(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
2020年8月27日(27.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/170694 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/001944

(22) 国際出願日： 2020年1月21日(21.01.2020)

(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 2019-026285 2019年2月18日(18.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 早瀬 勇貴(**HAYASE, Yuki**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ ＷＯＲＬＤ ＰＡＴＥＮＴ ＆ ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ (**HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK**); 〒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).

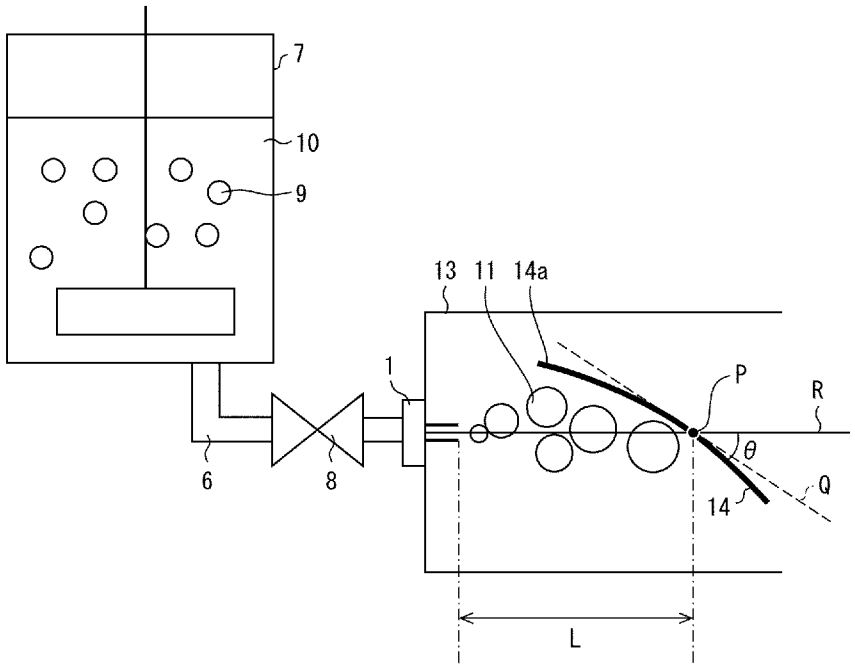
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

WO 2020/170694 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN FOAMING PARTICLES, AND THERMOPLASTIC RESIN FOAMING PARTICLES

(54) 発明の名称： 熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法、および熱可塑性樹脂発泡粒子

図 1



(57) **Abstract:** In order to obtain thermoplastic resin foaming particles which at least improve expansion ratio variability in the low expansion ratio range and at least have a uniform cell structure in the high expansion ratio range, the production method of the present invention uses a carbon dioxide gas as a foaming agent, heats and pressurizes a dispersion of resin particles (9), and thereafter, discharges the dispersion from a diaphragm plate 1 of a pressure-resistant container (7) into a low-pressure container (13), the atmosphere of which is lower in pressure than the internal pressure of the pressure-resistant

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, ST, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

container (7), and causes said dispersion to collide with a curved surface (14a).

(57) 要約: 低発泡倍率では少なくとも発泡倍率のバラツキが改善され、高発泡倍率では少なくともセル構造が均一になった熱可塑性樹脂発泡粒子を得ることを目的として、本発明の製造方法では、発泡剤として炭酸ガスを使用して、樹脂粒子(9)の分散液を加熱し加圧した後、当該分散液を耐圧容器(7)の絞り盤1から耐圧容器(7)内の内圧よりも低圧雰囲気下の低圧容器(13)に放出し、曲面(14a)に衝突させる。

明　細　書

発明の名称 ：

熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法、および熱可塑性樹脂発泡粒子

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法、および熱可塑性樹脂発泡粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来技術として、熱可塑性樹脂粒子を耐圧容器内で水系分散媒に分散させ、前記熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、該熱可塑性樹脂粒子を前記容器内よりも低圧の雰囲気に放出して発泡させることによって発泡粒子を製造する方法は公知である。また、必要に応じて容器内に発泡剤を分散させる方法も公知である。

[0003] 例えば、特許文献１～３には、ポリオレフィン系樹脂粒子を前記容器内よりも低圧の雰囲気に放出して発泡させる際に、耐圧容器の放出部から衝突板または容器壁に発泡粒子を衝突させる技術が開示されている。これにより、発泡粒子の発泡倍率のバラツキを低減している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第３９６３７２０号

特許文献2：特許第４７４７４７２号

特許文献3：特許第４８１８１０１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に、発泡倍率が比較的低い発泡粒子は、発泡粒子の発泡倍率のバラツキが大きくなる傾向がある。一方、発泡倍率が比較的高い発泡粒子は、セル構造が不均一になる傾向がある。上述した従来技術では、上記の点で改善の余地がある。

[0006] 本発明の一態様は、低発泡倍率では少なくとも発泡倍率のバラツキが改善され、高発泡倍率では少なくともセル構造が均一になった熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法、および熱可塑性樹脂発泡粒子を実現することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、耐圧容器内で熱可塑性樹脂粒子を水系分散媒に分散させて分散液を調製する分散液調製工程と、発泡剤として炭酸ガスを使用して、前記分散液を前記熱可塑性樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、前記耐圧容器内の内圧よりも低圧雰囲気下に放出することによって発泡させる発泡工程と、を含み、前記発泡工程は、前記耐圧容器中の混合物を放出部から放出する際に、当該混合物を曲面に衝突させる衝突工程を含む。

[0008] また、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る熱可塑性樹脂発泡粒子は、発泡倍率が１０～２５倍であり、構成する粒子セル間のセル径の差が７０μｍ以下である構成である。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、低発泡倍率では少なくとも発泡倍率のバラツキが改善され、高発泡倍率では少なくともセル構造が均一になった熱可塑性樹脂発泡粒子を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法にて使用される発泡装置の一例の概略構成を示す図である。

[図2]本発明の実施形態に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法にて使用される絞り盤の構成を示す正面図である。

[図3]図２に示す絞り盤１の変形例の構成を示す正面図である。

[図4]本発明の実施形態に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法にて使用される絞り盤の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上（Ａを含みかつＡより大きい）Ｂ以下（Ｂを含みかつＢより小さい）」を意図する。

[0012] １．本実施形態に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法

本発明者は、上記の課題に対して鋭意検討した結果、耐圧容器の内容物を放出部から放出させる際に、特定の構造を有する部材に衝突させることにより、低発泡倍率の発泡粒子を製造する場合、少なくとも発泡倍率のバラツキが改善されるという独自の知見を見出した。さらに、高発泡倍率の発泡粒子を製造する場合には、少なくともセル構造が均一になるという知見を独自に見出した。そして、本発明者は、これらの知見に基づき、本実施形態に至った。

[0013] すなわち、本実施形態に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法（以下、単に本方法と記す）は、耐圧容器内で熱可塑性樹脂粒子を水系分散媒に分散させて分散液を調製する分散液調製工程と、発泡剤として炭酸ガスを使用して、前記分散液を前記熱可塑性樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、前記耐圧容器内の内圧よりも低圧雰囲気下に放出することによって発泡させる発泡工程と、を含み、前記発泡工程は、前記耐圧容器中の混合物を放出部から放出する際に、当該混合物を曲面に衝突させる衝突工程を含む。

[0014] ２．熱可塑性樹脂発泡粒子の材料

本実施形態にて使用される熱可塑性樹脂粒子の基材樹脂は、一般的な公知の発泡性の熱可塑性樹脂であれば特に限定されない。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、およびこれらの混合物等が挙げられる。前記熱可塑性樹脂は、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、またはポリエステル系樹脂である。ポリエステル系樹脂としては、例えば、脂肪族系ポリエステル樹脂、芳香族系ポリエステル樹脂、脂肪族芳香族系ポリエステル樹脂などが挙げられる。ポリエステル系樹脂の具体例としては、例えば、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）、ポリ（ブチレンアジペート－ｃｏ－ブチレンテレフラレート）（ＰＢＡＴ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等が挙げられる。また、ポリヒドロキシアルカノエートは、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシヘキサノエート）（ＰＨＢＨ）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート）（Ｐ３ＨＢ）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシバリレート）（ＰＨＢＶ）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－４－ヒドロキシブチレート）（Ｐ３ＨＢ４ＨＢ）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシオクタノエート）、ポリ（３－ヒドロキシブチレート－コ－３－ヒドロキシオクタデカノエート）からなる群から選択される少なくとも１種である。これらの中でも、ポリオレフィン系樹脂が好適に使用される。以下、熱可塑性樹脂粒子の基材樹脂としてポリオレフィン系樹脂を使用した実施形態について説明する。なお、本実施形態に使用され得る熱可塑性樹脂粒子の基材樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に限定されない。

[0015] ２－１．ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂粒子の基材樹脂となるポリオレフィン系樹脂とは、オレフィン単位を５０重量％以上、好ましくは８０重量％以上、より好ましくは９０重量％以上含む樹脂のことである。ポリ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、低分子量ポリエチレン等のポリエチレン類；プロピレンホモポリマー；エチレン－プロピレンランダム共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテンランダム共重合体、プロピレン－１－ブテンランダム共重合体等のα－オレフィン－プロピレンランダム共重合体、並びに、α－オレフィン－プロピレンブロック共重合体等のポリプロピレン類；プロピレンホモポリマー、ポリブテン等のその他のポリオレフィンホモポリマー類；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種類以上併用してもよい。

[0016] これらの内でも、エチレン－プロピレンランダム共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテンランダム共重合体、およびプロピレン－１－ブテンランダム共重合体が、発泡粒子とするときに良好な発泡性を示すため、好適に使用される。

[0017] また、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の基材樹脂には、ポリオレフィン系樹脂以外に、該ポリオレフィン系樹脂の特性が失われない範囲で、他の熱可塑性樹脂、例えばポリスチレン、ポリブテン、アイオノマー等が混合されていてもよい。

[0018] また、ポリオレフィン系樹脂は、通常、発泡粒子を製造し易いように、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し、且つ円柱形状、楕円形状、球形状、立方体形状、直方体形状等の樹脂粒子に予め加工しておくことが好ましい。なお、樹脂粒子はペレットとも称する。

[0019] ポリオレフィン系樹脂粒子は、一粒の重量が０．１～３０ｍｇであることが好ましく、０．３～１０ｍｇであることがより好ましい。

[0020] ２－２．ポリオレフィン系樹脂に加える添加剤

ポリオレフィン系樹脂に添加剤を加える場合には、前記ポリオレフィン系樹脂粒子の製造前に、ブレンダー等を用いてポリオレフィン系樹脂と添加剤とを混合することが好ましい。添加剤の具体例としては、セル造核剤（単に造核剤とも称する）が挙げられる。また、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素系発泡剤を使用する場合には、造核剤としては、タルク

、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、硫酸バリウム等のような無機造核剤が一般に使用される。セル造核剤の添加量は、使用するポリオレフィン系樹脂の種類、セル造核剤の種類によって異なるので一概には規定できないが、ポリオレフィン系樹脂１００重量部に対して、概ね０．００１重量部以上、２重量部以下であることが好ましい。

[0021] また、発泡剤として炭酸ガス（二酸化炭素）を使用する本方法では、前記無機造核剤および／または親水性物質を使用することが好ましい。水系分散物の分散媒として水を使用する場合には、ポリオレフィン系樹脂中に水が含浸し、含浸した水が他の発泡剤と共にあるいは単独で発泡剤として作用する。

[0022] 前記親水性物質は、ポリオレフィン系樹脂に含浸される水分量を多くするように作用する。親水性物質の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硼砂、硼酸亜鉛等の無機物質；あるいは、グリセリン、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；ポリエチレングリコール、またはポリエチレンオキシド等のポリエーテル、ポリエーテルのポリプロピレン等への付加物、およびこれらのポリマーアロイ；エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体のアルカリ金属塩、ブタジエン－（メタ）アクリル酸共重合体のアルカリ金属塩、カルボキシル化ニトリルゴムのアルカリ金属塩、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体のアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩等の重合体；等の有機物が挙げられる。これら親水性物質は、単独で用いてもよく、２種類以上併用してもよい。

[0023] 親水性物質の添加量は、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、２重量部以下であることが好ましく、０．００５重量部以上、１重量部以下であることがより好ましい。親水性物質の種類および量を調整することにより、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径を調整することができる。

[0024] さらに、ポリオレフィン系樹脂粒子の製造時には、必要により着色剤、帯

電防止剤、酸化防止剤、リン系加工安定剤、ラクトン系加工安定剤、金属不活性剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系光安定剤、ヒンダートアミン系光安定剤、難燃剤、難燃助剤、酸中和剤、結晶核剤、アミド系添加剤等の添加剤を、ポリオレフィン系樹脂の特性を損なわない範囲で添加することができる。

[0025] ２－３．発泡剤

本方法では、前記発泡工程にて使用される発泡剤は炭酸ガス（二酸化炭素）である。なお、本方法は、発泡剤として炭酸ガスを使用した方法であればよく、炭酸ガスと従来公知の発泡剤とを併用した方法も本方法の範疇に含まれる。従来公知の発泡剤としては、プロパン、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の揮発性の炭化水素系発泡剤、および空気、窒素、水等の無機ガスを用いることが可能である。

[0026] １－４．分散剤および分散助剤

前記水系分散媒としては水を使用することが好ましい。メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等を水に添加した分散媒も、水系分散剤として使用することができる。

[0027] 水系分散媒においては、ポリオレフィン系樹脂粒子同士の融着を防止するために、分散剤を使用することが好ましい。分散剤の具体例としては、例えば、第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、酸化チタン、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。これらの中でも、第三リン酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリンが、少ない使用量でも耐圧容器内のポリオレフィン系樹脂粒子を含んでなる水系分散物を安定的に分散させることができるため、より好ましい。

[0028] また、分散剤と共に分散助剤を使用することが好ましい。分散助剤の具体例としては、例えば、Ｎ－アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩型；アルキルスルホン酸塩、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

酸塩等のスルホン酸塩型；硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩等の硫酸エステル型；および、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンリン酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩等のリン酸エステル型；等の陰イオン界面活性剤が挙げられる。また、分散助剤として、マレイン酸共重合体塩；ポリアクリル酸塩等のポリカルボン酸型高分子界面活性剤；および、ポリスチレンスルホン酸塩、ナフタルスルホン酸ホルマリン縮合物塩；等の多価陰イオン高分子界面活性剤も使用することができる。

[0029] 分散助剤として、スルホン酸塩型の陰イオン界面活性剤を使用することが好ましく、さらには、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩から選ばれる１種もしくは２種類以上の混合物を用いることが好ましい。また、アルキルスルホン酸塩を使用することがより好ましく、疎水基として炭素数１０～１８の直鎖状の炭素鎖を持つアルキルスルホン酸塩を使用することが、ポリオレフィン系樹脂の発泡粒子に付着する分散剤を低減することができるため、特に好ましい。

[0030] そして、本発明の実施形態においては、分散剤として第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、硫酸バリウムまたはカオリンから選ばれる１種以上と、分散助剤としてｎ－パラフィンスルホン酸ソーダを併用することが特に好ましい。

[0031] ３．本方法の各工程

３－１．分散液調製工程

前記分散液調製工程では、耐圧容器内で上述したポリオレフィン系樹脂粒子を上述した水系分散媒に分散させて分散液を調製している。

[0032] 分散剤および分散助剤の使用量は、その種類、または用いるポリオレフィン系樹脂の種類および使用量に応じて異なる。通常、分散剤は、水系分散媒１００重量部に対して、０．１重量部以上、５重量部以下で配合することが好ましく、０．２重量部以上、３重量部以下で配合することがより好ましい。分散助剤は、水系分散媒１００重量部に対して、０．００１重量部以上、

０．３重量部以下で配合することが好ましく、０．００１重量部以上、０．１重量部以下で配合することがより好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂粒子は、水系分散媒中での分散性を良好にするため、通常、水系分散媒１００重量部に対して、２０重量部以上、１００重量部以下で使用することが好ましい。前記構成であれば、ポリオレフィン系樹脂粒子を耐圧容器内で水系分散媒中に安定に分散させることができる。

[0033] ３－２．発泡工程

前記発泡工程では、発泡剤として炭酸ガスを使用して、前記分散液を前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、前記耐圧容器内の内圧よりも低圧雰囲気下に放出することによって発泡させる。より具体的には、発泡工程では、前記分散液を前記ポリオレフィン系樹脂組成物の軟化温度以上の温度に加熱し、発泡剤となる炭酸ガスを前記樹脂組成物粒子に含浸させる。その後、無機ガスを耐圧容器内に導入して、耐圧容器内の圧力を０．６～５．０ＭＰａとし、この圧力を保持しつつ、前記耐圧容器内の内圧よりも低圧の雰囲気中に放出することによって発泡させる。

[0034] 前記分散液を加熱する温度は、前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上であれば、特に限定されないが、好ましくは前記ポリオレフィン系樹脂粒子の融点以上、さらに好ましくは融点＋５℃以上である。また、前記分散液を加熱する温度は、好ましくは融点＋２０℃以下、さらに好ましくは融点＋１５℃以下の温度である。例えば、融点１４５℃のエチレン－プロピレン共重合体の場合、加熱温度は１４５～１６５℃、さらには１５０～１６０℃が好ましい。加熱温度が１４５℃未満である場合、ポリオレフィン系樹脂粒子が発泡しにくくなる。また、加熱温度が１６５℃を超える場合、得られる発泡粒子の機械的強度、耐熱性が充分でなく、耐圧容器内でポリオレフィン系樹脂粒子が融着しやすくなる傾向が生じる。

[0035] なお、前記ポリオレフィン系樹脂の融点は、ＤＳＣ（示差走査熱量計）によって４０℃から２２０℃まで１０℃／分の速度で昇温し、１０℃／分の速度で４０℃まで冷却した後、再度、１０℃／分の速度で２２０℃まで昇温し

たときに現れる融解ピークの頂点の温度である。

[0036] 前記無機ガスとしては、特に限定されないが、窒素、空気またはこれらを主体（通常、５０容量％以上、好ましくは７０容量％以上）とし、アルゴン、ヘリウム、キセノンなどの不活性ガスや水蒸気、酸素、水素、オゾンなどを少量（５０容量％以下、好ましくは３０容量％以下）含む無機ガスなどを使用することができるが、経済性、生産性、環境適合性などの点から窒素が好ましく、安全性、経済性の点から空気が更に好ましい。

[0037] 前記無機ガスによる保持圧力は、特に限定されないが、発泡倍率の向上、発泡倍率バラツキの低減の点から、前述のように０．６～５．０ＭＰａが好ましく、１．０～３．５ＭＰａがより好ましい。保持圧力が０．６ＭＰａ未満の場合、無機ガスを導入することによる効果が少なくなり、発泡粒子が充分に発泡しない傾向にあり、所望とする発泡倍率を有する発泡粒子を得ることが困難である傾向がある。また、５．０ＭＰａを超えると得られる発泡粒子の気泡が微細化し、独立気泡率が低下して成形品の収縮、形状安定性、機械的強度、耐熱性が損なわれる傾向にある。無機ガスの導入時期は、発泡粒子の倍率および倍率バラツキ等の品質には大きく影響を及ぼさないので、耐圧容器内の加熱前、加熱途中、加熱後のいずれもよい。

[0038] また、前記無機ガスで加圧して所定の圧力に到達後、前記ポリオレフィン系樹脂粒子を水系分散媒とともに低圧雰囲気中に放出するまでの時間は、特に限定されないが、生産性向上の観点から６０分以内であるか、あるいは、できるだけ短いことが好ましい。なお、放出中の容器内圧力は前記到達した圧力を維持することが好ましい。

[0039] また、前記分散液が放出される低圧雰囲気は、耐圧容器内の内圧よりも低圧の圧力の雰囲気であればよいが、通常、大気圧付近の圧力の雰囲気が選ばれる。また、前記雰囲気とは、放出された水系分散物（発泡粒子および水系分散媒）の飛散軌跡を包含する空間を意味するが、一般にはパイプ、ダクト状のもので外気と遮断した装置内をいう。

[0040] ここで、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法においては、前記分散

液（ポリオレフィン系樹脂粒子および水系分散媒）は、好ましくは耐圧容器の内圧を保持しつつ耐圧容器から絞り盤を通した後、耐圧容器の内圧よりも低圧雰囲気中に放出される。ここで、本方法にて使用される絞り盤について、以下に説明する。

[0041] ＜絞り盤＞

前記絞り盤は、一般に放出時間の調整、発泡倍率の均一化のために使用される。本方法では、オリフィス板に筒体を付けた筒付き絞り盤を用いている。これにより、放出された分散液の飛散角度を小さくすることができる。その結果、均一な大きさの発泡粒子に発泡させ、かつ、倍率バラツキを少なくできる。前記オリフィス板としては、オリフィス型、ノズル型、ベンチュリ型等を使用することができ、また、これらを組み合わせても使用できる。好ましくは、オリフィス板として、オリフィス型を用いることが好ましい。オリフィス型を用いることにより、簡単な構造で、流出速度を一定に保持でき、高倍率、かつ、倍率バラツキの少ない発泡粒子を得ることができる。

[0042] 図２は、本方法にて使用される絞り盤１の構成を示す正面図である。図３は、図２に示す絞り盤１の変形例の構成を示す正面図である。図４は、絞り盤１の構成を示す断面図である。

[0043] 図２および図４に示されるように、絞り盤１は、筒体２と、オリフィス板３と、を備えている。筒体２は、円筒形状であり、オリフィス板３における分散液の放出側の面に形成されている。また、オリフィス板３には、分散液が通過するオリフィス５が形成されている。筒体２は、その内側面がオリフィス５を囲むように配置されている。より具体的には、オリフィス５の中心と筒体２の中心とがほぼ一致する位置関係となっている。

[0044] オリフィス板３を使用する場合、オリフィス５の口径h_aは、特に限定されないが、６．０ｍｍ以上が好ましく、７．０ｍｍ以上がより好ましく、８．０ｍｍ以上がより好ましい。また、口径h_aの上限は、特に限定されない。しかし、口径h_aが大きくなる程、発泡粒子を輸送するための能力の必要性が高くなり、設備費が高くなってしまう。

[0045] また、オリフィス板３の厚みは、０．２～１０ｍｍが好ましく、０．５～５ｍｍがより好ましい。厚みが０．２ｍｍ未満である場合、放出時の圧力により、オリフィス板３が破損するおそれがある。一方、厚みが１０ｍｍを超えると、得られる発泡粒子の発泡倍率が低下して、所望とする発泡倍率を有する発泡粒子を得ることが困難になるとともに、樹脂により開孔部が閉塞するおそれがある。

[0046] また、オリフィス板３に取り付ける筒体２は、オリフィス５における分散液の放出側に一体的に取り付けられる。筒体２の材質は、特に限定されるものではないが、一般的には金属が用いられる。また、筒体２とオリフィス板３とを一体化する方法は、特に限定されず、溶接、嵌合、螺合、接着等を用いてもよい。必要に応じて、オリフィス板３と筒体２とは、同一物として製造されてもよい。

[0047] また、筒体２におけるオリフィス板３と反対側の開口面積は、筒体２の大きさや長さに応じて適宜設定可能であり、一般的には、オリフィス５の開口面積の１．３倍以上である。筒体２の当該開口面積がオリフィス５の開口面積の１．３倍未満である場合は、放出される発泡粒子の凝集や詰まりが起こりやすくなる。なお、筒体２の長さが短ければ上記のような問題は起こらないが、筒体２の効果は起こり難くなる。

[0048] 図２に示す筒体２の形状は、円筒に限定されず、円や楕円の一部を含む円形孔であってもよい。ここでいう円形孔とは、内側壁が円形、楕円形、矩形や正方形の相対する２辺に該辺を直径とする半円がつけ加えられた形状のものなどの形状を構成する貫通孔のことを意味する。

[0049] 筒体２は、円形孔に限定されない。図３に示されるように、筒体２は、スリット形状４であってもよい。ここでいうスリット形状４の筒体２とは、矩形、正方形、菱形、台形、平行四辺形、他の四角形、三角形、五角形、六角形などの多角形の形状の貫通孔を意味する。

[0050] また、筒体２の形状は角柱や円柱状であってもよい。この場合、筒体２の開口部の形状はスリット形状４または円形状となる。また、このような筒体

２は、正面（分散液を放出する側）の幅または短径H_aが、０．６ｍｍ以上、好ましくは１．２～２５ｍｍであり、筒体２の放出方向の長さＭが、５ｍｍ以上、好ましくは５～３００ｍｍの形状である。筒体のスリット形状４または円形状の正面の幅または短径H_aが０．６ｍｍ未満である場合、スリットまたは孔が閉塞しやすくなる。筒体２の長さＭが５ｍｍ未満である場合は、放出された分散液の飛散軌跡が筒体２の付いていない絞り盤１を使用した場合と差がない。このため、倍率バラツキの低減効果が弱くなる。また、長さＭが３００ｍｍよりも長い場合は、筒体２の内部にて発泡粒子同士が衝突して融着し、発泡粒子を得ることができなくなるおそれがある。

[0051] また、筒体２の形状は、角錐または円錐形状の一部をなす形状であってもよい。この場合、筒体２におけるオリフィス板３と接する部分の面積は、オリフィス５の開口面積に近い。そして、筒体２を通ってから分散液が放出される時点での筒体２の開口面積は広くなっている。すなわち、筒体２の形状は、当該筒体２の側壁によって囲まれた開口面積が分散液の放出方向へ向かうに従い大きくなる形状である。

[0052] また、筒付きの絞り盤１には、オリフィス板３のオリフィス５の開孔数と同数以下の筒体２が設けられ得る。絞り盤１におけるオリフィス５が複数個である場合には、生産速度が大きくなるので有利である。

[0053] 次に、筒付きの絞り盤１の筒体２のスリット形状４または円形状の正面の幅または短径H_a、筒体２の長さＭの求め方について、図１～図３を参照して説明する。なお、筒体２の寸法は筒体の内径寸法である。

[0054] まず、長さＭは、分散液の放出方向において、筒体２における最もオリフィス板３に近い箇所から最もオリフィス板３から遠い箇所までの距離として規定される。また、幅H_aおよび高さは、スリット形状４が矩形である場合、長辺および短辺（正方形の場合はおなじ）である。また、スリット形状４が台形である場合、底辺および高さのうち大きい方の寸法が幅H_aであり、小さいほうの寸法が高さとなる。また、スリット形状４がその他の形状である場合、スリット形状４の重心点を通る任意の直線をスリット形状４の辺により

切り取った線分のうち、最も長い線分の長さを長径とし、最も短い線分を短径H_aとする。また、筒体２が楕円形状である場合、長軸を幅H_aまたは長径とし、短軸を高さまたは短径H_aとする。

[0055] 筒付きの絞り盤１に２つ以上の筒体が設けられている場合、複数の筒体２のスリット形状４または円形状は、全て同じ形状であってもよいし、全て異なる形状であってもよい。また、一部が同じ形状であり一部が異なる形状であってもよい。

[0056] ３－３．衝突工程

本方法では、前記発泡工程は、前記耐圧容器中の混合物を放出部（例えば絞り盤１）から放出する際に、当該混合物を曲面に衝突させる衝突工程を含む。ここでいう「混合物」とは、ポリオレフィン系樹脂粒子に発泡剤として炭酸ガスを含侵させたものと分散液との混合物を意味する。図１は、本方法にて使用される発泡装置の一例の概略構成を示す図である。図１に示されるように、本方法に発泡装置は、筒付きの絞り盤１と、放出配管６と、耐圧容器７と、バルブ８と、低圧容器１３と、衝突板１４と、を備えている。

[0057] 放出配管６は、耐圧容器７と低圧容器１３との間を連結する配管である。そして、この放出配管６にバルブ８が設けられている。バルブ８は、耐圧容器７の開閉を切り替える弁である。また、絞り盤１は、放出配管６の出口に配置されている。放出配管６と低圧容器１３とは、絞り盤１を介して連通している。また、衝突板１４は、低圧容器１３内に設けられており、絞り盤１の出口と対向するように配置されている。

[0058] 耐圧容器７内には、ポリオレフィン樹脂からなる樹脂粒子９を水系分散媒１０に分散させた分散液が収容されている。耐圧容器７内部で加熱加圧された分散液は、バルブ８を開けることにより放出配管６を通過し、絞り盤１の出口から低圧容器１３内に放出されて発泡粒子１１となる。衝突工程では、絞り盤１の出口から放出された発泡粒子１１を衝突板１４に衝突させている。

[0059] 本方法において、衝突板１４は、絞り盤１から放出される発泡粒子１１の

飛散方向を変化させるための部材である。通常、発泡時には樹脂粒子９の軟化温度以下になると樹脂が硬化して発泡は終了する。しかし、本方法のように水系分散媒１０に樹脂粒子９が分散された分散液を衝突板１４に衝突させた場合、発泡雰囲気の温度および湿度がより均一になるためと考えられるが、発泡粒子１１個々が均一に発泡し、発泡倍率のバラツキが小さくなる。ここで、本方法において、衝突板１４は曲面１４ａを有する。本方法では、絞り盤１から放出される分散液を曲面１４ａに衝突させている。この曲面１４ａは、特に限定されないが、好ましくは分散液の飛散方向に窪んだ凹曲面である。

[0060] 本方法では、特に分散液を曲面１４ａに衝突させているので、低発泡倍率の発泡粒子１１を製造する場合には、少なくとも発泡倍率のバラツキをさらに小さくすることができる。一方、高発泡倍率の発泡粒子１１を製造する場合には、少なくともセル構造が均一となった発泡粒子１１を得ることが可能である。一般的に、製造する発泡粒子の発泡倍率が高くなる程、製造される発泡粒子のセル構造が不均一となる傾向にある。本発明者は、分散液を曲面１４ａに衝突させることによって、製造する発泡粒子の発泡倍率が高い場合でもセル構造を均一化できるという知見を見出し、本方法に至った。本方法の知見に基づく技術思想は、従来の知見から予測できるものではなく、本発明者らが独自に完成させたものである。

[0061] なお、ここでいう「低発泡倍率」とは、発泡倍率が１０～１８倍、好ましくは１２～１６倍のことを意味し、「高発泡倍率」は、発泡倍率が１８～２５倍、好ましくは２０～２２倍のことを意味する。

[0062] また、衝突板１４の曲面１４ａの曲率半径は、５００～１５００ｍｍ、好ましくは８００～１２００ｍｍ、より好ましくは９００～１１００ｍｍ、さらに好ましくは１０００ｍｍである。曲面１４ａの曲率半径が５００ｍｍ未満である場合、発泡粒子の流動性が悪化するため好ましくない。曲面１４ａの曲率半径が１５００ｍｍを超える場合、衝突の効果が弱くなるため好ましくない。

[0063] 衝突板１４の大きさは、発泡粒子１１を衝突させることができる大きさであればよい。また、放出部（絞り盤１の先端）から衝突板１４までの距離Ｌは、発泡粒子１１を衝突させることができる距離であればよい。発泡倍率のバラツキが小さく、かつセル構造が均一な発泡粒子１１を製造するには、距離Ｌは、５０ｍｍ≦Ｌ≦６００ｍｍ、好ましくは５０ｍｍ＜Ｄ＜４００ｍｍ、より好ましくは５０ｍｍ＜Ｄ＜２００ｍｍ、さらに好ましくは５０ｍｍ＜Ｄ＜１００ｍｍである。距離Ｌが５０ｍｍ以上である場合、絞り盤１と衝突板１４との間の隙間で発泡粒子１１同士を融着させずに発泡が行えるため好ましい。また、耐圧容器内の加熱、加圧条件による違いはあるが、距離Ｌが６００ｍｍ以下の場合、衝突の効果が十分に働き、倍率バラツキ低減効果やセル構造均一化効果が大きくなるため好ましい。衝突板１４までの距離Ｌは長すぎると、衝突するまでに発泡粒子１１が冷えて発泡しにくくなり所望の発泡倍率を得るのが困難になる。それゆえ、距離Ｌは、発泡雰囲気に合わせて設定する必要がある。

[0064] また、衝突板１４の材質は、特に限定されないが、金属、プラスチック、ゴム、フェルト、セラミックス、木材であってもよい。

[0065] また、発泡粒子１１の曲面１４ａに対する衝突角度θは、発泡粒子１１が衝突できる角度であればよい。発泡倍率のバラツキが小さく、かつセル構造が均一な発泡粒子１１を製造するには、衝突角度θは、好ましくは１３°以上、より好ましくは１５～２５°であり、さらに好ましくは１８～２２°である。ここでいう衝突角度θとは、図１に示されるように、絞り盤１における筒体の軸線Ｒと衝突板１４との交点をＰとしたとき、Ｐにおける衝突板１４の接線Ｇと軸線Ｒとのなす角度を意味する。

[0066] 衝突角度θが１３°以上である場合、衝突の効果が強くなり発泡倍率のバラツキ低減効果が大きくなりやすいので好ましい。また、衝突角度θが１５～２５°の場合、発泡倍率のバラツキ低減効果が大きく、且つ衝突面（曲面１４ａ）でのセルが微細化しにくくなりセル構造が均一になる傾向があるためより好ましい。

[0067] 上述のように、本方法では、オリフィス５の口径h_aは、６．０ｍｍ以上であることが好ましい。一般的に、発泡粒子１１を短時間発泡して製造するに際し、口径h_aを大きくし開口面積を大きくして発泡粒子１１を多く放出させる方策が採られる。このように口径h_aを大きくして発泡粒子１１を放出した場合、従来の方法（特許文献１～３）では、発泡倍率のバラツキが悪化することを本発明者は見出している。本発明者は、衝突板１４における発泡粒子１１の衝突面を衝突板１４とすることによって、大口径のオリフィス５（口径h_aが６．０ｍｍ以上）を用いた短時間発泡であっても、発泡倍率のバラツキを顕著に低減できるという知見を独自に見出した。それゆえ、本方法は、大口径のオリフィスを用いた短時間発泡において、適用されることが好ましい。

[0068] このようにして得られるポリオレフィン系樹脂粒子を含む分散液からの発泡粒子は、発泡倍率が約２～４０倍であり、好ましくは３～３０倍である。また、当該発泡粒子は、独立気泡率が約８０～１００％であり、好ましくは９０～１００％である。さらに、当該発泡粒子は、平均気泡径が約２０～５００μｍであり、好ましくは１００～４００μｍである。

[0069] 前記発泡倍率が２倍未満の場合、得られる成形体の柔軟性などが不充分となり、また４０倍を超える場合、得られる成形体の機械的強度、耐熱性などが不充分となる。また、前記独立気泡率が８０％未満の場合、２次発泡力が不足するため、成形時に融着不良が発生し、得られる成形体の機械的強度等が低下する。また、前記平均気泡径が２０μｍ未満の場合、得られる成形体の形状が歪む等の問題が生じ、５００μｍを超える場合、得られる成形体の機械的強度が低下する。また、前記発泡倍率のバラツキが７％以下である場合、成形体の重量バラツキが少なくなり製品収率が向上する。

[0070] また、前記ポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、８０％以上の独立気泡率を有する。それゆえ、必要に応じて、発泡粒子を耐圧容器中で加熱加圧下、一定時間処理することによって空気含浸を行った後に成形用金型に充填し、蒸気加熱することにより加熱型内発泡成形して金型どおりの成形体を製造して

もよい。このようにして得られた発泡成形体は、柔軟性、緩衝性に優れ、しかも寸法収縮率が小さく、形状変形が小さいため、きわめて商品価値が高いものとなる。

[0071] そして、発泡倍率が１０～１８倍の低発泡倍率の発泡粒子において、少なくとも発泡倍率のバラツキは、発泡条件等にも左右されるが、通常、１０％未満、好ましくは７．０％以下、より好ましくは５．０％以下となる傾向がある。低発泡倍率の発泡粒子を製造する場合、本実施形態に係る製造方法は、従来の発泡方法と比較して、発泡倍率バラツキの小さい良好な発泡粒子を得ることができる。

[0072] また、発泡倍率が１８～２５倍の高発泡倍率の発泡粒子においては、少なくともセル構造の均一性が良好になる。より具体的には、構成する粒子セル間のセル径、言い換えると１つの発泡粒子における最小平均セル径と最大平均セル径との差（以下、単にセル径差と称する場合がある）が７０μｍ以下である。なお、セル径差は、例えば、次のようにして算出することが可能である。まず、発泡粒子を切断し、当該切断面を上下左右に４分割する。次いで、４分割した領域それぞれについて平均セル径を算出する。そして、算出された４つの平均セル径のうち、最大値を最大平均セル径とし最小値を最小平均セル径として、これらの差を前記セル径差とする。当該セル径差は、好ましくは５０μｍ以下であり、より好ましくは３０μｍ以下である。前記セル径差が７０μｍ以下である場合、成形体としての製品の外観が良くなるため好ましい。セル径差は、小さい程好ましい。

[0073] すなわち、本実施形態に係るポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、以下の（ｉ）および（ｉｉ）を満たす。

[0074] （ｉ）発泡倍率が１８～２５倍である、

（ｉｉ）発泡粒子の切断面を４分割した領域それぞれにて算出された４つの平均セル径のうち、最小平均セル径と最大平均セル径との差が７０μｍ以下である。

[0075] 上述したように、発泡倍率が比較的高い従来の発泡粒子は、セル構造が不

均一になる傾向がある。本実施形態に係るポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、発泡倍率が高いにも関わらずセル構造が均一であるという特徴がある。

[0076] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0077] 〔まとめ〕

本発明の態様１に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、耐圧容器７内で熱可塑性樹脂粒子（樹脂粒子９）を水系分散媒１０に分散させて分散液を調製する分散液調製工程と、発泡剤として炭酸ガスを使用して、前記分散液を前記熱可塑性樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、前記耐圧容器７内の内圧よりも低圧雰囲気下（低圧容器１３）に放出することによって発泡させる発泡工程と、を含み、前記発泡工程は、前記耐圧容器７中の混合物を放出部（絞り盤１）から放出する際に、当該混合物を曲面１４ａに衝突させる衝突工程を含む。

[0078] 本発明の態様２に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、態様１において、前記混合物の前記曲面１４ａに対する衝突角度θは、１３°以上である。

[0079] 本発明の態様３に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、態様１または２において、前記混合物の前記曲面１４ａに対する衝突角度θは、１５～２５°である。

[0080] 本発明の態様４に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、態様１～３の何れかにおいて、前記放出部（絞り盤１）から前記曲面１４ａまでの距離をＬとしたとき、前記衝突工程では、５０ｍｍ≦Ｌ≦６００ｍｍで前記混合物を前記曲面１４ａに衝突させる。

[0081] 本発明の態様５に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、態様１～４の何れかにおいて、前記放出部（絞り盤１）は、前記混合物が放出されるオリフィス５を備えており、前記オリフィス５の口径h_aは、６ｍｍ以上である。

[0082] 本発明の態様６に係る熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法は、態様１～５の何れかにおいて、製造する発泡粒子の発泡倍率が１０～２５倍である。

[0083] 本発明の態様７に係る熱可塑性樹脂発泡粒子は、発泡倍率が１８～２５倍であり、構成する粒子セル間のセル径の差が７０μｍ以下である。

実施例

[0084] 以下、実施例及び比較例を用いて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されて解釈されるべきではない。

[0085] ＜発泡粒子の発泡倍率のバラツキ測定＞

ポリオレフィン系樹脂発泡粒子１ｋｇを、ＪＩＳ　Ｚ８８０１の標準篩（呼び寸法１、１．１８、１．４、１．７、２、２．３６、２．８、３．３５、４、４．７５、５．６の１１種の篩）で篩い分けした。各篩に残るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の重量分率Ｗｉ、発泡倍率Ｋｉを測定し、下記の式（１）から平均発泡倍率Ｋａｖを算出する。

[0086] [数1]

$$Kav=\Sigma(Ki\times Wi)\cdots\text{式}(1)$$

（ｉ＝各篩を表す）

次に重量分率Ｗｉ、発泡倍率Ｋｉおよび平均発泡倍率Ｋａｖを用いて式（２）

[数2]

$$\sigma m=[\Sigma\{Wi\times(Kav-Ki)^{2}\}]^{1/2}\cdots\text{式}(2)$$

（ｉ＝各篩を表す）

から発泡倍率の標準偏差δｍを計算し、式（３）

[数3]

$$\text{倍率バラツキ}R(\%)=(\sigma m/Kav)\times 100\cdots\text{式}(3)$$

から倍率バラツキＲ（％）を求めた。なお、発泡倍率のバラツキは、１０％未満を合格レベルとした。

[0087] なお、各篩に残るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡倍率Ｋｉは、次のようにして求めた。まず、各篩に残るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の重量Ｇｉを０．００１ｇまで正確に秤量した（小数点以下４桁目を四捨五入）。次いで、秤量された重量既知のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を２３℃の水１００ｍｌが収容されたメスシリンダー内の水に水没させたときに上昇した目盛りから、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の体積ｙｉ（ｃｍ^3）を読み取った。そして、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の重量Ｇｉ（ｇ）をポリオレフィン系樹脂発泡粒子の体積ｙｉ（ｃｍ^3）で除し、これをｇ／Ｌ単位に換算することにより各篩いのポリオレフィン系樹脂発泡粒子の見かけ密度ｄｉ求めた。最後に基材樹脂の密度ｄｓ（＝９００ｇ／Ｌ）との比から発泡倍率Ｋｉ＝ｄｓ／ｄｉを求めた。

[0088] ＜発泡粒子のセル構造均一性の評価＞

気泡膜が破壊されないように充分注意して発泡粒子をほぼ中央で切断した。その切断面について、上下左右に４分割した領域をマイクロスコープで観察し、それぞれの領域での平均セル径を算出した。平均セル径は、長さ１０００μｍに相当する線分を引き、該線分が通る気泡数ｎを測定した。そして、上記気泡数ｎから気泡径を１０００／ｎ（μｍ）で算出した。なお、平均セル径の算出は、発泡粒子３０粒それぞれについて行った。

[0089] 発泡粒子３０粒それぞれについて、最小平均セル径および最大平均セル径を算出した。そして、算出された、最小平均セル径と最大平均セル径との差（セル径差）に基づき、セル構造均一性の評価を以下のように行った。なお、この評価は、３０粒の発泡粒子間での前記セル径の平均値に基づいて行われた。

[0090] 最小平均セル径と最大平均セル径との差が

３０μｍ未満：５、

３０μｍ以上６０μｍ未満：４、

６０μｍ以上９０μｍ未満：３、

９０μｍ以上１２０μｍ未満：２、

１２０μｍ以上：１。

[0091] （実施例１）

〔樹脂粒子の製造〕

ポリオレフィン系樹脂であるエチレン－プロピレンランダム共重合体（密度０．９０ｇ／ｃｍ^3、エチレン含有率３％、融点１４５℃、ＭＩ＝７．５ｇ／１０分、曲げ弾性率１０００ＭＰａ）を２６ｍｍφ二軸押出機［東芝機械株式会社製、ＴＥＭ２６－ＳＸ］に供給し、溶融混練した。その後、直径１．２ｍｍφの円筒ダイより押し出し、水冷後カッターで切断し、円柱状のポリオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物粒子（ペレット）（１．２ｍｇ／粒）を得た。得られた樹脂粒子の融点は１４５℃、ＪＩＳＫ７１１２により測定した密度０．９０ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0092] 〔発泡粒子の製造〕

得られた樹脂粒子１００重量部、分散剤として第三リン酸カルシウム［太平化学産業（株）製］０．５重量部および分散助剤としてアルキルスルホン酸ナトリウム（ｎ－パラフィンスルホン酸ソーダ）［花王（株）製、ラテムルＰＳ］０．０３重量部を、水２００重量部と共に図１に示す装置の耐圧容器７内に仕込んだ。その後、炭酸ガスを３．５重量部仕込み、耐圧容器７内にて水分散液を攪拌しながら、１５１℃まで加熱した。このときの耐圧容器７内の圧力は約１．７ＭＰａであった。その後、炭酸ガスを追加圧入して２．２ＭＰaまで昇圧した。前記発泡温度、発泡圧力で２０分間保持した後、耐圧容器７下部のバルブ８を開いて水系分散液を、口径h_aが８ｍｍのオリフィス５を有する１穴の絞り盤１から低圧容器１３へ放出した。そして、低圧容器１３内にて、水系分散液を曲率半径１０００ｍｍの曲面１４ａに衝突させて、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得た（衝突工程）。この衝突工程では、絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを１５０ｍｍとし、衝突角度θを１８°とした。また、本実施例１では、製造される発泡粒子の目標発泡倍率を１４倍とした。

[0093] 得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セ

ル構造の均一性を評価した。

[0094] （実施例２）

絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを５０ｍｍとしたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0095] （実施例３）

絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを３００ｍｍとしたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0096] （実施例４）

絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを６００ｍｍとしたこと、および目標発泡倍率を１３倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0097] （実施例５）

衝突角度θを１５°としたこと、および目標発泡倍率を１３倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0098] （実施例６）

衝突角度θを２５°としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0099] （実施例７）

目標発泡倍率を９倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0100] （実施例８）

目標発泡倍率を２０倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0101] （実施例９）

絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを５ｍｍとしたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0102] （実施例１０）

絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを７００ｍｍとしたこと、および目標発泡倍率を１３倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0103] （実施例１１）

衝突角度θを１３°としたこと、および目標発泡倍率を１２倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0104] （実施例１２）

衝突角度θを３０°としたこと、および目標発泡倍率を１４倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0105] （比較例１）

曲面１４ａの代わりに平板状の衝突板に水系分散液を衝突させたこと、衝突角度θを２０°としたこと、絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌを３００ｍｍとしたこと、および目標発泡倍率を１２倍としたこと以外は、実施例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0106] （比較例２）

目標発泡倍率を２０倍としたこと以外は、比較例１と同様の方法で発泡粒子を得た。得られた発泡粒子について、発泡倍率のバラツキを測定するとともに、セル構造の均一性を評価した。

[0107] 実施例１～１２、並びに比較例１および２の発泡粒子の発泡倍率のバラツキおよびセル構造の均一性の評価結果を表１に示す。

[0108]

[表1]

	オリフィス径	衝突面	衝突角度	放出部から衝突面までの中心距離L	発泡倍率	発泡倍率のバラツキ	最大平均セル径（発泡粒子30粒）	最小平均セル径（発泡粒子30粒）	セル径の差	セル構造の均一性
	mm	-	°	mm	倍	%	μm	μm	μm	1-5
実施例1	8	曲面	18	150	14	3.1	170	150	20	5
実施例2	8	曲面	18	50	14	3.0	175	155	20	5
実施例3	8	曲面	18	300	14	3.1	175	150	25	5
実施例4	8	曲面	18	600	13	4.5	190	150	40	4
実施例5	8	曲面	15	150	13	5.0	190	150	40	4
実施例6	8	曲面	25	150	14	3.5	180	130	50	4
実施例7	8	曲面	18	150	9	5.0	150	125	25	5
実施例8	8	曲面	18	150	20	2.5	220	180	40	4
実施例9	8	曲面	18	5	14	3.0	160	50	110	2
実施例10	8	曲面	18	700	13	6.0	215	145	70	3
実施例11	8	曲面	13	150	12	7.0	205	150	55	4
実施例12	8	曲面	30	150	14	3.0	165	50	115	2
比較例1	8	衝突板	20	300	12	15.0	160	80	80	3
比較例2	8	衝突板	20	300	20	3.0	165	50	115	2

表１の結果から、実施例１～１２の発泡粒子は、発泡倍率のバラツキが１０％以下であり、バラツキが良好であった。一方、比較例１の発泡粒子は、

発泡倍率のバラツキが１０％を超え、バラツキが良好ではなかった。それゆえ、実施例１～１２の発泡粒子は、比較例１の発泡粒子よりも発泡倍率のバラツキが低減されていることが分かった。また、実施例１～７、９～１２と比較例１との比較から、目標発泡倍率が１２～１４倍程度の低発泡倍率で発泡粒子を製造した場合、曲面１４ａを有する衝突板１４を用いることにより、少なくとも発泡倍率のバラツキを低減できることが分かった。また、衝突角度については、衝突面が曲面であり、且つ衝突角度が１３°以上である場合、発泡倍率のバラツキが７％以下となり良好であることがわかった。

[0109] また、実施例８では、目標発泡倍率が２０倍程度の高発泡倍率で発泡粒子を製造している。製造された発泡粒子は、（ｉ）発泡倍率が２０倍であり、（ｉｉ）セル構造の均一性の評価が４であった。すなわち、（ｉｉ）最小平均セル径と最大平均セル径との差が７０μｍ以下であった。

[0110] 一方、比較例２では、目標発泡倍率が２０倍程度の高発泡倍率で発泡粒子を製造した場合、セル構造の均一性の評価が２であった。すなわち、最小平均セル径と最大平均セル径との差が７０μｍを超えていた。

[0111] 実施例８と比較例２との比較結果から、目標発泡倍率が２０倍程度の高発泡倍率で発泡粒子を製造した場合、曲面１４ａを有する衝突板１４を用いることにより、少なくともセル構造が均一な発泡粒子を得ることができることが分かった。

[0112] また、実施例１～４と実施例９および１０との比較から、絞り盤１と衝突板１４との距離Ｌが５０～６００ｍｍである場合、発泡倍率のバラツキがより低減されるとともに、セル構造も均一になることがわかった。さらに、実施例１、実施例５および６と実施例１１および１２との比較から、衝突角度θが１５°～２５°である場合、発泡倍率のバラツキが５％以下となり非常にバラツキが少なく、且つ、セル構造の均一性の評価が４以上となりセル構造も均一になることがわかった。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明は、例えば、緩衝包装材、物流資材、断熱材、土木建築部材、自動

車部材などの製造に使用される発泡粒子に好適に用いることが可能である。

符号の説明

[0114]

１	絞り盤（放出部）
２	筒体
３	オリフィス板
４	スリット形状
５	オリフィス
６	放出配管
７	耐圧容器
８	バルブ
９	樹脂粒子
１０	水系分散媒
１１	発泡粒子
１４	衝突板
１４ａ	曲面
１３	低圧容器

請求の範囲

[請求項1] 耐圧容器内で熱可塑性樹脂粒子を水系分散媒に分散させて分散液を調製する分散液調製工程と、

発泡剤として炭酸ガスを使用して、前記分散液を前記熱可塑性樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱し加圧した後、前記耐圧容器内の内圧よりも低圧雰囲気下に放出することによって発泡させる発泡工程と、を含み、

前記発泡工程は、前記耐圧容器中の混合物を放出部から放出する際に、当該混合物を曲面に衝突させる衝突工程を含む、熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項2] 前記混合物の前記曲面に対する衝突角度は、１３°以上である、請求項１に記載の熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項3] 前記混合物の前記曲面に対する衝突角度は、１５°～２５°である、請求項１または２に記載の熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項4] 前記放出部から前記曲面までの距離をＬとしたとき、

前記衝突工程では、５０ｍｍ≦Ｌ≦６００ｍｍで前記混合物を前記曲面に衝突させる、請求項１～３の何れか１項に記載の熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項5] 前記放出部は、前記混合物が放出されるオリフィスを備えており、

前記オリフィスの口径は、６ｍｍ以上である、請求項１～４の何れか１項に記載の熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

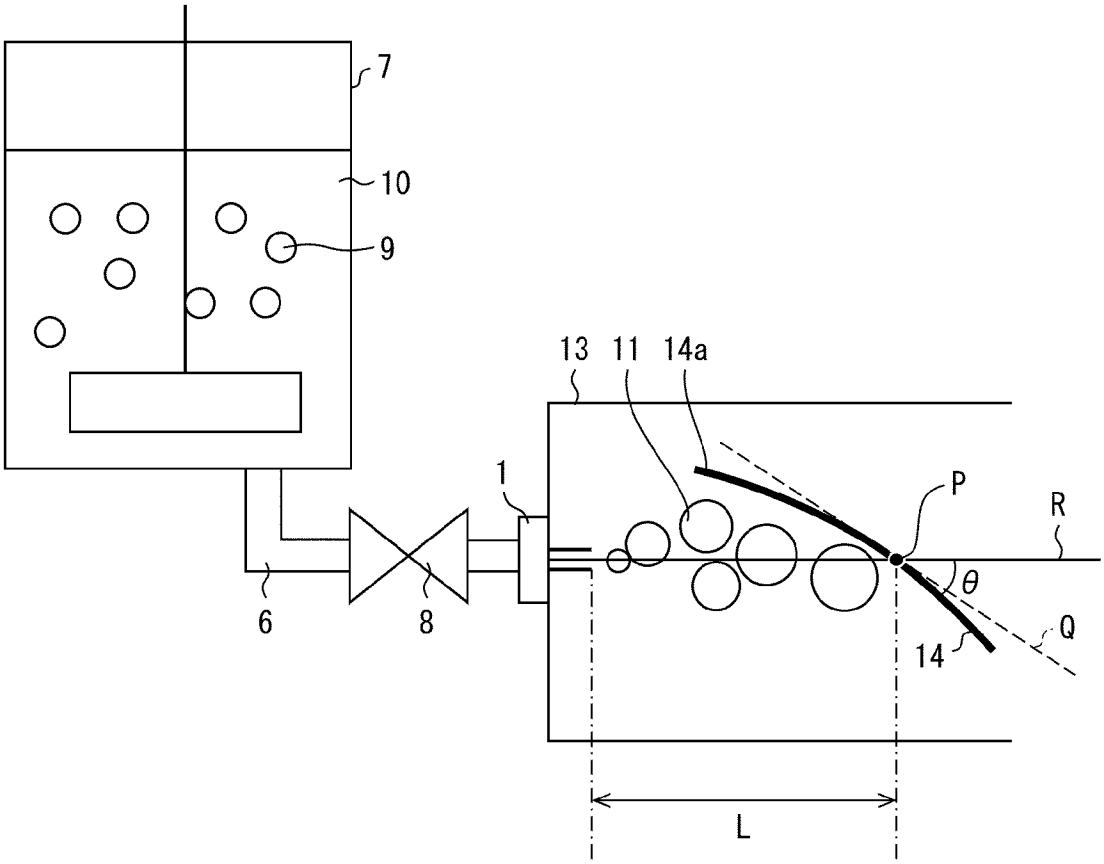
[請求項6] 製造する発泡粒子の発泡倍率が１０～２５倍である、請求項１～５の何れか１項に記載の熱可塑性樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項7] 発泡倍率が１８～２５倍であり、

構成する粒子セル間のセル径の差が７０μｍ以下である、熱可塑性樹脂発泡粒子。

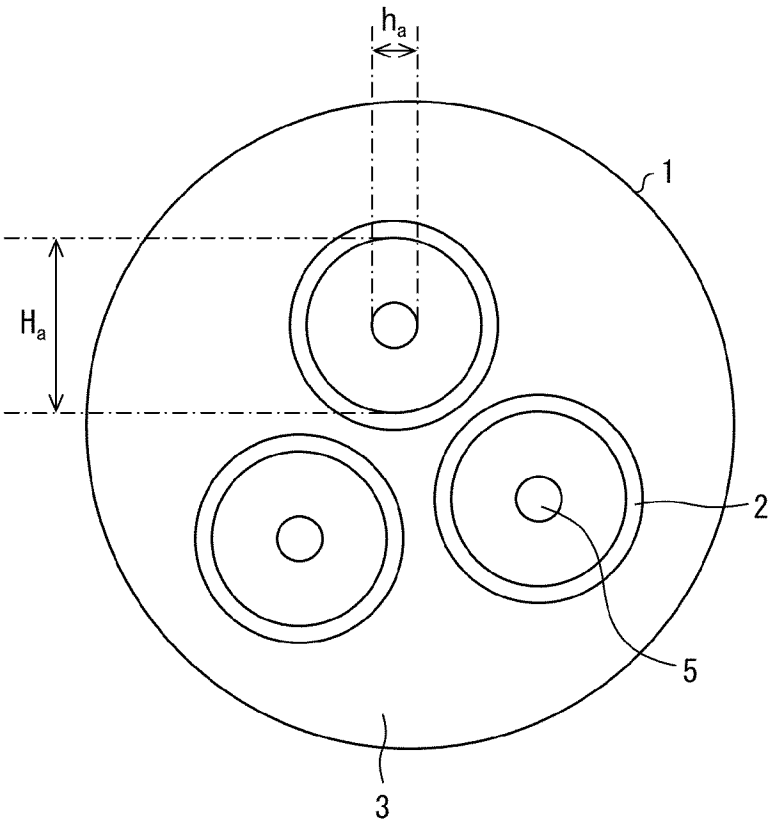
[図1]

図 1



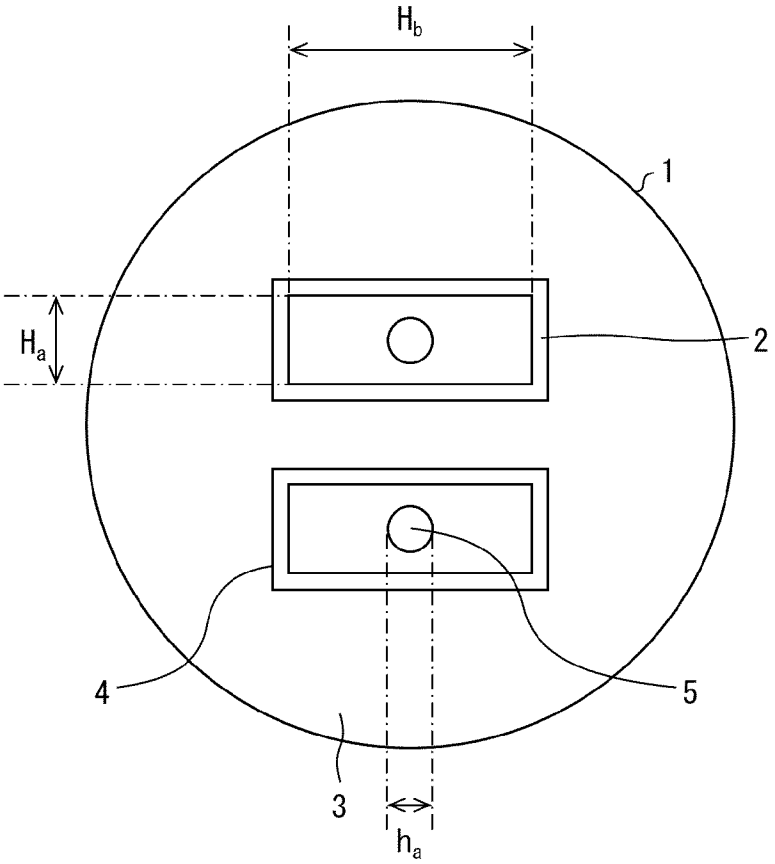
[図2]

図 2



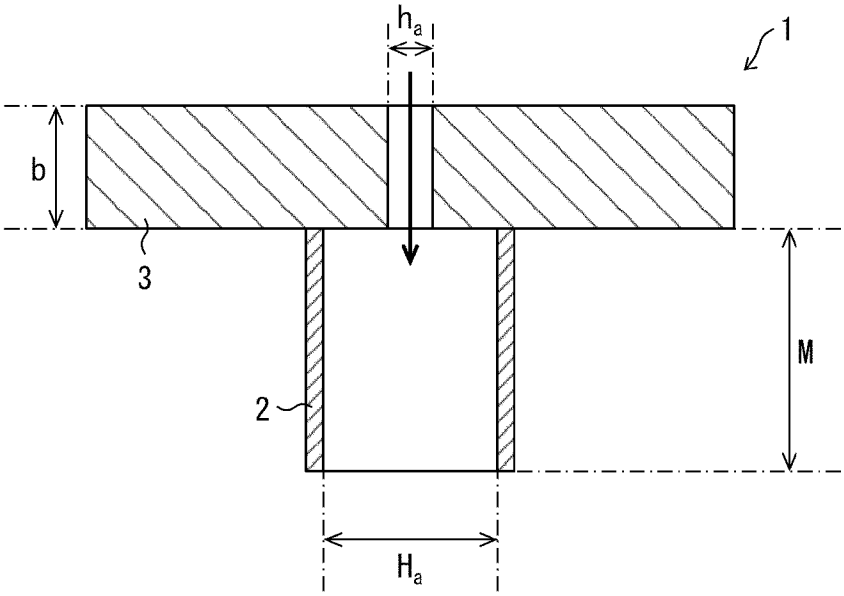
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J9/18(2006.01)i
FI: C08J9/18CES

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)
Int.Cl. C08J9/00-9/42, B29C44/00-44/60, B29C67/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/085337 A1 (KANEKA CORPORATION) 15.09.2005 (2005-09-15), claims 1, 2, page 2, lines 25-27, page 3, lines 22-25, page 4, line 14 to page 20, line 3, examples 2-9, tables 1, 2	1-4, 6
X	JP 2003-82148 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 19.03.2003 (2003-03-19), claims, paragraphs [0011]-[0069], examples	1, 4
A	JP 2014-98161 A (KANEKA CORPORATION) 29.05.2014 (2014-05-29)	1-7
A	JP 2016-222849 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 28.12.2016 (2016-12-28)	1-7
A	JP 2010-31265 A (KANEKA CORPORATION) 12.02.2010 (2010-02-12)	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 02.04.2020	Date of mailing of the international search report 14.04.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001944

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 2000-263627 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 26.09.2000 (2000-09-26)	1-7
A	JP 2000-351867 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 19.12.2000 (2000-12-19)	1-7
A	JP 2002-355816 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 10.12.2002 (2002-12-10)	1-7
A	JP 6-192464 A (JSP CORPORATION) 12.07.1994 (1994-07-12)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/001944

WO 2005/085337 A1	15.09.2005	(Family: none)
JP 2003-82148 A	19.03.2003	US 2002/0198270 A1 claims, paragraphs [0018]-[0132], examples EP 1262513 A1
JP 2014-98161 A	29.05.2014	(Family: none)
JP 2016-222849 A	28.12.2016	(Family: none)
JP 2010-31265 A	12.02.2010	(Family: none)
JP 2000-263627 A	26.09.2000	US 6130266 A
JP 2000-351867 A	19.12.2000	US 6506807 B1 EP 1061096 A1
JP 2002-355816 A	10.12.2002	US 2002/0198270 A1 EP 1262513 A1
JP 6-192464 A	12.07.1994	US 5391581 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/001944

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 9/18(2006.01)i
FI: C08J9/18 CES

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））

C08J9/00-9/42;B29C44/00-44/60,B29C67/20

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

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
X	WO 2005/085337 A1 (株式会社カネカ) 15.09.2005 (2005-09-15) 請求項1，請求項2，第2頁第25行-27行，第3頁第22行-25行，第4頁第14行-第20頁第3行，実施例2-9，表1-2	1-4，6
X	JP 2003-82148 A (鐘淵化学工業株式会社) 19.03.2003 (2003-03-19) 特許請求の範囲，[0011]-[0069]，実施例	1,4
A	JP 2014-98161 A (株式会社カネカ) 29.05.2014 (2014-05-29)	1-7
A	JP 2016-222849 A (旭化成株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28)	1-7
A	JP 2010-31265 A (株式会社カネカ) 12.02.2010 (2010-02-12)	1-7
A	JP 2000-263627 A (鐘淵化学工業株式会社) 26.09.2000 (2000-09-26)	1-7
A	JP 2000-351867 A (鐘淵化学工業株式会社) 19.12.2000 (2000-12-19)	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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
02.04.2020	14.04.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
福井　弘子 4F 5814
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/001944

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 2002-355816 A (鐘淵化学工業株式会社) 10.12.2002 (2002-12-10)	1-7
A	JP 6-192464 A (株式会社ジェイエスピー) 12.07.1994 (1994-07-12)	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/001944

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2005/085337 A1	15.09.2005	（ファミリーなし）	
JP 2003-82148 A	19.03.2003	US 2002/0198270 A1 Claims,[0018]-[0132], Examples EP 1262513 A1	
JP 2014-98161 A	29.05.2014	（ファミリーなし）	
JP 2016-222849 A	28.12.2016	（ファミリーなし）	
JP 2010-31265 A	12.02.2010	（ファミリーなし）	
JP 2000-263627 A	26.09.2000	US 6130266 A	
JP 2000-351867 A	19.12.2000	US 6506807 B1 EP 1061096 A1	
JP 2002-355816 A	10.12.2002	US 2002/0198270 A1 EP 1262513 A1	
JP 6-192464 A	12.07.1994	US 5391581 A	