きつけ方は、円筒状発泡体周囲に均等に当てることが好ましい。気体の吹きつけ方に不均一がある場合は、得られるシートに厚みムラ生じ、製品として許容できない場合がある。

【００５５】

図１に冷却筒部において空気を吹き付ける例を示す。図１に示すように環状のスリットを持つサーキュラーダイスａより、円筒状に押しだされた発泡体ｌは冷却筒ｅによって、延伸、冷却、成形される。その際、冷却筒ｅ先端からの距離５０～１５０ｍｍの位置ｏに冷却筒の周囲を囲む様に設置された外側空気吹きつけ装置ｂのスリットより空気送風配管ｃから送られた空気を円筒状発泡体ｌに吹き付ける。空気を吹き付ける位置のダイス側と反ダイス側に非接触式温度計ｎ（オプテックス社製ＴＨＥＲＭＯ－ＨＵＮＴＥＲ ＰＴ－３ＬＦ）を設置し、円筒状発泡体表面温度の測定を行う。そして、円筒状発泡体表面温度が基材樹脂の結晶化温度以下となるように、吹き付ける空気の温度、風量を調整する。その後円筒状発泡体ｌは発泡体切り開きカッターｆにより、切り開かれ、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートｍを得ることができる。

【００５６】

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡積層シートはポリプロピレン系樹脂発泡シートにポリプロピレン系樹脂非発泡層を積層されることを特徴とする。ポリプロピレン系樹脂非発泡層の基材樹脂として用いられるポリプロピレン系樹脂としては、前記のポリプロピレン系樹脂を用いることができる。その中で、従来から用いられている一般のポリプロピレン系樹脂がコスト・加工性の面において好ましい。このポリプロピレン系樹脂はプロピレンの単独重合体、プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体などの結晶性の重合体があげられる。また、それらは１種または２種以上組み合わせて使用することができ、非発泡層は２層以上であっても良い。本発明のポリプロピレン系樹脂非発泡層には必要に応じて、酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤、または架橋剤、連鎖移動剤、造核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を添加してもよい。

【００５７】

また、本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂非発泡層の製造方法は特に限定はないが、一般的に使用されているＣＰＰ（無延伸ポリプロピレンフィルム）やＯＰＰ（二軸延伸ポリプロピレンフィルム）を使用する事ができる。それらのポリプロピレン系樹脂フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲において２層または３層以上の積層フィルムであっても良い。

【００５８】

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡積層シートは印刷層を形成しても良い。印刷は樹脂、溶剤、顔料を混合したものを主成分とするインクによって印刷される。印刷インク用樹脂としては、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合物、ゴムの塩素化物、ＰＰの塩素化物、アクリル酸およびその誘導体の重合物、ダイマー酸とポリアミンとの縮合物、ポリエステルまたはポリエーテルとジイソシアネートの重合物、セルロースの硝酸エステル化合物等が挙げられる。また、それらの樹脂を１種または２種以上混合して用いてもよい。特にポリプロピレン系樹脂との接着性の点から塩素化ポリプロピレンが好ましい。また、印刷インクには必要に応じて、アンカーコート剤、帯電防止剤、安定剤、酸化防止剤、分散剤等を添加してもよい。但し、印刷層は本発明の目的を達成できるものであれば良く上記のものに限定されない。

【００５９】

印刷層はグラビア印刷等の公知の方法によって形成される。印刷の模様は特に限定はなく、その印刷層が内面（ポリプロピレン系樹脂層の発泡層側）に配置されることにより、

光沢を持つ、意匠性に優れる発泡積層シートおよび発泡積層体が得られる。
本発明のポリプロピレン系樹脂発泡積層シートの製造方法としては、押出ラミネーション法、熱ラミネーション法、共押出法、接着剤を介して非発泡層を積層する方法が挙げられる。その中でも、押出ラミネーション法、熱ラミネーションは積層が容易である点より好ましい。
【００６０】
本発明におけるポリプロピレン系樹脂発泡積層シートは、プラグ成形や真空成形、圧空成形など加熱成形性に優れることから、厚みムラの少ない、外観美麗な成形体を得ることができる。
【００６１】
加熱成形の例としては、プラグ成形、マッチド・モールド成形、ストレート成形、ドレープ成形、プラグアシスト成形、プラグアシスト・リバースドロー成形、エアスリップ成形、スナップバック成形、リバースドロー成形、フリードローイング成形、プラグ・アンド・リッジ成形、リッジ成形などの方法があげられる。
【実施例】
【００６２】
つぎに実施例および比較例に基づいて本発明に関する製造方法および発泡体について説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。
（成形性評価）
発泡シート用単発成形機（トーコー社製　ＶＡＳ－６６－４５Ｔ）を用い、成形金型には容器寸法２１０ｍｍ×１８０ｍｍ×Ｈ３０ｍｍの角型形状容器を用いた。成形は上金型を雌型、下金型を雄型に用いたマッチド・モールド成形（金型クリアランス１．５ｍｍ）を行った。成形体を１０個成形し、それらの成形体を以下の基準により評価した。
○：全ての成形体の容器側部に極端に厚みが薄い部位（肉薄部）が無い
△：１０個の内、１個～５個の成形体の容器側部に肉薄部が認められる
×：１０個の内、６～１０個の成形体の容器側部に肉薄部が認められる
（使用主副原料）
実施例および比較例には次の樹脂およびフィルムを使用した。
【００６３】
樹脂Ａ：プロピレン単独重合体（三井住友ポリオレフィン社製Ｊ１０３ＷＢ、ＭＦＲ３ｇ／１０分）１００重量部に対して、ラジカル発生剤としてｔ－ブチルパーオキシベンゾエート０．２９重量部を配合し、リボンブレンダーを用いて５分間混合攪拌した。この混合物を、（株）日本製鋼所製、２軸押出機（ＴＥＸ４４）（前記２軸押出機は、同方向２軸タイプであり、シリンダーの孔径が４４ｍｍφであり、最大スクリュー有効長（Ｌ／Ｄ）が３８であった。）のホッパーから５０ｋｇ／ｈの供給速度で供給し、途中に設けた導入部より、イソプレンモノマーを定量ポンプを用いて０．２５Ｋｇ／ｈの速度（プロピレン単独重合体１００重量部に対して０．５重量部となる割合）で供給し、ストランドを水冷、細断することにより得た改質ポリプロピレン系樹脂（ＭＦＲ０．５ｇ／１０分，結晶化温度１２７℃）。
樹脂Ｂ：プロピレン単独重合体（三井住友ポリオレフィン社製Ｊ１０３ＷＢ、ＭＦＲ３ｇ／１０ｍｉｎ）
造核剤Ｃ：永和工業社製セルボンＳＣ／Ｋ
フィルムＤ：東燃社製 無延伸ポリプロピレンフィルム ２５μｍ

（実施例１）
樹脂Ａ、造核剤Ｃを配合比１００：１．１の割合にてリボンブレンダーで撹拌混合した配合物を９０ｍｍφ単軸－１２５ｍｍφ単軸からなるタンデム型押出機に供給し、２２０℃に設定した第１段押出機（９０ｍｍφ）中にて溶融させたのち、発泡剤としてイソリッチブタン（三井化学（株）社製、イソブタン８５重量部、ノルマルブタン１５重量部）を前記樹脂組成物１００重量部に対し１．６重量部圧入混合し、１６０℃に設定した第２段

押出機（１２５ｍｍφ）中で冷却し、サーキュラーダイ（１２７ｍｍφ）より吐出量８０ｋｇ／ｈｒにて大気圧下に吐出し、径３３６ｍｍの冷却筒にて成形しながら４．４ｍ／分で引き取りつつ、カッターで切り開くことにより１０５０ｍｍ幅の発泡シートを得た。

【００６４】

その際、冷却筒先端から６０ｍｍの箇所に冷却筒の周方向に２ｍｍのスリットを持つ外側空気吹きつけ装置から、３３℃に温調した空気を５Ｎｍ$^3$／ｍｉｎの風量にて吹き付けた。その時の吹き付ける直前の発泡体表面温度と吹きつけ直後の発泡体表面温度を測定した。測定した発泡体表面温度・得られた発泡シートの物性および成形体評価を表１に示す。

（実施例２）

吹き付ける空気の風量を３Ｎｍ$^3$／ｍｉｎにする以外は実施例１と同様の方法にて発泡シートを得た。測定した発泡体表面温度・発泡シート物性および成形評価を表１に示す。

（実施例３）

外側空気吹きつけ装置の位置を冷却筒の先端から１２０ｍｍにする以外は実施例１と同様の方法にて発泡シートを得た。測定した発泡体表面温度・発泡シート物性および成形評価を表１に示す。

（実施例４）

実施例１で得られた発泡シートを繰り出し冷却ロールに導入し、樹脂ＢをＴダイから樹脂温度２５０℃でフィルム状に押し出して、冷却ロールと発泡シートの間に厚み４５μｍとなるように垂れ流した。同時にフィルムＤを樹脂Ｂと冷却ロールの間に導入し、圧着し、発泡シートと非発泡層とフィルムからなる発泡積層シートを得た。その際、非発泡層の形成が発泡シートの冷却筒と接触しなかった面となるようにした。

【００６５】

（比較例１）

ここから記載外側空気吹きつけ装置の位置を冷却筒の先端から２００ｍｍにする以外は実施例１と同様の方法にて発泡シートを得た。測定した発泡体表面温度・発泡シート物性および成形評価を表１に示す。

【００６６】

（比較例２）

ここから記載吹きつける空気の風量を１Ｎｍ$^3$／ｍｉｎにする以外は実施例１記載の方法にて発泡シートを得た。測定した発泡体表面温度・発泡シート物性および成形評価を表１に示す。

（比較例３）

比較例１記載の方法にて発泡シートを得た。次に、実施例４記載の方法にて、発泡積層シートを得た。測定した発泡体表面温度・発泡シート物性および成形評価を表１に示す。

【００６７】

【表１】

【表1】

| | | 外側空気吹きつけ装置条件 | | | | 発泡シート | | | | | | 非発泡層 | 成形体評価 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 外側空気吹きつけ装置前 | 外側空気吹きつけ装置前 | 吹きつけ空気風量 | 吹きつけ位置 | 密度 | 厚み | 独立気泡率 | セル数 | 真直度 | | | |
| | | ℃ | ℃ | $Nm^3/min$ | mm | g/cc | mm | % | 個/厚み | mm | | | |
| 実施例 | 1 | 144 | 110 | 5 | 60 | 0.157 | 1.7 | 74 | 8.2 | 0.21 | | 無し | ○ |
| | 2 | 144 | 123 | 3 | 60 | 0.160 | 1.7 | 76 | 8.3 | 0.27 | | 無し | ○ |
| | 3 | 138 | 107 | 5 | 120 | 0.161 | 1.7 | 72 | 8.2 | 0.22 | | 無し | ○ |
| | 4 | 144 | 110 | 5 | 60 | 0.157 | 1.7 | 74 | 8.2 | 0.19 | | 有り | ○ |
| 比較例 | 1 | 124 | 98 | 5 | 200 | 0.158 | 1.7 | 72 | 8.3 | 0.39 | | 無し | × |
| | 2 | 144 | 131 | 1 | 60 | 0.159 | 1.7 | 71 | 8.3 | 0.43 | | 無し | × |
| | 3 | 124 | 98 | 5 | 200 | 0.158 | 1.7 | 72 | 8.3 | 0.36 | | 有り | △ |

【図面の簡単な説明】

【００６８】

【図１】押出発泡シートの製造工程における冷却筒周辺の概略図

【符号の説明】

【００６９】

a　　サーキュラーダイス

b　　外側空気吹きつけ装置

e　冷却筒
k　発泡シート
l　筒状発泡体
n　非接触式温度計

【図１】

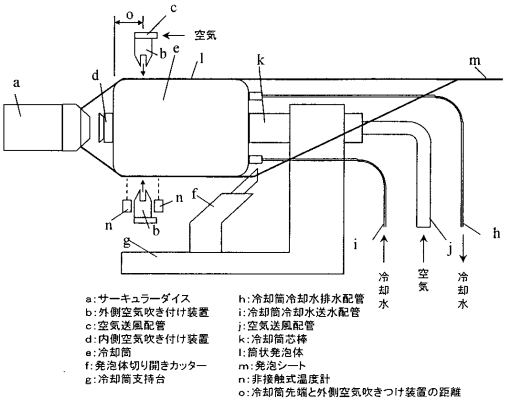


図1 押出発泡シート 冷却筒部 概略図

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.[7] | FI | テーマコード（参考） |
|---|---|---|
| Ｂ２９Ｋ 105:04 | Ｂ２９Ｋ 105:04 | |
| Ｃ０８Ｌ 23:10 | Ｃ０８Ｌ 23:10 | |