

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年2月14日(14.02.2013)



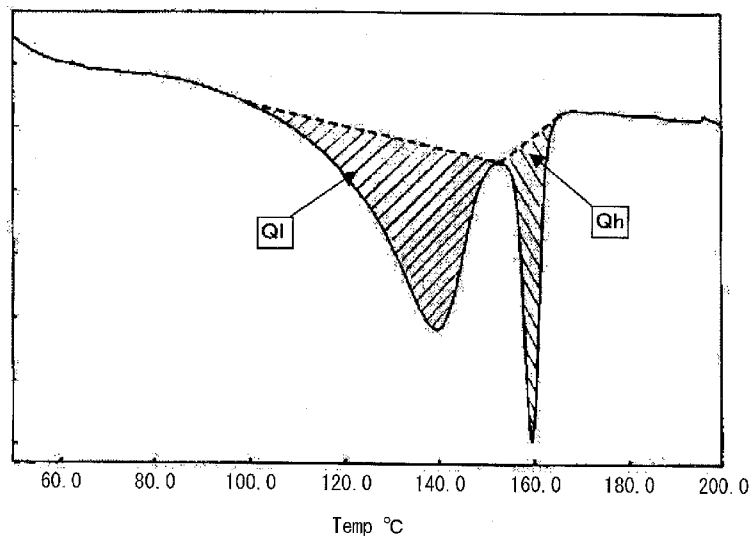
(10) 国際公開番号
WO 2013/022049 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/18 (2006.01) C08J 9/22 (2006.01) 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/070275 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2012年8月8日(08.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2011-173633 2011年8月9日(09.08.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福澤 淳 (FUKUZAWA, Jun).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK);
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

- (54) Title: POLYOLEFIN RESIN FOAM PARTICLES AND IN-MOLD FOAMING MOLDED BODY OF SAME
- (54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂発泡粒子およびその型内発泡成形体

[図1]



(57) Abstract: In order to obtain a flame-retardant polyolefin resin foam molded body that satisfies the combustibility of FMVSS and has excellent in-mold moldability and excellent surface appearance even if carbon black is added thereto, polyolefin resin particles which contain 0.03-5 parts by weight of a phosphorus flame retardant having a phosphorus content of 7% by weight or more, a melting point of 120°C or more and a 5 wt% decomposition temperature of 240-320°C and 0.5-20 parts by weight of carbon black per 100 parts by weight of a polyolefin resin are foamed.

(57) 要約: カーボンブラックを添加した場合においても、型内成形性、表面外観に優れ、FMVSS燃焼性を満足する難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡成形体を得るために、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、リン含有率が7重量%以上、融点が120°C以上、5重量%分解温度が240~320°Cであるリン系難燃剤を0.03~5重量部、およびカーボンブラックを0.5~20重量部含むポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させる。

WO 2013/022049 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリオレフィン系樹脂発泡粒子およびその型内発泡成形体

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性の向上したポリオレフィン系樹脂発泡粒子、及びポリオレフィン系樹脂発泡粒子を相互に融着してなる難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡粒子成形体に関するものである。

背景技術

[0002] ポリオレフィン系樹脂粒子を発泡せしめたポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形用の金型内に充填した後、これらを加熱融着させることによって得られる型内発泡成形体は、すでに包装材、緩衝材、断熱材、建築資材、自動車用部品等の広範な用途に供されている。

[0003] このような用途の中でも、建築資材や自動車部品等の分野においては、難燃性を有することが求められており、必要に応じて難燃剤や難燃助剤を樹脂中に含有させたポリプロピレン系樹脂発泡粒子や該ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を使用した型内発泡成形体が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] また、外観の点から、着色したポリオレフィン系樹脂発泡粒子や該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を使用した型内発泡成形体が要求される場合がある。特に自動車部品等の分野では、黒色化したポリオレフィン系樹脂発泡粒子や型内発泡成形体が要求されることから、黒色顔料としては、一般的に着色力、耐熱性などの観点から、カーボンブラックが型内発泡成形体には用いられている。

[0005] 一方、近年これらの材料は軽量化が進められ、発泡成形体の発泡倍率が高いものが求められることが増えてきている。

[0006] 自動車内装部材などは燃焼性の規格に適合しなければならないことが多く、難燃もしくは燃焼速度の遅い材料が求められている。しかしながら、カー

ボンブラックを使用した型内発泡成形体や発泡倍率の高い型内発泡成形体は燃えやすい傾向であり、黒色の高発泡倍率の型内発泡成形体は、燃焼性規格への適合が難しい傾向が多い。

[0007] 本来、易燃性であるポリオレフィン系樹脂の難燃化の方法としては、種々検討されており、難燃剤を添加する方法が一般的である。ポリオレフィン系樹脂に添加される難燃剤としては、ハロゲン含有化合物、水和金属酸化物、リン酸エステル類、含窒素化合物などさまざまな難燃剤が使用されており、そのような難燃剤がポリオレフィン系樹脂発泡体に用いられている例としては、代表的には特許文献1～3が挙げられる。近年では、ハロゲン含有化合物は燃焼の際に人体に有害なガスが発生する可能性があるといった環境問題等により、ノンハロゲンの難燃剤が好まれるのに加えて、これらのノンハロゲン難燃剤は樹脂に対して多量に用いられることが多いため、機械的物性の低下、成形性の悪化を引き起こす可能性がある。

[0008] また、近年、ノンハロゲン難燃剤として立体障害性アミンエーテル系難燃剤をポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体に用いることが提案されている（特許文献4～5参照）。しかし、カーボンブラックを含有するポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体において立体障害性アミンエーテル系難燃剤を使用した場合、難燃性が十分でない場合がある。このような有機化合物分子型の難燃剤は非常に高価であり、耐熱性が低い場合もあり、加工条件に制限が加えられる可能性もある。

[0009] また、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を用いて、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体を成形する工程において、予めポリオレフィン系樹脂発泡粒子を耐圧容器内で空気加圧し、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子中に空気を含浸させることにより発泡能を付与した後、型内発泡成形機に充填し、加熱水蒸気を用いて加熱することにより、成形することも多い。

しかしながら、実生産においては、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の空気含浸による内圧が変動したり、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を耐圧容器から払い出して型内成形機に充填する迄に内圧低下が生じたり、更に、ポリオレ

フィン系樹脂発泡粒子間の内圧にばらつきが生じることがある。この際、併用される難燃剤の種類によっては、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の内圧低下が激しく、得られた成形体の表面性において、しわが発生したり、発泡粒子どうしの粒間が生じたりし易いことが判っており、発泡粒子の内圧が変動しても良好な成形体を得られることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平7-309967号（1995年1月28日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平10-147661号（1998年6月2日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開平7-258447号（1995年10月9日公開）」

特許文献4：国際公開特許公報「国際公開2003/048239号（2003年6月12日公開）」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開2004-263033号（2004年9月24日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 型内発泡成形体に要求される難燃レベルは用途によって異なるが、本発明の目的は、自動車用部材などに好まれる黒色を有しつつ、型内成形性、表面外観などを損ねることなく、従来の型内発泡成形体と比べ、燃えにくいポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体を製造しうる難燃性ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を、安価な難燃剤配合により提供することにある。

特に、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子や型内発泡成形体の黒色化の為にカーボンブラックを用いる場合、粒径が微細なカーボンブラックを用いることにより、黒色の発色を良くできることが知られているが、反面、難燃性能は低

下する傾向にあり、高価な難燃剤を多量に使用する必要があった。更に、難燃剤の種類によっては、表面性の良好な成形体が得られる発泡粒子の内圧の範囲が狭くなり、成形ロスが発生しやすくなり生産性を低下させてしまう課題があった。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意研究した結果、ポリオレフィン系樹脂に対して特定のリン系物質を含有させてなるポリオレフィン系樹脂発泡粒子を用いることにより、従来よりも燃えにくい、特定量のカーボンブラックを含有する難燃性ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体が安価な配合で得られること、更に、型内成形時の成形条件が広く、生産時のロスが少なくできることを見出した。

[0013] すなわち、
本発明の第1は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤を0.03～5重量部、およびカーボンブラックを0.5～20重量部含むポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子に関する。

[0014] 本発明の第2は、ポリオレフィン系樹脂粒子を、密閉容器内にて分散媒に分散させ、発泡剤の存在下で、該ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで加熱した後、分散媒と共に、上記密閉容器内より低圧の雰囲気下に放出して発泡させる、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法であって、上記ポリオレフィン系樹脂粒子が、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤を0.03～5重量部、およびカーボンブラックを0.5～20重量部含むことを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。

発明の効果

[0015] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子からなる型内発泡成形体は、FMVSS302燃焼試験法において、立体障害性アミンエーテル系難燃剤の不

使用、もしくは少量の使用においても難燃性が良好であり、型内成形に使用される発泡粒子での付与内圧が変動しても、成形体の外観も色むらやシワの発生が見られない。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を示差走査熱量計（DSC）にて、40℃～220℃まで10℃/分の速度で昇温したときに得られるDSC曲線の一例である。低温側の融解ピークと、低温側ピークと高温側ピークとの間の極大点からの融解開始ベースラインへの接線とで囲まれる熱量である低温側の融解ピーク熱量が Q_l 、DSC曲線の高温側の融解ピークと、低温側ピークと高温側ピークとの間の極大点からの融解終了ベースラインへの接線とで囲まれる熱量である高温側融解ピーク熱量が Q_h である。

[図2]本発明の実施例で使用した、リブを有する箱型形状成形体用金型の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0017] 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100重量部に対して、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤を0.03～5重量部、およびカーボンブラックを0.5～20重量部含むポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させて得られることにより、FMVSS302燃焼試験法において良好な難燃性を示し、外観性も優れる型内発泡成形体を得ることができる。

[0018] 本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂は、オレフィン系単量体75重量%以上100重量%以下を含んでなる重合体であり、好ましくはオレフィン系単量体80重量%以上100重量%以下を含んでなる重合体である。本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂は、オレフィン系単量体と共重合性を有するその他の単量体を25重量%以下、好ましくは20重量%以下を含んでもよい。

[0019] オレフィン系単量体の具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、

イソブテン、ペンテンー1、3-メチルブテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテンー1、3,4-ジメチルブテンー1、ヘプテンー1、3-メチルヘキセンー1、オクテンー1、デセンー1などの炭素数2~12の α -オレフィン等があげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 前記オレフィン系単量体と共重合性を有するその他の単量体の具体例としては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,8,8a,6-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのジエンなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 前記オレフィン系樹脂の具体例としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンを主成分とするポリエチレン系樹脂；プロピレンを主成分とするポリプロピレン系樹脂、等が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、ポリオレフィン系樹脂として、発泡倍率が低倍率から高倍率までの発泡粒子を得やすく、型内成形体とした場合の強度も高い点から、ポリプロピレン系樹脂を使用することが好ましい。

[0022] ポリプロピレン系樹脂としては、単量体の主成分としてプロピレンを含んでいれば特に限定はなく、例えば、プロピレンホモポリマー、 α -オレフィン-プロピレンランダム共重合体、 α -オレフィン-プロピレンブロック共重合体などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでも、低い蒸気圧力で型内成形が可能である点から、特に α -オレフィンがエチレンである、エチレンを共重合単量体成分として含有するポリプロピレン系樹脂が好ましい。

[0023] ポリプロピレン系樹脂中、好ましいエチレン含量は1重量%以上10重量

%以下、さらには2重量%以上7重量%以下、さらには3.5重量%以上6重量%以下、特には3.5重量%以上5重量%以下である。

なお、ポリプロピレン系樹脂中の共重合単量体成分のエチレン含有量は ^{13}C -NMRを用いて測定することができる。

[0024] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂の融点は、 130°C 以上 165°C 以下であることが好ましく、 135°C 以上 155°C 以下がより好ましい。ポリプロピレン系樹脂の融点が 130°C 未満の場合、耐熱性、機械的強度が十分でない傾向がある。また、融点が 165°C を超える場合、ビーズ法による型内発泡成形時の融着を確保することが難しくなる傾向がある。ここで、ポリプロピレン系樹脂の融点は、示差走査熱量計を用いて、ポリプロピレン系樹脂 $1\sim 10\text{mg}$ を 40°C から 220°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、その後 40°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、再度 220°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した際に得られるDSC曲線における吸熱ピークのピーク温度をいう。

[0025] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート（以下、「MFR」と称す）は、 $0.5\text{g}/10\text{分}$ 以上 $30\text{g}/10\text{分}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{g}/10\text{分}$ 以上 $20\text{g}/10\text{分}$ 以下がより好ましい。ポリプロピレン系樹脂のMFRが $0.5\text{g}/10\text{分}$ 未満の場合、高発泡倍率のポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子が得られにくい場合があり、 $30\text{g}/10\text{分}$ を超える場合、ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の気泡が破泡し易く、ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にある。ここで、ポリプロピレン系樹脂のMFRはJIS K7210に準拠し、温度 230°C 、荷重 2.16kg で測定した値である。

[0026] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量（以下、「 M_w 」と表記する場合がある）と数平均分子量（以下、「 M_n 」と表記する場合がある）の比（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、3.0以上が好ましく、3.0以上6.0以下がより好ましい。

[0027] ここで、 M_n および M_w は、以下の条件において測定される。

測定機器 : Waters社製Alliance GPC 2000型 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

カラム : TSK gel GMH6-HT 2本、
TSK gel GMH6-HTL 2本 (それぞれ、内径7.5 mm×長さ300 mm、東ソー社製)

移動相 : α -ジクロロベンゼン (0.025% BHT含有)

カラム温度 : 140°C

流速 : 1.0 mL/min

試料濃度 : 0.15% (W/V) - α -ジクロロベンゼン

注入量 : 500 μ L

分子量較正 : ポリスチレン換算 (標準ポリスチレンによる較正)。

[0028] 本発明で用いられる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。

なお、 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。

[0029] 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。

[0030] 本発明で用いられるポリエチレン系樹脂の融点は、110°C以上140°C以下であることが好ましく、更には120°C以上130°C以下であることが、発泡性、成形性に優れ、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体とした際の機械的強度、耐熱性に優れた予備発泡粒子を得ることができるため、より好ましい。

[0031] 本発明で用いられるポリエチレン系樹脂のMFRは、0.5 g/10分以上30 g/10分以下であることが好ましく、1 g/10分以上5 g/10

分以下であることがより好ましく、1.5 g / 10分以上2.5 g / 10分以下であることが特に好ましい。

ポリエチレン系樹脂のMFRが0.5 g / 10分未満では、高発泡倍率の予備発泡粒子が得られにくくなると共に、気泡も不均一になる傾向がある。また、ポリエチレン系樹脂のMFRが30 g / 10分を超えた場合、発泡しやすいものの、気泡が破泡し易く、予備発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあると共に、気泡も不均一になる傾向がある。

ここで、ポリエチレン系樹脂のMFRは、JIS K7210に準拠し、温度190℃、荷重2.16 kgで測定した値である。

[0032] 本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂は、必要に応じて、複数種のポリオレフィン系樹脂を混合して用いてもよいし、ポリオレフィン系樹脂と混合して使用することができる他の熱可塑性樹脂、たとえばポリスチレン、アイオノマーなどをポリオレフィン系樹脂の性質が失われない範囲で組み合わせ使用してもよい。

[0033] 本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂は、チーグラ―触媒、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒等の触媒を用いて得ることができる。チーグラ―触媒を使用すると、Mw / Mnが大きい重合体を得られる傾向にある。

[0034] 本発明においては、これらの触媒を使用して得られた重合体を有機過酸化物で酸化分解することにより、分子量やMFR等の特性を調整することができる。

[0035] 本発明で用いられる有機過酸化物としては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等が挙げられる。

[0036] 有機過酸化物を使用する場合、有機過酸化物の使用量は、ポリオレフィン

系樹脂 100 重量部に対して、0.001 重量部以上 0.1 重量部以下であることが好ましい。ポリオレフィン系樹脂を酸化分解するには、例えば、有機過酸化物を添加したポリオレフィン系樹脂を押出機内で加熱溶融により行うことができる。

[0037] 本発明で使用するポリオレフィン系樹脂は無架橋の状態が好ましいが、有機過酸化物や放射線等で処理することにより架橋を行っても良い。

[0038] 本発明においては、ポリオレフィン系樹脂粒子中に、融点が 120℃以上、リン含有率が 7 重量%以上、5 重量%分解温度が 240～320℃であるリン系難燃剤を含有することにより、高い難燃性を示し、型内成形する際に発泡粒子同士の融着が良好で、かつ、表面外観に優れるポリオレフィン系樹脂発泡粒子および型内成形体を得ることができる。

[0039] 本発明で用いられるリン系難燃剤は、融点が 120℃以上であることが、得られる発泡体の熱安定性、押出運転性の面から好ましい。

リン系難燃剤の融点が 120℃未満であると、押出運転性が悪化する傾向にあり、得られる発泡体の熱安定性も悪化する傾向にある。

[0040] 本発明で用いられるリン系難燃剤は、1 分子あたりに占めるリンの含有率が 7 重量%以上であることが、得られる発泡体の熱安定性、難燃性の面から好ましい。

リン系難燃剤のリン含有率が 7 重量%未満であると、得られる発泡体の難燃性能が十分でなく、高度な難燃性能を確保するために、添加部数を増やすと、結果として得られる発泡体の熱安定性の低下を引き起こす傾向にある。

[0041] 本発明で用いられるリン系難燃剤は、5 重量%分解温度が 240℃～320℃であることが、ポリオレフィン系樹脂粒子を押出機により得る際に、粒子の形状、粒子の重量が一定で、得られる発泡粒子を型内成形した成形体の難燃性の面から好ましく、240～300℃であることがより好ましい。

リン系難燃剤の 5 重量%分解温度が 240℃未満であると、押出機内で分解しやすく、押出安定性が損なわれたり、成形体の難燃性が悪化したりする傾向にある。また、5 重量%分解温度が 320℃を超えると、難燃性向上効果

が小さくなる傾向がある。

ここで、5重量%分解開始温度は、TG-DTA分析装置〔例えば、(株)島津製作所製、DTG-60A〕を用いて、試料5mg、昇温速度10℃/min、空気雰囲気下にて測定した時の温度である。

[0042] 本発明における、融点が120℃以上、リン含有率が7重量%以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド、2-ジフェニルフォスフォフィニルヒドロキノン等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルホスフィンオキシドが難燃性能、価格、入手のし易さの点から好ましい。

[0043] 本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子中の、融点が120℃以上、リン含有率が7重量%以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤の含有量としては、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.03～5重量部であることが好ましく、0.03～2重量部であることがより好ましい。

リン系難燃剤の含有量が0.03重量部未満であると、難燃効果が十分でない場合があり、5重量部を超えると、得られる発泡体の熱安定性が悪化する傾向にある。

[0044] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子では、黒色の成形体を得るために、ポリオレフィン系樹脂粒子中に、カーボンブラックが含有されている。

[0045] 本発明で用いられるカーボンブラックの具体例としては、例えば、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスク、ガスファーネスブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等があげられる。これらは、単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

[0046] 本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子中の、カーボンブラックの含有量は、ポリプロピレン系樹脂粒子100重量部に対して、0.5重量部以上20重量部以下であることが好ましく、1重量部以上10重量部以下であることがより好ましい。

カーボンブラックの含有量が0.5重量部未満の場合には、十分に黒色化し

にくい傾向があり、20重量部を超える場合には、得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子のセル径が微細化傾向となって型内発泡成形性（特に表面外観）が悪化する傾向となるだけでなく、十分な難燃性が得られない傾向がある。

[0047] 本発明においては、カーボンブラックを含有する樹脂粒子を作製する際に、カーボンブラックは、カーボンブラックを分散してなるポリオレフィン系樹脂（以降、「カーボンブラックマスターバッチ」と称する。）として、ポリオレフィン系樹脂と共に溶融混練することが好ましい。

[0048] カーボンブラックマスターバッチに用いられるポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂があげられる。ポリプロピレン系樹脂としては、上述の樹脂をあげられるが、マスターバッチを容易に製造できるため、MFRが10g/10分以上であるポリプロピレン系樹脂を使用することが好ましい。

[0049] カーボンブラックマスターバッチにおけるカーボンブラック濃度としては、5重量%以上60重量%以下が好ましく、20重量%以上50重量%以下がより好ましい。

カーボンブラックマスターバッチには、安定剤や滑剤を添加してもよい。

[0050] カーボンブラックマスターバッチは、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて、ポリオレフィン系樹脂およびカーボンブラックを溶融混練して製造することができる。特に押出機を使用することが好ましい。

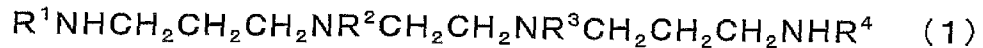
[0051] カーボンブラックマスターバッチにおけるカーボンブラックは、樹脂中にできるだけ分散している方が黒色度は向上するので、カーボンブラックを着色剤として使用する場合、凝集体やその集合体が小さくなるように調整するのが普通である。

[0052] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子中の、カーボンブラックの平均一次粒子径は、10nm以上200nm以下が好ましく、30nm以上100nm以下がより好ましい。

[0053] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子には、立体障害性アミンエーテル系難燃剤を含有させることにより、少ない難燃剤の添加量で目標とする難燃性を得ることができる。

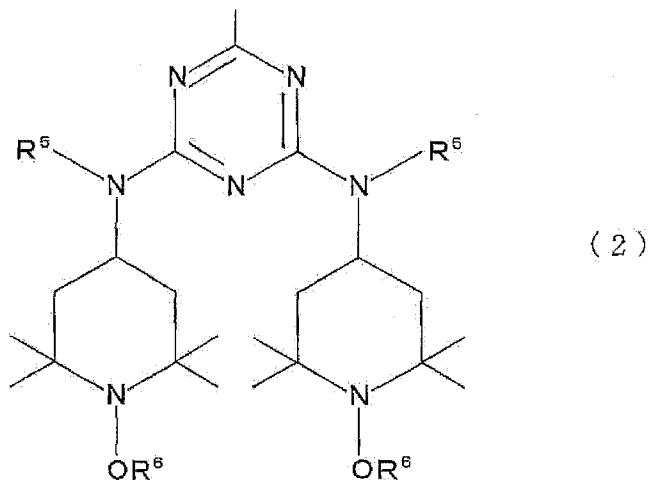
前記立体障害性アミンエーテル系難燃剤の好ましい例としては、例えば、一般式（１）：

[0054] [化1]



[0055] (式中、 R^1 および R^2 は、一般式（２）：

[0056] [化2]



[0057] (式中、 R^5 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、第2ブチル基、第3ブチル基、2-エチルブチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、1-メチルヘキシル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、1-メチルウンデシル基、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基などの1~12個の炭素原子を有するアルキル基、 R^6 はメチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基)で表わされる基、 R^3 および R^4 の一方は一般式（２）で表わされる基、 R^3 および R^4 の

他方は水素原子を表わす) で表わされる化合物があげられる。

立体障害性アミンエーテル系難燃剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0058] 前記一般式(2)で表わされる基の具体例としては、例えば、2,4-ビス[(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン、2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン、2,4-ビス[(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジンなどから導かれる基があげられる。

[0059] 前記一般式(1)で表わされる立体障害性アミンエーテル系難燃剤の具体例としては、例えば、N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノプロピルアミン; N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノジプロピルアミン; N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノプロピルアミン; N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルアミノ]-s-トリアジン-6-イル}-3,3'-エチレンジイミノプロピルアミン; N, N', N''-トリス{2,4-ビス[(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルア

ミノ] - s - トリアジン - 6 イル} - 3, 3' - エチレンジイミノプロピルアミンなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0060] 本発明における立体障害性アミンエーテル系難燃剤のポリオレフィン系樹脂に対する配合割合としては、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、立体障害性アミンエーテル系難燃剤は0.01重量部以上0.2重量部以下であることが好ましく、さらには0.02重量部以上0.1重量部以下であることがより好ましい。

立体障害性アミンエーテル系難燃剤の配合割合が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性が得られにくい傾向があり、0.2重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる傾向がある。

[0061] 本発明では、ポリオレフィン系樹脂粒子に、さらに、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、フェノール系抗酸化剤、ホスファイト系加工安定剤、硫黄系熱安定剤などを、含んでも良い。

[0062] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、一般的に樹脂に用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - アミルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t - オクチルフェニル) - ベンゾトリアゾール等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾールであることが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0063] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上1.0重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上0.5重量部以下であることがより好ましい。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の使用量が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性改善効果が得られにくい場合があり、1.0重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる場合がある。
- [0064] ヒンダードアミン系光安定剤は、一般的に樹脂に用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セパケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セパケート、ポリ[[6-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。これらの中でも、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セパケートが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる用いてもよい。
- [0065] 前記ヒンダードアミン系光安定剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上1.0重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上0.5重量部以下であることがより好ましい。ヒンダードアミン系光安定剤の使用量が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性改善効果が得られにくい場合があり、1.0重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる場合がある。
- [0066] フェノール系抗酸化剤は、樹脂に用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキ

シー 5 -t-ブチルフェニル) ブタン等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレートが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 前記フェノール系抗酸化剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上1.0重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上0.5重量部以下であることがより好ましい。

フェノール系抗酸化剤の使用量が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性改善効果が得られにくい場合があり、1.0重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる場合がある。

[0068] ホスファイト系加工安定剤は、樹脂に用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(モノ, ジノニルフェニル)ホスファイト等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトが好ましい。

[0069] 前記ホスファイト系加工安定剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上1.0重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上0.5重量部以下であることがより好ましい。

ホスファイト系加工安定剤の使用量が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性改善効果が得られにくい場合があり、1.0重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる場合がある。

[0070] 硫黄系熱安定剤は、樹脂に用いることができるものであれば特に制限されないが、好ましい具体例としては、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジト

リデシルチオジプロピオネート等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、ジステアリルチオジプロピオネートが好ましい。

[0071] 前記硫黄系熱安定剤の使用量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.01重量部以上1.0重量部以下であることが好ましく、0.1重量部以上0.5重量部以下であることがより好ましい。

硫黄系熱安定剤の配合割合が0.01重量部未満の場合には、十分な難燃性改善効果が得られにくい場合があり、1.0重量部を超える場合には、コスト高になり、経済的に不利になる場合がある。

[0072] 本発明における「難燃性」とは、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を用いて得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体をFMVSS302に定める燃焼試験方法に基づいて判定する。後記する試験方法による評価において、遅燃性または自己消火性であることが好ましく、自己消火性であることがより好ましい。

[0073] 本発明に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、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤およびカーボンブラックマスターバッチ、さらには、立体障害性アミンエーテル系難燃剤等のその他の添加剤を、押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて溶融混練された後、円柱状、楕円状、球状、立方体状、直方体状等の形状を有するポリオレフィン系樹脂粒子として得られる。

なお、上記リン系難燃剤や立体障害性アミンエーテル系難燃剤も、ポリオレフィン系樹脂に分散されてなるマスターバッチとして、溶融混練しても良い。

[0074] 本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子は、適切な平均最大径の発泡粒子にするため、一粒の重量が0.1mg以上30mg以下であることが好ましく、0.3mg以上10mg以下であることがより好ましい。

なお、ポリオレフィン系樹脂粒子の一粒の重量は、ポリオレフィン系樹脂粒

子からランダムに選んだ100粒に関する平均樹脂粒子重量である。

[0075] 本発明では、ポリオレフィン系樹脂粒子に、さらに必要に応じて、タルク等のセル造核剤をはじめ、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、金属石鹼などの安定剤または架橋剤、連鎖移動剤、滑剤、可塑剤、充填剤、強化剤、他の難燃剤、界面活性剤型もしくは高分子型の帯電防止剤、導電性改良剤等を本発明の効果を損なわない範囲で、添加してもよい。

[0076] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、例えば、ポリオレフィン系樹脂粒子を、密閉容器内にて分散媒に分散させ、発泡剤の存在下で、該ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで加熱した後、分散媒と共に、上記密閉容器内より低圧の雰囲気下に放出して発泡させることにより、得ることができる。

密閉容器内の加熱温度は、ポリオレフィン系樹脂粒子の融点 -25°C 以上ポリオレフィン系樹脂粒子の融点 $+25^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、ポリオレフィン系樹脂粒子の融点 -15°C 以上ポリオレフィン系樹脂粒子の融点 $+15^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲の温度がより好ましい。当該温度に加熱し、加圧して、ポリオレフィン系樹脂粒子内に発泡剤を含浸させた後、密閉容器の一端を開放してポリオレフィン系樹脂粒子を密閉容器内よりも低圧の雰囲気中に放出することにより、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造することができる。

[0077] ポリオレフィン系樹脂粒子を分散させる密閉容器には特に制限はなく、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子製造時における容器内圧力、容器内温度に耐えられるものであればよいが、例えばオートクレーブ型の容器があげられる。

[0078] 前記分散媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン、水等が使用できるが、中でも水を使用することが好ましい。

[0079] 分散媒中、ポリオレフィン系樹脂粒子同士の合着を防止するために、分散剤を使用することが好ましい。分散剤として、例えば、第三リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、クレー等の無機系分散剤が挙げられる。さら

に必要な応じて、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、*n*-パラフィンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸鉄、硝酸鉄、塩化鉄等の分散助剤を併用することが好ましい。

これらの中でも、第三リン酸カルシウムと *n*-パラフィンスルホン酸ソーダの併用が更に好ましい。

[0080] 分散剤や分散助剤の使用量は、その種類や、用いるポリオレフィン系樹脂の種類と使用量によって異なるが、通常、分散媒 100 重量部に対して分散剤 0.2 重量部以上 3 重量部以下を配合することが好ましく、分散助剤 0.001 重量部以上 0.1 重量部以下を配合することが好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂粒子は、分散媒中での分散性を良好なものにするために、通常、分散媒 100 重量部に対して、20 重量部以上 100 重量部以下使用するのが好ましい。

[0081] 本発明においては、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を作製するに当たり、発泡剤に特に制限はなく、例えば、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン等の脂肪族炭化水素；空気、窒素、二酸化炭素等の無機ガス；水等および、これらの混合物を用いることができる。

[0082] 水を発泡剤として使用する場合、高い発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得るために、ポリオレフィン系樹脂粒子に親水性ポリマー、多価アルコール、トリアジン骨格を有する化合物のうち 1 種以上の化合物を添加することが好ましい。

ここで、親水性ポリマーとは、エチレン-アクリル酸-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体を金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂などのカルボキシル基含有ポリマー、ポリエチレングリコール等があげられる。

これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用しても良い。

[0083] 前記親水性ポリマーの使用量は、親水性ポリマーの種類にもより異なり、

特に限定されないが、通常ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、0.01重量部以上20重量部以下が好ましく、0.1重量部以上5重量部以下がより好ましい。

親水性ポリマーの使用量が0.01重量部未満では、高発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子が得られにくい傾向があり、20重量部を超えると、耐熱性、機械強度の低下が大きくなる場合がある。

[0084] 前記多価アルコールとは、エチレングリコール、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。

[0085] 前記トリアジン骨格を有する化合物とは、単位トリアジン骨格あたりの分子量が300以下のものが好ましい。

ここで、単位トリアジン骨格あたりの分子量とは、1分子中に含まれるトリアジン骨格数で分子量を除いた値である。

単位トリアジン骨格あたりの分子量が300を超えると、発泡倍率ばらつき、セル径ばらつきが目立つ場合がある。

[0086] 単位トリアジン骨格あたりの分子量が300以下の化合物としては、例えば、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（同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（同1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ヒドロキシ-6-アミン）、シアヌル酸（同1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオール）、トリス（メチル）シアヌレート、トリス（エチル）シアヌレート、トリス（ブチル）シアヌレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）シアヌレート、メラミン・イソシアヌル酸縮合物などがあげられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。

これらの内、高発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を発泡倍率ばらつき、セル径ばらつきが少なく得るためには、メラミン、イソシアヌル酸、メラミン・イソシアヌル酸縮合物を使用することが好ましい。

[0087] また、二酸化炭素を発泡剤として使用する場合、ポリオレフィン系樹脂に

、グリセリン、分子量300以下のポリエチレングリコールなどの低分子量親水性物質、ホウ酸亜鉛を添加すると高い発泡倍率で気泡径が均一のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることができる傾向がある。

[0088] 以上の製造方法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は、好ましくは5倍以上50倍以下であり、さらに好ましくは7倍以上45倍以下である。

[0089] また、一旦5倍以上35倍以下のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造し、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を密閉容器内に入れて窒素、空気などを含浸させる加圧処理によりポリオレフィン系樹脂発泡粒子内の圧力を常圧よりも高くした後、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子をスチーム等で加熱して更に発泡させる二段発泡法等の方法でより高発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ても良い。

[0090] ここで、発泡倍率とは、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の重量 w (g) およびエタノール水没体積 v (cm³) を求め、発泡前のポリオレフィン系樹脂粒子の密度 d (g/cm³) から次式により求めたものである。

[0091] 発泡倍率 = $d \times v / w$

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、示差走査熱量計法による測定において、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子5~6mgを10°C/minの昇温速度で40°Cから220°Cまで昇温する際に得られるDSC曲線において2つの融解ピークを有していることが好ましい。

また、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からDSC曲線に対しそれぞれ接線を引き、該接線とDSC曲線とに囲まれた部分の低温側を低温側の融解ピーク熱量 Q_l とし、高温側を高温側の融解ピーク熱量 Q_h としたときに、これらから算出した、高温側の融解ピークの比率 ($Q_h / (Q_l + Q_h) \times 100$ (以下、「DSC比」と略す)) が13%以上50%以下であることが好ましく、18%以上40%以下であることがより好ましい。

DSC比が当該範囲であると、表面美麗性の高いポリオレフィン系樹脂型内

発泡成形体を得ることができる。

[0092] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形に用いる場合には

、

イ) そのまま用いる方法、

ロ) 予め発泡粒子中に空気等の無機ガスを圧入し、発泡能を付与する方法、

ハ) 発泡粒子を圧縮状態で金型内に充填し成形する方法、等の従来既知の方法が適用しうる。

[0093] 本発明における、予め発泡粒子中に空気等の無機ガスを圧入し、発泡能を

付与する方法（以下、「内圧付与法」と略する場合がある。）においては、

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子に3.0 atm以下の内圧を付与することが

好ましく、1.3 atm以上3.0 atm以下の内圧を付与することが好ま

しく、1.5 atm以上2.5 atm以下の内圧を付与することがさらに好

ましい。

付与内圧が3.0 atmを超えると、圧力容器にて内圧付与に要する時間が

長くなることに加え、型内成形時に必要な冷却時間が長くなり、成形サイ

クルが長くなることで、生産性が低下する傾向がある。また、付与内圧が1.

3 atm未満の場合は、型内成形後の成形体の表面に粒子同士の隙間が発生

して、表面凹凸が発生したり、成形体が収縮し、表面にしわが発生したり、

リブを有する型内成形体では、発泡粒子の充填性が悪くなり、ボイドが発生

したりする傾向にある。

[0094] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子への内圧付与法としては、例えば、耐圧容

器にポリプロピレン系樹脂発泡粒子を充填し、無機ガスで加圧処理を行うこ

とができる。この際、必要に応じて、加熱を行っても良い。

ここで、前記耐圧容器としては、特に制限はなく、例えば、オートクレーブ

型の耐圧容器、等が挙げられる。

前記無機ガスとしては、例えば、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム等が挙げ

られるが、低コストである空気、窒素が好ましい。

[0095] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子からポリオレフィン系樹脂型内発

泡成形体を型内発泡成形する具体的方法としては、例えば、
予めポリオレフィン系樹脂発泡粒子を耐圧容器内で空気加圧し、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子中に空気を圧入することにより発泡能を付与し、これを2つの金型よりなる閉鎖しうるが密閉し得ない成形空間内に充填し、水蒸気などを加熱媒体として0.10～0.4MPa程度の加熱水蒸気圧で3～30秒程度の加熱時間で成形し、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子同士を融着させ、このあと金型を水冷により冷却した後、金型を開き、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体を得る方法、
などが挙げられる。

[0096] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を用いて得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の密度は、 10 kg/m^3 以上 300 kg/m^3 以下であることが好ましく、 15 kg/m^3 以上 250 kg/m^3 以下であることがより好ましく、 15 kg/m^3 以上 25 kg/m^3 以下であることがさらに好ましい。特にポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の密度が 15 kg/m^3 以上 25 kg/m^3 以下の場合、難燃性の向上が顕著である。

[0097] 本発明は、さらに以下のように構成することも可能である。

[0098] 好ましい態様としては、

(1) リン含有率が7重量%以上、融点が 120°C 以上、5重量%分解温度が $240\sim 320^\circ\text{C}$ であるリン系難燃剤が、トリフェニルホスフィンオキシドまたは2-ジフェニルホスフォニルヒドロキノンである、

(2) ポリオレフィン系樹脂発泡粒子中でのカーボンブラックの粒径が $20\sim 100\text{ nm}$ である、

(3) その他の難燃剤として立体障害性アミンエーテル系難燃剤を0.01～0.2重量部含む、

(4) ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンである、
前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子に関する。

[0099] 本発明の第3は、前記記載のカーボンブラック含有ポリオレフィン系樹脂発泡粒子からなる型内発泡成形体に関する。

実施例

[0100] 次に、本発明を実施例及び比較例に基づき説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0101] 実施例および比較例において、用いた樹脂および化合物は、以下のとおりである。

●ポリプロピレン系樹脂 [エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン含量2.1%、MFR=7.1g/10分、融点143℃]

●リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240~320℃であるリン系難燃剤：

トリフェニルホスフィンオキシド [ケイ・アイ化成(株)製、PP-560；融点=156℃、5%重量分解温度=254℃、リン含有率11.13%]

2-ジフェニルホスフォニルヒドロキノン [北興産業(株)製、PPQ；融点=214℃、5%重量分解温度=304℃、リン含有率9.98%]

●カーボンブラック：

カーボンブラックAおよびBは、ポリプロピレン系樹脂(MFR=15g/10分)中に、カーボンブラックA、Bをそれぞれ5重量%含有するカーボンブラックマスターバッチとして、使用した。なお、表1には、得られた発泡粒子中でのカーボンブラックの平均粒子径を併記した。

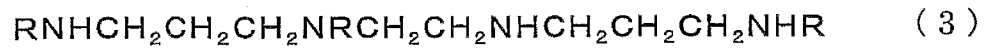
●立体障害性アミンエーテル系難燃剤：

チバスペシャルティケミカルズ社製、NOR116

なお、NOR116は、過酸化処理したN-ブチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジンアミンと2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジンとの反応生成物にシクロヘキサンを反応させ、その生成物とN,N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンとの反応生成物であり、化学式としては、下記の化学式(3)で表される物質を含む化合物である。

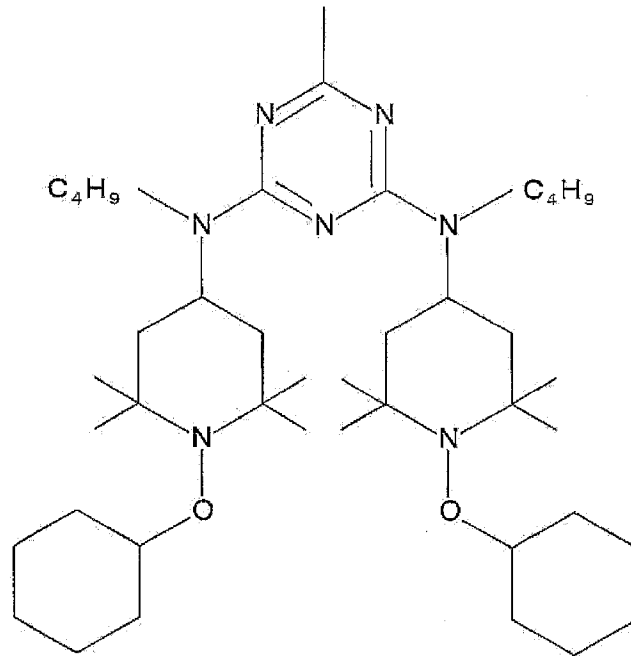
[0102]

[化3]



[0103] (式中、Rは、式：

[0104] [化4]



[0105] で表される基を示す)

●他のリン系難燃剤：

トリフェニルホスフェート [味の素ファインテクノ (株) 製、レオフォスTPP；融点=49℃、5%重量分解開始温度=224℃、リン含有率=9.49%]

ポリリン酸メラミン [(株) 三和ケミカル製、M-PPB；5%重量分解開始温度=350℃、リン含有率=15%]

●造核剤：

タルク [林化成 (株) 製、タルカンパウダーPK-S]

●親水性ポリマー：

ポリエチレングリコール [ライオン (株) 製、PEG # 300]

実施例および比較例における評価は、以下のように行った。

[0106] (カーボンブラックの粒径)

得られたポリオレフィン系樹脂発泡粒子のセル膜の断面を、透過型電子顕微鏡にて4万倍に拡大した写真を撮影した。得られた透過型電子顕微鏡写真において、任意に50個のカーボンブラック粒子についてのX方向とY方向の粒子径(フェレ径)をそれぞれ測定し、平均値を算出し、カーボンブラックの粒子径とした。

[0107] (難燃性)

得られた発泡体から、長さ350mm×幅100mm×厚さ12mmの難燃性試験サンプルに切り出し、サンプルの長さ方向の一端より38mmの位置にA標線、292mmの位置にB標線を設けた。

難燃性評価は、FMVSS 302に定める燃焼試験方法に従った。FMVSS 燃焼性試験器 [スガ試験機社製] を用いて、当該サンプルの長さ方向の該一端に、サンプル端が炎の中心となるようにして高さ38mmに調製したバーナーの炎を15秒間当て、そのときの燃焼の状況より下記の基準により、難燃性の評価を行った。

◎：炎がA標線に達する前、または、A標線通過後60秒以内あるいは50mm以内に消火するもの。「自己消火性」を有するという。

○：炎がA標線 [炎が当たるサンプル端より38mm] を超えて燃焼し、B標線 [炎が当たるサンプル端より292mm] に達するまで燃焼した場合と、

A標線を超えて燃焼し、A標線を通過後、60秒を超える、または50mmを超えて消火した場合の燃焼速度が100mm/分以下のもの。「遅燃性」という。

×：自己消火性、遅燃性どちらの判定ともならない。「易燃性」という。

[0108] (黒色度)

得られた型内発泡成形体表面を目視で観察し、以下の判断基準により評価

した。

◎：高い黒色度。

○：黒色。

△：やや薄い。

×：薄い。

[0109] (発泡倍率)

ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の重量 w (g) およびエタノール水没体積 v (cm³) を求め、発泡前のポリオレフィン系樹脂粒子の密度 d (g/cm³) から次式により求めたものである。

[0110] 発泡倍率 = $d \times v / w$

(平均セル径)

得られたポリオレフィン系樹脂発泡粒子から任意に30個の発泡粒子を取り出し、JIS K6402に準拠してセル径を測定し、平均セル径を算出した。

[0111] (独立気泡率)

空気比較式比重計 (BECKMAN社製、930型) を用いて、得られた発泡粒子の独立気泡体積を求め、かかる独立気泡体積を別途エタノール浸漬法で求めた見かけ体積で除することにより独立気泡率を算出した。

[0112] (DSC比)

得られたポリオレフィン系樹脂発泡粒子5~6mgを、示差走査熱量計 [セイコーインスツル (株) 製、DSC6200R] を用いて、10°C/minの昇温速度で40°Cから220°Cまで昇温する際に得られるDSC曲線 (図1に例示) を得た。

得られたDSC曲線は、2つのピークを有し、該融解ピークのうち低温側の融解ピーク熱量 Q_l と高温側の融解ピーク熱量 Q_h から次式により算出した。

[0113] DSC比 = $Q_h / (Q_l + Q_h) \times 100$

(成形体密度)

(燃焼性) 評価における燃焼試験用サンプルに対して、重量 w (g)、縦、横、厚みの長さから体積 v (L) を求め、次式により求めたものである。

[0114] 成形体密度 = w / v

(平板状成形体の表面外観)

得られた型内発泡成形体表面を目視で観察し、下記の判断基準にて評価した。

○ : 表面に凹凸がなく、各粒子間隙もほとんどない。

× : 表面に凹凸があり、各粒子間隙がきわめて大きい。

[0115] (平板状成形体の融着率)

得られた型内発泡成形体を破断させ、その断面を観察し、断面の粒子の全個数に対する破断粒子数の割合を求め、以下の基準で評価する。

○ : 破断粒子の割合が 60% 以上。

× : 破断粒子の割合が 60% 未満。

[0116] (リブを有する箱型成形体の表面外観)

リブを有する箱型形状金型を用いて得られた型内発泡成形体表面を目視で観察し、下記の判断基準にて評価した。

○ : リブ部を含めた箱型成形体の表面に凹凸、しわの発生がなく、各粒子間隙もほとんどない。

△ : リブ部を含めた箱型成形体の表面に凹凸、しわの発生、もしくは各粒子間隙が少し見られる。

× : 表面に凹凸、しわなどが見られ、各粒子間隙がきわめて大きい。

[0117] (実施例 1 ~ 9)

[ポリオレフィン系樹脂粒子の作製]

ポリプロピレン系樹脂 100 重量部に対して、ポリエチレングリコール 0.5 重量部をプリブレンドし、次に、造核剤としてタルク 0.05 重量部、難燃剤としてのトリフェニルホスフィンオキシド、2-ジフェニルホスフォニルヒドロキノン、立体障害性アミンエーテル、着色剤としてカーボンブラック A、カーボンブラック B を、表 1 に示す量にて添加・混合した。

得られた混合物を、押出機に供給し、樹脂温度 210℃にて熔融混練した後、押出機の先端に設置した円筒ダイ（孔径 1.8 mm）より押し出し、水冷後、カッターで切断して、円柱状のポリプロピレン系樹脂粒子（1.2 mg/粒）を得た。

[ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の作製]

得られたポリプロピレン系樹脂粒子 100 重量部を、純水 200 重量部、第 3 リン酸カルシウム 0.6 重量部および n-パラフィンスルホン酸ソーダ 0.04 重量部と共に、200 リットルの密閉容器に投入した後、脱気し、攪拌しながら、炭酸ガス 7 重量部を密閉容器内に入れて、150℃に加熱した。このときの密閉容器内の圧力は 2.9 MPa（ゲージ圧）であった。すぐに密閉容器下部のバルブを開いて、水分散物（樹脂粒子および水系分散媒）を直径 3.5 mm のオリフィスを通じて大気圧下に放出して発泡粒子を得た。この際、放出中は容器内の圧力が低下しないように、炭酸ガスで圧力を保持した。

得られた発泡粒子について発泡倍率、平均セル径、独立気泡率および DSC 比の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[ポリオレフィン系型内発泡成形体の作製（平板形状）]

ポリオレフィン発泡成形機 P150N（東洋機械金属株式会社製）を用い、得られた発泡粒子に対して耐圧容器内で空気加圧することにより 2.0 atm の内圧を付与したポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、長さ 400 mm × 幅 300 mm × 厚み 12 mm の平板形状金型に充填し、発泡粒子同士を 0.28 MPa（ゲージ圧）の水蒸気で 10 秒間加熱、融着させ、平板状ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得た。

得られた平板状型内発泡成形体に関して、成形体密度、表面外観、融着率、難燃性および黒色度の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[ポリオレフィン系型内発泡成形体の作製（リブを有する箱型成形体）]

発泡粒子の内圧が変動した場合の成形性能を評価する為に、付与する内圧を変えたポリプロピレン系樹脂粒子を用いて、リブを有する箱型形状の型内

発泡成形体を製造した。

まず、得られた発泡粒子に対して、耐圧容器内で空気加圧することにより 1.5 atm、2.0 atm、2.5 atm の内圧を付与した発泡粒子を準備した。ポリオレフィン発泡成形機 P150N（東洋機械金属株式会社製）を用い、内圧の異なる 3 水準のポリプロピレン系樹脂発泡粒子をそれぞれ、図 2 に示すリブを有する箱型形状成形体用金型に充填し、発泡粒子同士を 0.28 MPa（ゲージ圧）の水蒸気で 10 秒間加熱、融着させ、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得た。

なお、箱型形状成形体用金型の外寸は縦 200 mm × 横 210 mm × 高さ 150 mm であり、厚みは全て均一で 15 mm である。リブは、箱型の型内発泡成形体底部の横方向の中央に位置し、リブ形状の外寸は、縦 170 mm × 横 7 mm × 高さ 120 mm である。

得られた型内発泡成形体に関して、表面外観の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0118]

[表1]

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
発泡粒子	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	重量部	2.0	0.05	1.0	2.0	2.0	0.05	1.0		
	重量部								1.0	1.0
	重量部									
	重量部									
	重量部		0.04	0.04			0.04	0.04		0.04
	重量部	3.5	3.5	3.5						
	重量部				3.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
平板状 成形体	発泡倍率	19.4	19.6	21.7	21.2	21.1	20.7	19.7	20.1	21.1
	平均気泡径	201	186	188	195	180	169	171	161	159
	独立気泡率	98.3	97.5	98.1	99.0	98.1	97.5	97.1	97.2	97.9
	成形体密度	31.2	32.6	29.6	30.5	30.7	31.9	31.3	31.4	29.9
	表面外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	黒色度	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
	融着率	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	難燃性	3	7	10	10	7	7	10	1	4
	難燃速度	67	70	—	—	70	70	—	79	75
	難燃性評価	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○
リップを有する 箱型成形体	発泡粒子内圧1.5atm時	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	発泡粒子内圧2.0atm時	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	発泡粒子内圧2.5atm時	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価		○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0119] (比較例 1 ~ 6)

[ポリオレフィン系樹脂粒子の作製]において、難燃剤の種類および量、

着色剤の種類および量を、表2に示すように変更した以外は、実施例と同様に、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子およびポリオレフィン系型内発泡体を得た。

得られた発泡粒子および型内発泡成形体の評価結果を表2に示す。

[0120] [表2]

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
発泡粒子	ポリプロピレン樹脂	重量部 100	重量部 100	重量部 100	重量部 100	重量部 100	重量部 100
	トリフェニルホスフィンオキシド	重量部 0.02	重量部 7.0	重量部 3.0			
	2-ジフェニルホスフィンオキシド	重量部					
	トリフェニルホスフィンオキシド	重量部			2.0		
	ポリリン酸メラミン	重量部				2.0	
	立体障害性アミンエーテル系難燃剤	重量部		0.04			
	カーボンブラックA(粒径90nm)	重量部 3.5	重量部 3.5	重量部 22			
	カーボンブラックB(粒径130nm)	重量部			6.0	6.0	6.0
	ポリエチレングリコール	重量部 0.5	重量部 0.5	重量部 0.5	重量部 0.5	重量部 0.5	重量部 0.5
	タルク	重量部 0.05	重量部 0.05	重量部 0.05	重量部 0.05	重量部 0.05	重量部 0.05
発泡粒子	発泡倍率	21.3	20.9	21.2	19.9	21.0	19.6
	平均気泡径	μm 198	μm 186	μm 113	μm 203	μm 145	μm 194
	独立気泡率	% 97.1	% 96.1	% 94.5	% 91.1	% 96.3	% 93.1
平板状成形体	成形体密度	g/L 29.7	g/L 30.4	g/L 30.7	g/L 31.0	g/L 29.9	g/L 31.3
	表面外観	○	×	×	×	○	○
	黒色度	◎	○	◎	△	△	○
	融着率	○	○	○	×	○	○
	難燃性	10点中 101	10点中 67	10点中 131	10点中 102	10点中 111	10点中 93
	自消性の数		7	0	0	0	1
	燃焼速度	mm/分					
	難燃性評価		○	×	×	×	△
	表面外観	発泡粒子内圧1.5atm時	×	×	×	×	×
		発泡粒子内圧2.0atm時	○	△	△	△	○
	発泡粒子内圧2.5atm時	△	×	△	×	△	
総合評価		×	×	×	×	×	

[0121] 実施例1～3にて得られた平板状成形体は、表面の粒間少なく、シワも少

なく、表面外観は良好であった。黒色度も高く、融着も良好であった。FMVSS 燃焼試験の結果、遅燃性と自消性を示し、総合評価で良好な成形体であった。更に、リブを有する箱型成形体は、発泡粒子の内圧が 1.5、2.0、2.5 atm のいずれの場合においても美しい表面性であった。

これに対して、比較例 1 のトリフェニルホスフィンオキシドを極僅かな添加量とした場合では、燃焼速度が 101 mm/分と速く、難燃性が不足し、リブを有する箱型成形体は、発泡粒子内圧が 1.5 atm の場合に、表面性が劣るものであった。また、比較例 2 のトリフェニルホスフィンオキシドを 7 重量部とした場合では、平板状成形体、リブを有する箱型成形体ともに表面外観が劣る成形体となった。比較例 3 のカーボンブラック A を多量に添加した成形体では、トリフェニルホスフィンオキシドを 3 重量部に加えて立体障害アミンエーテルを 0.04 重量部添加していたが、平板状成形体、リブを有する箱型成形体ともに表面外観が不良、難燃性が不良となる結果となった。

[0122] 実施例 4～9 のカーボンブラック B を使用した場合、カーボンブラック A を使用した場合よりも添加部数に対する黒色度が低めではあったが、合格レベルが得られ、トリフェニルホスフィンオキシド、ないしトリフェニルホスフィンオキシドと立体障害アミンエーテルを併用することで、難燃性、表面性が良好な成形体を得られた。

実施例 8、9 では、2-ジフェニルホスフォニルヒドロキノンに変更した場合においても、表面外観、黒色度、融着率、難燃性ともに満足した。

比較例 4、5 では、トリフェニルホスフィンオキシドに変えて、トリフェニルホスフェート、ポリリン酸メラミンに変更した場合は、難燃性、黒色度が劣る成形体であった。また、平板状成形体、リブを有する箱型成形体ともに表面外観が劣る成形体となった。

産業上の利用可能性

[0123] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形してなる型内発泡成形体は難燃性が良好であり、型内成形に使用される発泡粒子での付与内圧が変動しても、表面外観が良好である。そのため、例えば建築資材や自動車

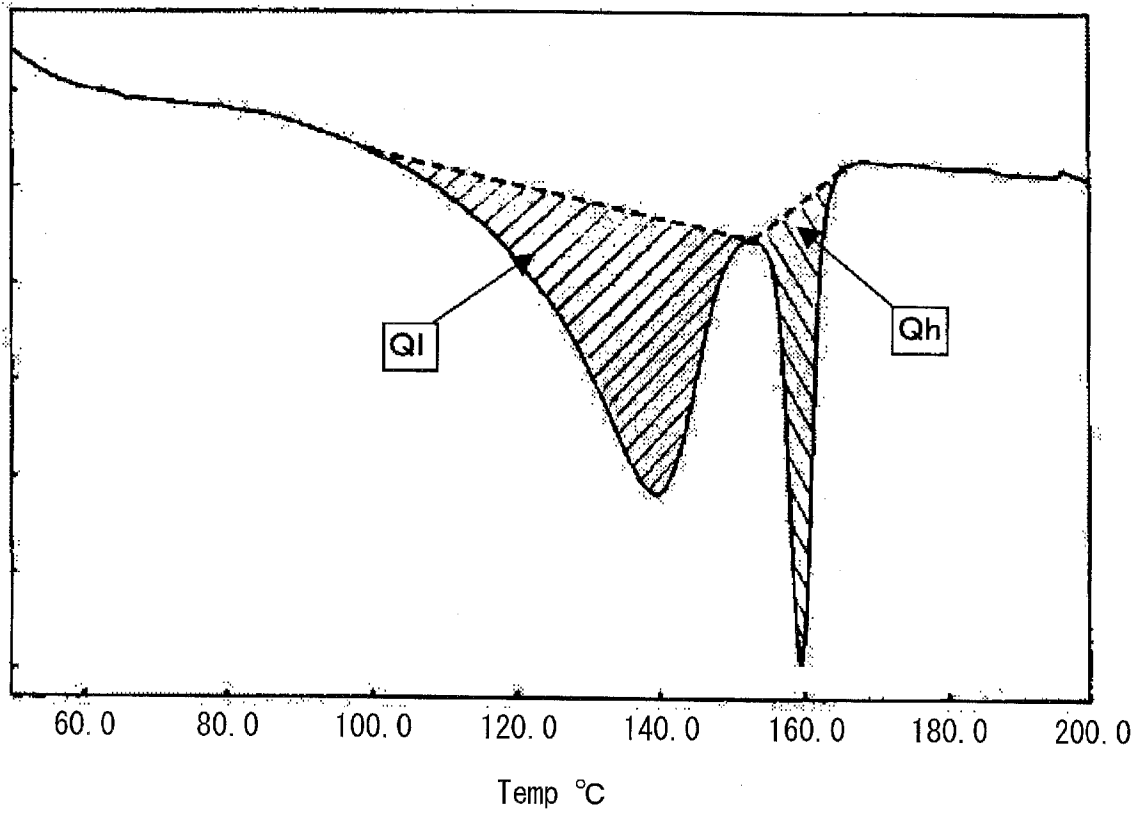
部品等に利用することができる。

請求の範囲

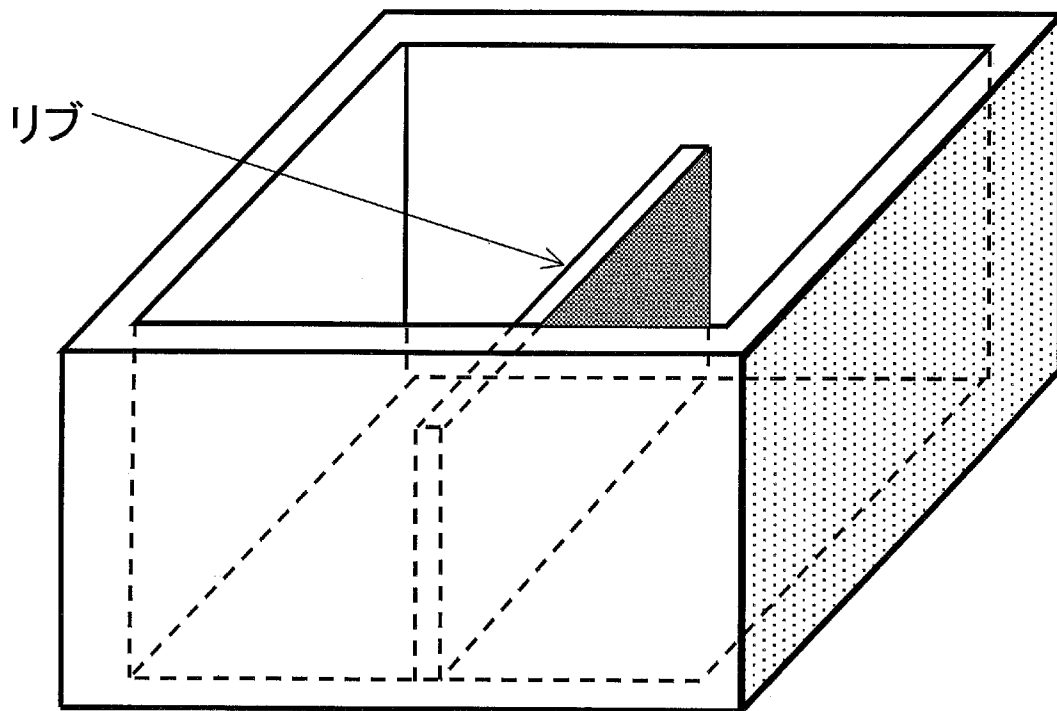
- [請求項1] ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤を0.03～5重量部、およびカーボンブラックを0.5～20重量部含むポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項2] リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン系難燃剤が、トリフェニルホスフィンオキシドまたは2-ジフェニルホスフォニルヒドロキノンであることを特徴とする、請求項1に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項3] ポリオレフィン系樹脂発泡粒子中の、カーボンブラックの粒径が20～100nmであることを特徴とする、請求項1または2に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項4] その他の難燃剤として、立体障害性アミンエーテル系難燃剤を0.01～0.2重量部含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項5] ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を、型内発泡成形してなる型内発泡成形体。
- [請求項7] ポリオレフィン系樹脂粒子を、密閉容器内にて分散媒に分散させ、発泡剤の存在下で、該ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで加熱した後、分散媒と共に、上記密閉容器内より低圧の雰囲気下に放出して発泡させる、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法であって、
- 上記ポリオレフィン系樹脂粒子が、リン含有率が7重量%以上、融点が120℃以上、5重量%分解温度が240～320℃であるリン

系難燃剤を0.03～5重量部、およびカーボンプラックを0.5～20重量部含むことを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/18(2006.01) i, C08J9/22(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/18, C08J9/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-227711 A (Mitsubishi Chemical BASF Co., Ltd.), 02 September 1997 (02.09.1997), claims (Family: none)	1-7
A	WO 2010/119670 A1 (Kaneka Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims & EP 2420533 A1 claims & US 2012/0037837 A1 & CN 102388093 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2012 (05.10.12)

Date of mailing of the international search report
16 October, 2012 (16.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/070275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-204250 A (Hoechst AG.), 10 September 1986 (10.09.1986), claims & US 4772642 A claims & EP 0193793 A2	1-7
A	JP 2000-302908 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), claims (Family: none)	1-7
A	US 2008/0058435 A1 (BASF AG), 06 March 2008 (06.03.2008), claims & EP 1791896 B1 & WO 2006/027241 A1 & CN 101014650 A & KR 10-2007-0105963 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J9/18(2006.01)i, C08J9/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J9/18, C08J9/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 9-227711 A (三菱化学ビーエーエスエフ株式会社) 1997.09.02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2010/119670 A1 (株式会社カネカ) 2010.10.21, 特許請求の範囲 & EP 2420533 A1, claims & US 2012/0037837 A1 & CN 102388093 A	1-7
A	JP 61-204250 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシヤフト) 1986.09.10, 特許請求の範囲 & US 4772642 A, claims & EP 0193793 A2	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.10.2012	国際調査報告の発送日 16.10.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横田 晃一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	4518
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-302908 A (積水化成品工業株式会社) 2000. 10. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	US 2008/0058435 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 2008. 03. 06, claims & EP 1791896 B1 & WO 2006/027241 A1 & CN 101014650 A & KR 10-2007-0105963 A	1-7