

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7323852号
(P7323852)

(45)発行日 令和5年8月9日(2023.8.9)

(24)登録日 令和5年8月1日(2023.8.1)

(51)国際特許分類

C 0 8 J 9/22 (2006.01)

F I

C 0 8 J

9/22

C E S

請求項の数 12 (全36頁)

(21)出願番号 特願2022-568982(P2022-568982)
(86)(22)出願日 令和4年6月17日(2022.6.17)
(86)国際出願番号 PCT/JP2022/024274
(87)国際公開番号 WO2022/270426
(87)国際公開日 令和4年12月29日(2022.12.29)
審査請求日 令和4年11月11日(2022.11.11)
(31)優先権主張番号 特願2021-105922(P2021-105922)
(32)優先日 令和3年6月25日(2021.6.25)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者 000131810
株式会社ジェイエスピー
東京都千代田区丸の内三丁目4番2号
(74)代理人 110000648
弁理士法人あいち国際特許事務所
(72)発明者 坂村 拓映
栃木県鹿沼市さつき町5 株式会社ジェ
イエスピー 鹿沼第二工場内
(72)発明者 太田 肇
栃木県鹿沼市さつき町5 株式会社ジェ
イエスピー 鹿沼第二工場内
審査官 松浦 裕介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂発泡粒子、その製造方法、及びポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

貫通孔を有する筒形状のポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、

上記発泡粒子における上記貫通孔の平均孔径 d が1 mm未満であるとともに、上記発泡粒子の平均外径 D に対する上記平均孔径 d の比 d/D が0.4以下であり、

上記発泡粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層と、該発泡芯層を被覆する、ポリオレフィン系樹脂から構成された融着層とを有し、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_{mc} と上記融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点 T_{ms} との差 $[T_{mc} - T_{ms}]$ が5℃以上35℃以下であり、

上記発泡芯層と上記融着層との質量比が、発泡芯層：融着層＝99.5：0.5～85：15であり、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が800 MPa以上1200 MPa未満であり、融点 T_{mc} が150℃以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項2】

貫通孔を有する筒形状のポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、

上記発泡粒子における上記貫通孔の平均孔径 d が1 mm未満であるとともに、上記発泡粒子の平均外径 D に対する上記平均孔径 d の比 d/D が0.4以下であり、

上記発泡粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層と、該発泡芯層を被覆する、ポリオレフィン系樹脂から構成された融着層とを有し、

上記発泡芯層は、エチレン-プロピレン二元共重合体又はブテン-プロピレン二元共重合

体から構成され、上記融着層は、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又は高密度ポリエチレンから構成され、
 上記発泡芯層と上記融着層との質量比が、発泡芯層：融着層＝99.5：0.5～85：1.5であり、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が800MPa以上1200MPa未満であり、融点Tmcが150℃以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項3】

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点Tmcが135℃以上である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項4】

上記貫通孔の貫通方向に対して垂直な方向での上記発泡粒子の断面において、上記貫通孔の円形度が0.90以上である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項5】

上記発泡粒子の嵩密度に対する見掛け密度の比が1.7以上1.9以下である、請求項請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項6】

上記発泡粒子の平均外径Dが2mm以上5mm以下である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項7】

上記発泡粒子の下記式（I）により表される平均肉厚tが1.2mm以上2mm以下である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

$$\text{平均肉厚 } t = (\text{上記平均外径 } D - \text{上記平均孔径 } d) / 2 \quad \dots (I)$$

【請求項8】

上記発泡粒子の独立気泡率が90%以上である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項9】

上記融着層は、ポリオレフィン系樹脂から構成されており、該融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点が上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点よりも低い、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項10】

上記発泡粒子の見掛け密度が10kg/m³以上100kg/m³以下である、請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項11】

請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体であって、

該発泡粒子成形体の開放気泡率が2.5%以上12%以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体。

【請求項12】

請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造する方法であって、

密閉容器内で、貫通孔を有する筒形状の多層樹脂粒子を分散媒中に分散させる工程と、

上記分散媒中に分散させた上記多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる工程と、

上記発泡剤を含む上記多層樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を製造する工程と、を有し、

上記多層樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された芯層と、該芯層を被覆する融着層とを有し、

上記多層樹脂粒子における上記貫通孔の平均孔径drが0.25mm未満であるとともに、上記多層樹脂粒子の平均外径Drに対する上記平均孔径drの比dr/Drが0.4以下であり、

上記多層樹脂粒子における上記芯層と上記融着層との質量比が、芯層：融着層＝99.5：0.5～85：1.5であり、

10

20

30

40

50

上記芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が800MPa以上1200MPa未満であり、かつ融点 T_{mrc} が150℃以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、貫通孔を有する筒形状のポリプロピレン系樹脂発泡粒子及びその製造方法、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形してなる発泡粒子成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体は、軽量で、緩衝性、剛性等に優れるため、梱包材、容器、緩衝材等の種々の用途に用いられている。ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体は、例えば、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内に充填し、スチームで加熱することにより、発泡粒子を二次発泡させると共にその表面を溶融させて相互に融着させて、所望の形状に成形するという型内成形法によって製造される。

【0003】

発泡粒子成形体は、上記のごとく、発泡粒子の型内成形により製造されるが、型内成形直後の発泡粒子成形体は、二次発泡により膨らみやすい。そのため、所望形状の発泡粒子成形体を得るためには、通常、成形型内で水や空気等により発泡粒子成形体を冷却させた後に離型する。

【0004】

型内成形後の発泡粒子成形体を常温で保管すると、型内成形時に発泡粒子成形体の気泡内へ流入していたスチームが気泡中で凝縮し、気泡内が負圧となり、発泡粒子成形体に体積収縮が生じて成形体が大きく変形することがある。そのため、発泡粒子成形体を離型した後に、たとえば60℃から80℃程度の温度に調整された高温雰囲気下で所定時間静置させて発泡粒子成形体の形状を回復させる養生工程が通常は必要である。

【0005】

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内成形において、養生工程は、設備投資が必要であったり、その工程に手間を要することから、養生工程を省略することは、発泡粒子成形体の生産性の大幅な向上に繋がる。たとえば、特許文献1には、発泡層と融着層とからなる発泡粒子を粒子間に空隙を維持したまま融着させる技術が開示されており、特許文献1によれば、養生工程を省略できるとしている。また、特許文献2には、融点、メルトフローインデックス、及びZ平均分子量等が特定の範囲に調製されたポリプロピレン系樹脂を用いた発泡粒子を型内成形する技術が開示されており、特許文献2によれば、養生時間を短縮できるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2003-39565号公報

特開2000-129028号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載された技術では、養生工程を省略できるものの、成形体の発泡粒子間に多数の空隙が形成されるため、発泡粒子成形体の外観が著しく悪く、その用途によっては剛性が不十分であった。特許文献2の技術に記載された技術では、養生工程を短縮できるものの依然として養生工程を必要とするものであり、養生工程を省略した場合には、発泡粒子成形体が著しく収縮、変形してしまい、所望形状を有する発泡粒子成形体を得ることが困難であった。

【0008】

10

20

30

40

50

近年、例えば自動車用部材の用途において、曲げ弾性率 800MPa 以上 1200MPa 未満のポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子の需要が高まっている。このような発泡粒子は、型内成形性に優れると共に、発泡粒子成形体の剛性にも優れ、エネルギー吸収性能等の特性を所望範囲に調整させやすいからである。しかし、上記曲げ弾性率を有するポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とする発泡粒子を用いて密度の小さな発泡粒子成形体を型内成形する場合においては、養生工程を省略すると、発泡粒子成形体が著しく収縮、変形してしまい、所望形状を有する発泡粒子成形体を得ることが困難であった。

【0009】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、軽量で、養生工程を省略しても、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた発泡粒子成形体を型内成形により製造可能なポリプロピレン系樹脂発泡粒子、その製造方法を提供しようとするものである。また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形してなり、軽量で、外観及び剛性に優れたポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、貫通孔を有する筒形状のポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、上記発泡粒子における上記貫通孔の平均孔径 d が 1mm 未満であるとともに、上記発泡粒子の平均外径 D に対する上記平均孔径 d の比 d/D が 0.4 以下であり、

上記発泡粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層と、該発泡芯層を被覆する、ポリオレフィン系樹脂から構成された融着層とを有し、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_{mc} と上記融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点 T_{ms} との差 $[T_{mc} - T_{ms}]$ が 5°C 以上 35°C 以下であり、

上記発泡芯層と上記融着層との質量比が、発泡芯層：融着層 = $99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ であり、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が 800MPa 以上 1200MPa 未満であり、融点 T_{mc} が 150°C 以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子にある。

本発明の他の態様は、貫通孔を有する筒形状のポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、上記発泡粒子における上記貫通孔の平均孔径 d が 1mm 未満であるとともに、上記発泡粒子の平均外径 D に対する上記平均孔径 d の比 d/D が 0.4 以下であり、

上記発泡粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層と、該発泡芯層を被覆する、ポリオレフィン系樹脂から構成された融着層とを有し、

上記発泡芯層は、エチレン-プロピレン二元共重合体又はブテン-プロピレン二元共重合体から構成され、上記融着層は、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、又は高密度ポリエチレンから構成され、

上記発泡芯層と上記融着層との質量比が、発泡芯層：融着層 = $99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ であり、

上記発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が 800MPa 以上 1200MPa 未満であり、融点 T_{mc} が 150°C 以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子にある。

【0011】

本発明のさらに他の態様は、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体であって、

該発泡粒子成形体の開放気泡率が 2.5% 以上 12% 以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体にある。

【0012】

本発明のさらに別の他の態様は、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造する方法であって、

密閉容器内で、貫通孔を有する筒形状の多層樹脂粒子を分散媒中に分散させる工程と、

10

20

30

40

50

上記分散媒中に分散させた上記多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる工程と、
上記発泡剤を含む上記多層樹脂粒子を発泡させて発泡粒子を製造する工程と、を有し、
上記多層樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された芯層と、該芯層を被覆する融着層とを有し、

上記多層樹脂粒子の上記貫通孔の平均孔径 d_r が 0.25 mm 未満であるとともに、上記多層樹脂粒子の平均外径 D_r に対する上記平均孔径 d_r の比 d_r / D_r が 0.4 以下であり、

上記芯層と上記融着層との質量比が、芯層：融着層 = $99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ であり、

上記芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が 800 MPa 以上 1200 MPa 未満、かつ融点 T_{mrc} が 150°C 以下である、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法にある。

【発明の効果】

【0013】

上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子によれば、軽量で、養生工程を省略しても、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた発泡粒子成形体を型内成形により製造することができる。また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、低温から高温までの幅広い成形加熱温度にて成形することが可能であり、成形サイクルも短い。

また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体は、軽量化が容易であり、外観及び剛性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、発泡粒子の外観の模式図である。

【図2】図2は、発泡粒子の貫通孔の貫通方向と平行方向での発泡粒子断面の模式図である。

【図3】図3は、発泡粒子の貫通孔の貫通方向と直交方向での発泡粒子断面の模式図である。

【図4】図4は、高温ピークの面積の算出方法を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書において、数値範囲を表す「 $A \sim B$ 」は、「 A 以上 B 以下」と同義であり、その数値範囲の端点である A 及び B の値を含むものとして用いることとする。また、下限として数値又は物性値を表現する場合、その数値又は物性値以上であることを意味し、上限として数値又は物性値を表現する場合、その数値又は物性値以下であることを意味する。また、「重量%」と「質量%」、「重量部」と「質量部」は、それぞれ実質的に同義である。また、本明細書において、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子のことを適宜「発泡粒子」といい、発泡粒子成形体のことを適宜「成形体」という。なお、ポリプロピレン系樹脂から構成される発泡芯層を有する発泡粒子は、一般に、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子と呼ばれる。

【0016】

発泡粒子は、発泡粒子成形体の製造に用いることができる。具体的には、多数の発泡粒子を成形型内に充填し、スチーム等の加熱媒体を供給して上記発泡粒子を相互に融着させる成形工程を行うことにより成形体を製造することができる。つまり、発泡粒子を型内成形することにより、成形体を得ることができる。

【0017】

発泡粒子は、貫通孔を有する筒形状である。貫通孔の平均孔径 d は 1 mm 未満であるとともに、発泡粒子の平均外径 D に対する平均孔径 d の比 d / D が 0.4 以下である。発泡粒子は、発泡芯層と融着層とを有し、発泡芯層と融着層との質量比が、発泡芯層：融着層 = $99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ である。発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は 800 MPa 以上 1200 MPa 未満であり、融点 T_{mc} は 150°C 以下であ

10

20

30

40

50

る。このような発泡粒子を型内成形することにより、密度の低い成形体を製造する場合であっても、養生工程を省略することが可能になる。すなわち、離型後の成形体を例えば60℃から80℃程度の温度に調整された高温雰囲気下で所定時間静置させる養生工程を省略しても、軽量で、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた発泡粒子成形体を製造することができる。養生工程を省略する場合には、例えば、離型後の成形体をたとえば23℃の環境中で12時間以上静置することにより、成形体の形状を安定させることができる。なお、上記製造方法では、成形型内に充填する前の発泡粒子に予め内圧を付与する前処理加圧を行ってもよいし、前処理加圧を行わなくてもよい。前処理加圧を行わなくても、養生工程を省略しつつ、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた、軽量の発泡粒子成形体を製造することができる。これは、発泡粒子が適度な二次発泡性を有しているためであると考えられる。また、上記発泡粒子を用いることにより、養生工程を省略して成形を行うことが可能になるが、養生工程を行うことも可能である。

10

【0018】

図1～図3に、発泡粒子を例示するが、本発明はこれらの図面に限定されるものではない。図1及び図2に示されるように、発泡粒子1は、筒形状であり、貫通孔11を有する。発泡粒子1は、発泡芯層2と融着層3とを有し、融着層3は、発泡芯層2を被覆する。

【0019】

図3に、貫通孔11の貫通方向に対して垂直な方向（つまり、貫通方向と直交方向）での発泡粒子1の断面を示す。この発泡粒子1の断面において、貫通孔11の円形度は、0.90以上であることが好ましい。この場合には、貫通孔が各方向からの圧縮に対して潰れにくくなるため、後述する成形体の開放気泡率の調整がより容易になるとともに、成形体の圧縮物性がより向上する。また、成形体の物性のばらつきが抑制されるという効果が得られる。これらの効果がより向上するという観点から、貫通孔の円形度は、0.92以上であることがより好ましく、0.95以上であることがさらに好ましい。貫通孔の円形度は、たとえば貫通孔を形成するためのダイの形状を変更したり、通常25℃程度の水温で行われていたストランドを冷却する際の水温を低温（例えば15℃以下）に調整したりすることにより、上記範囲に調整することができる。貫通孔の円形度の上限は、1である。本開示の発泡粒子は、後述するように、貫通孔の平均孔径dが1mm未満である。このような平均孔径dの小さな発泡粒子は、製造時において貫通孔が潰れやすく、円形度が小さくなりやすいが、上記方法によれば、円形度の高い発泡粒子を得ることができる。

20

30

【0020】

貫通孔の円形度は、次のようにして、測定、算出される。発泡粒子群から無作為に選択した50個以上の発泡粒子を、切断面の面積が最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、貫通孔部分の断面積S（具体的には、開口面積）及び周囲長C（つまり、開口部の周長）を求める。円形度は、以下の式（α）により求めることができる。

$$\text{円形度} = 4\pi S / (C \times C) \cdots (\alpha)$$

ここで、 π は円周率を意味する。

なお、各発泡粒子の貫通孔の大きさが、貫通孔径が貫通方向に一樣でない場合であっても、各発泡粒子の貫通孔の円形度は、上記のように発泡粒子の切断面の面積が最大となる位置での貫通孔の円形度によって定められる。

40

【0021】

上記のごとく、発泡粒子が貫通孔を有するため、より低い成形加熱温度（つまり、低い成形圧）での成形が可能になる。これは、貫通孔の平均孔径d、及び発泡粒子の平均外径Dに対する平均孔径dの比d/Dが比較的小さい範囲にあり、適度な二次発泡性を有しているためであると考えられる。また、成形工程では発泡粒子を充填した密閉容器内にスチーム等の加熱媒体を導入して発泡粒子を二次発泡させつつ相互に融着させて成形するが、貫通孔があると貫通孔の中にも加熱媒体が通ることにより、発泡粒子が内外から加熱され、二次発泡性が向上するためであると考えられる。さらに、低い温度で成形が可能であるため、型内成形後に、成形体の変形や著しい収縮が抑制され、養生工程を省略しても所望

50

形状の成形体が得られ易くなる。また、適度な二次発泡性を有しているものの、貫通孔を備えており二次発泡性が過度に高くなることがないため、型内成形における水冷時間が短くなり、生産性が向上する。

【0022】

貫通孔を有する筒形状の発泡粒子は、円柱、角柱等の柱状の発泡粒子の軸方向を貫通する筒孔を少なくとも1つ有することが好ましい。発泡粒子は、例えば円柱状であり、その軸方向を貫通する筒孔を有することがより好ましい。

【0023】

発泡粒子が貫通孔を有していない場合には、低い成形加熱温度で成形体を成形することが困難となるおそれがある。また、養生工程を省略した場合には成形体の著しい収縮・変形を抑制することができなくなるおそれがある。一方、発泡粒子が貫通孔を有している場合であっても、平均孔径 d が大きすぎる場合には、外観や剛性が低下するおそれがある。また、この場合には、二次発泡性が低下し、成形可能範囲が狭くなるおそれがある。かかる観点から、発泡粒子の平均孔径 d は上記のごとく 1 mm 未満である。養生工程を省略しても、所望形状を有する成形体を得られると共に、外観及び剛性により優れた成形体を得られるという観点から、発泡粒子の平均孔径 d は、0.95 mm 以下であることが好ましく、0.92 mm 以下であることがより好ましく、0.90 mm 以下であることがさらに好ましい。なお、製造容易性の観点、及び後述する成形体の開放気泡率の調整がより容易になる観点から、発泡粒子の平均孔径 d の下限は、0.2 mm 以上であることが好ましく、0.4 mm 以上であることがより好ましい。

発泡粒子の平均孔径 d は、後述する樹脂粒子における貫通孔の孔径 d_r を調整することのほか、発泡粒子の見掛け密度や高温ピーク熱量を調整することにより調整することができる。また、発泡粒子を二段発泡により製造される二段発泡粒子とすることにより、平均孔径 d をより容易に小さな値に調整することができる。

【0024】

発泡粒子が 1 mm 未満の貫通孔を有することにより、養生工程を省略した場合の成形体の著しい収縮・変形を抑制しやすくなる理由は、明らかではないが、以下のように考えられる。上記発泡粒子を型内成形してなる成形体は、後述するように、発泡粒子の貫通孔等に由来する連通した微小な開放気泡構造を有する。したがって、離型後速やかに成形体内部の気泡まで空気が流入し、成形体全体の内圧が高められる結果、成形体の寸法が早期に安定化しやすくなるためと考えられる。このことから、発泡粒子が貫通孔を有していない場合には、養生工程を省略した場合には成形体の著しい収縮・変形を抑制することができなくなると考えられる。

【0025】

発泡粒子の貫通孔の平均孔径 d は、以下のように求められる。発泡粒子群から無作為に選択した 50 個以上の発泡粒子を、切断面の面積が最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、貫通孔部分の断面積（具体的には、開口面積）を求め、その面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、発泡粒子の貫通孔の平均孔径 d とする。なお、各発泡粒子の貫通孔の大きさが、貫通孔径が貫通方向に一樣でない場合であっても、各発泡粒子の貫通孔径は、上記のように発泡粒子の切断面の面積が最大となる位置での孔径によって定められる。

【0026】

筒形状の発泡粒子の肉厚が増加して発泡粒子の二次発泡性や成形体の剛性が向上するという観点から、発泡粒子の平均外径 D は、好ましくは 2 mm 以上、より好ましくは 2.5 mm 以上、更に好ましくは 3 mm 以上である。一方、成形時の成形型内への充填性を向上させるという観点から、好ましくは 5 mm 以下、より好ましくは 4.5 mm 以下、更に好ましくは 4.3 mm 以下である。

【0027】

発泡粒子の平均外径 D に対する平均孔径 d の比 d/D は 0.4 以下である。比 d/D が

0.4を超える場合には、成形体の外観が低下するおそれがあるとともに、剛性が低下するおそれがある。また、この場合には、型内成形時の発泡粒子の二次発泡性が低下し、成形可能範囲が狭くなるおそれがある。成形体の外観がより良好になるという観点、剛性がより向上するという観点、二次発泡性がより向上するという観点から、 d/D は、0.35以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましく、0.25以下であることがさらに好ましい。なお、後述する成形体の開放気泡率の調整がより容易になるという観点、及び発泡粒子の製造容易性の観点から、比 d/D は、0.1以上であることが好ましい。

【0028】

発泡粒子の平均外径 D は、以下のように求められる。発泡粒子群から無作為に選択した50個以上の発泡粒子を、切断面の面積が最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、発泡粒子の断面積（具体的には、貫通孔の開口部分も含む断面積）を求め、その面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらの算術平均した値を、発泡粒子の平均外径 D とする。なお、各発泡粒子の外径が、貫通方向において一様ではない場合であっても、各発泡粒子の外径は上記のように貫通方向と垂直方向での発泡粒子の切断面の面積が最大となる位置での外径によって定められる。

【0029】

筒形状の発泡粒子の肉厚 t の平均値は1.2mm以上2mm以下であることが好ましい。肉厚 t の平均値がこの範囲内であれば、発泡粒子の肉厚が十分に厚いため、型内成形時の二次発泡性がより向上する。また、外力に対して発泡粒子がより潰れにくくなり、成形体の剛性がより向上する。かかる観点から、発泡粒子の平均肉厚 t は、より好ましくは1.3mm以上、さらに好ましくは1.5mm以上である。

【0030】

発泡粒子の平均肉厚 t は、発泡粒子の表面（つまり、外側表面）から貫通孔の外縁（つまり、発泡粒子の内表面）までの距離であり、下記式（I）により求められる値である。

$$t = (D - d) / 2 \quad \dots (I)$$

d ：貫通孔の平均孔径（mm）

D ：発泡粒子の平均外径（mm）

【0031】

また、発泡粒子の平均外径 D に対する平均肉厚 t の比 t/D は0.35以上0.5以下であることが好ましい。 t/D が上記範囲内であれば、発泡粒子の型内成形において、発泡粒子の充填性がより良好となる。また、水冷時間を短く維持しつつ、二次発泡性をより高めることができる。したがって、外観や剛性に優れる成形体をより低い成形加熱温度で生産性良く製造することができる。

【0032】

発泡粒子の発泡芯層は、ポリプロピレン系樹脂から構成される。本明細書において、ポリプロピレン系樹脂とは、プロピレン単量体の単独重合体及びプロピレンに由来する構成単位を50質量%以上含むプロピレン系共重合体をいう。ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンと他のモノマーとが共重合したプロピレン系共重合体であることが好ましい。プロピレン系共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、ブテン-プロピレン共重合体、ヘキセン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレンと炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体が好ましく例示される。これらの共重合体は、例えば、ランダム共重合体、ブロック共重合体等であり、ランダム共重合体であることが好ましい。また、ポリプロピレン系樹脂は、複数の種類のポリプロピレン系樹脂を含有していてもよい。

【0033】

ポリプロピレン系樹脂は、チーグラ-ナッタ系重合触媒により重合された樹脂であることが好ましい。この場合には、発泡粒子の二次発泡性が向上する。これは、チーグラ-ナッタ系重合触媒により得られるポリプロピレン系樹脂が例えばメタロセン系重合触媒

10

20

30

40

50

により得られるポリプロピレン系樹脂に比べて分子量分布が広がる傾向にあるからであると考えられる。

【0034】

発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂は、本開示の目的、効果を阻害しない範囲でポリプロピレン系樹脂以外の他の重合体を含んでいてもよい。他の重合体としては、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂等のポリプロピレン系樹脂以外の熱可塑性樹脂やエラストマー等が例示される。発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂中の他の重合体の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、0、つまり、発泡芯層は、重合体として実質的にポリプロピレン系樹脂のみを含むことが特に好ましい。

10

【0035】

発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂は、エチレン-プロピレンランダム共重合体であり、共重合体中のエチレン成分の含有量が2.0質量%を超え5.0質量%以下であることが好ましい。なお、エチレン-プロピレンランダム共重合体中のエチレン成分とプロピレン成分との合計が100質量%である。この場合には、より低い成形加熱温度（つまり、低い成形圧）で十分な剛性を有する良好な成形体を成形することが可能となる。この効果がより向上するという観点から、共重合体中のエチレン成分の含有量は2.5質量%以上4.0質量%以下であることがより好ましく、2.8質量%以上3.5質量%以下であることがさらに好ましい。なお、IRスペクトル測定により共重合体中のモノマー成分の含有量を求めることができる。エチレン-プロピレン共重合体のエチレン成分、プロピレン成分は、エチレン-プロピレン共重合体におけるエチレン由来の構成単位、プロピレン由来の構成単位をそれぞれ意味する。また、共重合体中の各モノマー成分の含有量は、共重合体中の各モノマー由来の構成単位の含有量を意味するものとする。

20

【0036】

発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_m は、150℃以下である。融点 T_m が150℃を超える場合には、外観や剛性に優れる良好な発泡粒子成形体を成形するためにはより高い成形温度（つまり、高い成形圧）が必要となるおそれがある。より低圧で良好な成形体を成形可能となる観点から、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_m は148℃以下であることが好ましく、145℃以下であることがより好ましい。一方、発泡粒子成形体の耐熱性や機械的強度等をより高めるという観点からは、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_m は、135℃以上であることが好ましく、138℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることがさらに好ましい。

30

【0037】

ポリプロピレン系樹脂の融点は、JIS K 7121:1987に基づき求められる。具体的には、状態調節としては「(2)一定の熱処理を行なった後、融解温度を測定する場合」を採用し、状態調節された試験片を10℃/minの加熱速度で30℃から200℃まで昇温することによりDSC曲線を取得し、該融解ピークの頂点温度を融点とする。なお、DSC曲線に複数の融解ピークが表れる場合は、最も面積の大きな融解ピークの頂点温度を融点とする。

40

【0038】

また、発泡芯層は、融点の異なる少なくとも2種類のポリプロピレン系樹脂を含む、曲げ弾性率が800MPa以上1200MPa未満のポリプロピレン系樹脂組成物から構成されていてもよい。具体的には、融点140℃を超え150℃以下の第1ポリプロピレン系樹脂70～97重量%と、融点が145℃を超え160℃以下の第2ポリプロピレン系樹脂3～30重量%とを含む（ただし、第1ポリプロピレン系樹脂と第2ポリプロピレン系樹脂との合計が100重量%である）ポリプロピレン系樹脂組成物から構成されることが好ましい。この場合には、低い成形加熱温度を維持しつつ、例えば厚みの厚い肉厚部と厚みの小さな薄肉部とを有する、厚みに厚薄のある成形体を、養生工程を省略して成形する場合の寸法安定性をより安定して高めることができるという効果が得られる。この効果

50

が向上するという観点から、第1ポリプロピレン系樹脂の含有量が75～95重量%であり、第2ポリプロピレン系樹脂の含有量が5～25重量%である（ただし、第1ポリプロピレン系樹脂と第2ポリプロピレン系樹脂との合計が100重量%である）ことがより好ましく、第1ポリプロピレン系樹脂の含有量が80～90重量%であり、第2ポリプロピレン系樹脂の含有量が10～20重量%である（ただし、第1ポリプロピレン系樹脂と第2ポリプロピレン系樹脂との合計が100重量%である）ことがさらに好ましい。また、同様の観点から、第1ポリプロピレン系樹脂の融点が140℃を超え145℃以下であるとともに、第2ポリプロピレン系樹脂の融点が145℃を超え155℃以下であることがより好ましい。なお、ポリプロピレン系樹脂組成物の融点の測定方法は、上述のポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率と同様である。また、ポリプロピレン系樹脂組成物の曲げ弾性率の測定方法は、後述のポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率と同様である。

10

【0039】

また、上記の効果をより向上させる観点からは、第2ポリプロピレン系樹脂の融点 Tm_{c2} と第1ポリプロピレン系樹脂の融点 Tm_{c1} との差（つまり、 $Tm_{c2} - Tm_{c1}$ ）が5℃以上15℃未満であることが好ましく、8℃以上13℃以下であることがより好ましい。

【0040】

発泡性や成形性をより高める観点から、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂のメルトマスフローレート（つまり、MFR）は5g/10分以上であることが好ましく、6g/10分以上であることがより好ましく、7g/10分以上であることがさらに好ましい。一方、成形体の剛性をより高めるという観点から、MFRは12g/10分以下であることが好ましく、10g/10分以下であることがより好ましい。なお、ポリプロピレン系樹脂のMFRは、JIS K7210-1：2014に基づき、試験温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定される値である。

20

【0041】

発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は、800MPa以上1200MPa未満である。発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が800MPa未満の場合には、型内成形後の成形体に収縮や変形が起こり易くなり、また、その程度が大きくなるため、著しい収縮や変形を解消するための養生工程を省略することが困難になる。著しい収縮や変形をより抑制するという観点から、ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は、850MPa以上であることが好ましく、900MPa以上であることがより好ましい。一方、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率が1200MPa以上の場合には、成形体における発泡粒子同士の融着性を十分に高めるために、成形温度（つまり、成形圧）を高くする必要がある。また、用途によってはエネルギー吸収性能に改善の余地を残す場合がある。上記観点から、ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は、1100MPa以下であることが好ましく、1000MPa以下であることがより好ましい。なお、ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率は、JIS K7171：2008に基づき、求めることができる。

30

【0042】

発泡粒子の成形性と成形体の剛性等を向上させるという観点から、発泡粒子の独立気泡率は、90%以上であることが好ましく、92%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

40

【0043】

発泡粒子の独立気泡率は、ASTM-D2856-70手順Cに基づき空気比較式比重計を用いて測定することができる。具体的には、次のようにして測定される。状態調節後の嵩体積約20cm³の発泡粒子を測定用サンプルとし、下記の通りエタノール没法により正確に見掛けの体積 V_a を測定した。見掛けの体積 V_a を測定した測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ASTM-D2856-70に記載されている手順Cに準じ、島津製作所社製アキュピックII1340により測定される測定用サンプルの真の体積の値 V_x を測定する。そして、これらの体積値 V_a 及び V_x を基に、下記の式（II）により独立気泡率を計算し、サンプル5個（ $N=5$ ）の平均値を発泡粒子の独立気泡率とする。

50

$$\text{独立気泡率 (\%)} = (V_x - W / \rho) \times 100 / (V_a - W / \rho) \cdots (11)$$

ただし、

V_x ：上記方法で測定される発泡粒子の真の体積、即ち、発泡粒子を構成する樹脂の容積と、発泡粒子内の独立気泡部分の気泡全容積との和（単位： cm^3 ）

V_a ：発泡粒子を、エタノールの入ったメスシリンダーに沈めた際の水位上昇分から測定される発泡粒子の見掛けの体積（単位： cm^3 ）

W ：発泡粒子測定用サンプルの重量（単位： g ）

ρ ：発泡粒子を構成する樹脂の密度（単位： g / cm^3 ）

【0044】

発泡粒子1は、発泡芯層2を被覆する融着層3を有する。融着層3は、発泡芯層2の全部又は一部を被覆する層である（図1～図3参照）。発泡粒子1は、例えば、貫通孔を有する円柱状の発泡芯層2と、この発泡芯層を覆う円筒状の融着層3とから構成され、例えば、所謂芯鞘構造を有する。融着層3は、融着層を有していない単層の発泡芯層を有する発泡粒子（つまり、単層発泡粒子）を型内成形した場合に、単層発泡粒子同士が良好に融着した発泡粒子成形体（つまり、良好な単層発泡粒子成形体）が得られる最低スチーム圧よりも低いスチーム圧で、発泡粒子同士が良好に融着した発泡粒子成形体を型内成形可能とする層を意味する。なお、発泡粒子同士が良好に融着した発泡粒子成形体とは、成形体の融着率の値が90%以上であることを意味する。成形体の融着率は、成形体を折り曲げて破断させ、破断面に存在する発泡粒子の数と破壊した発泡粒子の数とを求め、上記破断面に存在する発泡粒子の数に対する破壊した発泡粒子の数の比率（%）で表される材料破壊率として測定される。なお、融着層3は、発泡芯層2を構成する樹脂よりも低い温度（具体的には、低い蒸気圧）で相互に融着しやすい樹脂から構成されているということもできる。例えば、融着層を構成する樹脂は発泡芯層を構成する樹脂よりも低い融点を有するものや、低い軟化点を有するものが例示される。

【0045】

発泡粒子が融着層を有していない場合には、外観や剛性に優れる良好な発泡粒子成形体を成形するためにはより高い成形温度（つまり、高い成形圧）が必要となる。この場合には無養生成形において、成形体の著しい収縮、変形を抑制することが難しくなるおそれがある。

発泡粒子が融着層を有していることにより、養生工程を省略した場合の著しい収縮・変形を抑制しやすくなる理由は明らかではないが、低い成形加熱温度での成形により、型内成形においてスチーム等の加熱媒体により発泡粒子が受ける熱量をより低く抑えることができ、成形体の熱収縮による寸法変化がより抑制されやすいためと考えられる。

【0046】

融着層は、例えばポリオレフィン系樹脂から構成される。ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂等が挙げられる。発泡芯層との接着性の観点からは、ポリオレフィン系樹脂は、好ましくは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂であり、より好ましくは、ポリプロピレン系樹脂である。ポリプロピレン系樹脂としては、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、プロピレン単独重合体等が挙げられ、中でもエチレンープロピレン共重合体又はエチレンープロピレンーブテン共重合体が好ましい。ポリエチレン系樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等が挙げられ、中でも直鎖状低密度ポリエチレンが好ましい。

【0047】

融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点 T_{ms} は、例えば、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂の融点 T_{mc} よりも低いことが好ましい。つまり、例えば、 $T_{ms} < T_{mc}$ であることが好ましい。この場合には、成形時における発泡粒子同士の融着性が向上し、より低温（具体的には低圧）での成形が可能になる。また、養生工程を省略した場合の著しい収縮・変形をより抑制しやすくなる。これらの効果がより向上する観点から、 $T_{mc} - T_{ms} \geq 5$ であることが好ましく、 $T_{mc} - T_{ms} \geq 6$ であることがより好ま

10

20

30

40

50

しく、 $T_{mc} - T_{ms} \geq 8$ であることがさらに好ましい。発泡芯層と融着層との剥離や、発泡粒子間の互着等を抑制する観点からは、 $T_{mc} - T_{ms} \leq 35$ であることが好ましく、 $T_{mc} - T_{ms} \leq 20$ であることがより好ましく、 $T_{mc} - T_{ms} \leq 15$ であることがさらに好ましい。

【0048】

成形時の発泡粒子の融着性をより高めるという観点から、融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点 T_{ms} は、 120°C 以上 145°C 以下であることが好ましく、 125°C 以上 140°C 以下であることがより好ましい。融着層を構成するポリオレフィン系樹脂の融点は、JIS K 7121:1987に基づき求められる。具体的には、上述の発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂と同様の条件、方法により求められる。

10

【0049】

発泡芯層と融着層との剥離を確実に抑制するという観点から、融着層を構成するポリオレフィン系樹脂のMFRは、発泡芯層を構成するポリプロピレン系樹脂のMFRと同程度であることが好ましく、具体的には $2 \sim 15 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることが好ましく、 $3 \sim 12 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることがより好ましく、 $4 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることがさらに好ましい。なお、ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合には、そのMFRは、JIS K 7210-1:2014に基づき、試験温度 230°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定される値であり、ポリオレフィン系樹脂がポリエチレン系樹脂である場合には、そのMFRは、JIS K 7210-1:2014に基づき、試験温度 190°C 、荷重 2.16 kg の条件で測定される値である。

20

【0050】

発泡粒子は、発泡芯層と、発泡芯層を被覆する融着層とを有する多層構造の粒子である。発泡芯層は、発泡状態のポリプロピレン系樹脂から構成されており、融着層は、発泡状態又は非発泡状態のポリオレフィン系樹脂から構成されている。融着層は、実質的に非発泡状態であることが好ましい。「実質的に非発泡」とは、融着層が発泡せず、気泡が含まれない状態と、発泡後に気泡が消失した状態とを含み、ほとんど気泡構造がないことを意味する。融着層の厚みは、例えば $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、発泡芯層と融着層との間にさらに中間層を設けてもよいが、中間層を有していない方が好ましい。

【0051】

発泡粒子における発泡芯層と融着層との質量比は、発泡芯層：融着層 $= 99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ である。換言すれば、発泡芯層と融着層との合計質量（つまり発泡粒子の全質量）に対する融着層の質量比率は、 $0.5 \sim 15$ である。融着層の質量比率が 0.5 未満の場合には、融着層による成形圧低減効果が十分に発揮されず、養生工程を省略した場合の著しい収縮、変形を抑制できなくなるおそれがある。養生工程を省略しても収縮、変形を抑制できるという観点から、融着層の質量比率は、 1 以上であることが好ましく、 3 以上であることがより好ましい。一方、質量比率が 15 を超える場合には、特に見掛け密度の小さい成形体を製造しようとする、無養生成形では成形体の著しい収縮、変形を抑制することが困難になる。つまり、養生工程が必要となる。型内成形後の成形体の著しい収縮、変形をより抑制するという観点から、融着層の質量比率は、 12 以下であることが好ましく、 10 以下であることがより好ましい。発泡粒子における発泡芯層と融着層との質量比は、後述する多層樹脂粒子における芯層と融着層との質量比と対応する。

30

40

【0052】

上記のごとく、融着層の質量比を調整することにより、養生工程を省略した場合であっても、成形体の収縮、変形を抑制しやすくなる理由は、次のように考えられる。成形体の軽量化のためには、通常、型内成形に、見掛け密度の小さな発泡粒子が用いられるが、発泡粒子の融着層は、通常、例えば実質的に非発泡の樹脂から構成される。したがって、融着層の質量比が大きい場合には、発泡粒子全体の見掛け密度を小さくするために発泡芯層の見掛け密度をより小さくする必要が生じる。その結果、離型後の成形体の収縮、変形に対する抵抗力が低下しやすと考えられる。また、融着層は、通常発泡芯層を構成する樹脂よりも融点又は軟化点の低い樹脂から構成される。したがって、融着層の質量比が大きい

50

い場合には、型内成形時のスチームによる熱の影響を受けやすく、発泡粒子全体が収縮しやすくなると考えられる。

以上のことから融着層の質量比が大きすぎる場合には、特に見掛け密度の小さい成形体を製造しようとする、無養生成形では成形体の著しい収縮、変形を抑制することが困難になると考えられる。

【0053】

成形体の軽量性と剛性とのバランスの観点、養生工程を省略しても、成形体の著しい変形、収縮をより十分に抑制できるというから、発泡粒子の見掛け密度は、 10 kg/m^3 以上 100 kg/m^3 以下であることが好ましく、より好ましくは 15 kg/m^3 以上 45 kg/m^3 以下、さらに好ましくは 20 kg/m^3 以上 40 kg/m^3 以下であり、特に好ましくは 25 kg/m^3 以上 38 kg/m^3 以下である。従来、発泡粒子の見掛け密度を小さくして密度の小さい成形体を製造する場合、離型後に成形体が著しく変形しやすいため、養生工程を省略することは困難であった。これに対し、本開示における発泡粒子によれば、見掛け密度が小さい場合であっても、養生工程を省略することが可能であり、無養生でも所望形状で、外観、剛性に優れた成形体を製造することができる。

10

【0054】

発泡粒子の見掛け密度は、 23°C のアルコール（例えばエタノール）を入れたメスシリンダー内に、相対湿度 50% 、 23°C 、 1 atm の条件にて1日放置した発泡粒子群（発泡粒子群の重量 $W \text{ (g)}$ ）を、金網などを使用して沈め、水位の上昇分から発泡粒子群の体積 $V \text{ (L)}$ を求め、発泡粒子群の重量を発泡粒子群の体積で除し（ W/V ）、単位を $[\text{kg/m}^3]$ に換算することにより求めることができる。

20

【0055】

養生工程を省略した場合における成形体の著しい収縮、変形をより抑制する観点から、発泡粒子の嵩密度に対する発泡粒子の見掛け密度の比（つまり、見掛け密度／嵩密度）は、好ましくは 1.7 以上であり、より好ましくは 1.75 以上である。一方、発泡粒子の二次発泡性をより高める観点、成形体の剛性をより高める観点、外観をより良好なものとする観点から、見掛け密度／嵩密度は、好ましくは 2.3 以下であり、より好ましくは 2.1 以下であり、さらに好ましくは 1.9 以下である。

【0056】

発泡粒子の嵩密度は、以下のように求められる。発泡粒子群から発泡粒子を無作為に取り出して容積 1 L のメスシリンダーに入れ、自然堆積状態となるように多数の発泡粒子を 1 L の目盛まで収容し、収容された発泡粒子の質量 $W_2 \text{ [g]}$ を収容体積 $V_2 \text{ (1 L)}$ で除して（ W_2/V_2 ）、単位を $[\text{kg/m}^3]$ に換算することにより、発泡粒子の嵩密度が求められる。

30

【0057】

発泡粒子は、加熱速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 23°C から 200°C まで加熱した際に得られるDSC曲線に、ポリプロピレン系樹脂固有の融解による吸熱ピーク（つまり、樹脂固有ピーク）と、その高温側に1以上の融解ピーク（つまり、高温ピーク）とが現れる結晶構造を有することが好ましい。DSC曲線は、発泡粒子 $1\sim 3 \text{ mg}$ を試験サンプルとして用い、JIS K 7121:1987に準拠した示差走査熱量測定（DSC）により得られる。

40

樹脂固有ピークとは、発泡粒子を構成するポリプロピレン系樹脂固有の融解による吸熱ピークであり、ポリプロピレン系樹脂が本来有する結晶の融解時の吸熱によるものである。一方、樹脂固有ピークの高温側の吸熱ピーク（つまり、高温ピーク）とは、DSC曲線で上記樹脂固有ピークよりも高温側に現れる吸熱ピークである。この高温ピークが現れる場合、樹脂中に二次結晶が存在するものと推定される。なお、上記のように $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 23°C から 200°C までの加熱（つまり、第1回目の加熱）を行った後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で 200°C から 23°C まで冷却し、その後再び $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で 23°C から 200°C までの加熱（つまり、第2回目の加熱）を行ったときに得られるDSC曲線においては、発泡粒子を構成するポリプロピレン系樹脂に固有の融解による吸熱ピークのみが見られるため、樹脂固有ピークと高温ピークとを見分けることができる。この

50

樹脂固有ピークの頂点の温度は、第1回目の加熱と第2回目の加熱とで多少異なる場合があるが、通常、その差は5℃以内である。

【0058】

発泡粒子の高温ピークの融解熱量は、発泡粒子の成形性をより向上させるという観点、剛性により優れる成形体を得るという観点から、好ましくは5～40 J/g、より好ましくは7～30 J/g、更に好ましくは10～20 J/gである。

また、上記高温ピークの融解熱量と、DSC曲線の全融解ピークの融解熱量の比（高温ピークの融解熱量／全融解ピークの融解熱量）は、好ましくは0.05～0.3、より好ましくは0.1～0.25、更に好ましくは0.15～0.2である。

高温ピークの融解熱量及び全融解ピークの融解熱量との比をこのような範囲にすることで、高温ピークとして表れる二次結晶の存在により、発泡粒子は特に機械的強度に優れると共に、型内成形性に優れるものになると考えられる。

ここで、全融解ピークの融解熱量とは、DSC曲線の全ての融解ピークの面積から求められる融解熱量の合計をいう。

上記発泡粒子のDSC曲線の各ピークの融解熱量は、次のようにして求められる値である。まず、状態調節を行った後の発泡粒子群から1個の発泡粒子を採取する。この発泡粒子を試験片として用い、試験片を示差熱走査熱量計によって23℃から200℃まで加熱速度10℃/分で昇温させたときのDSC曲線を得る。図4にDSC曲線の一例を示す。図4に例示されるように、DSC曲線には、樹脂固有ピークΔH1と、樹脂固有ピークΔH1の頂点よりも高温側に頂点を有する高温ピークΔH2とが現れる。

次いで、DSC曲線上における温度80℃での点αと、発泡粒子の融解終了温度Tでの点βとを結び直線L1を得る。次に、上記の樹脂固有ピークΔH1と高温ピークΔH2との間の谷部に当たるDSC曲線上の点γからグラフの縦軸と平行な直線L2を引き、直線L1と直線L2との交わる点をδとする。なお、点γは、樹脂固有ピークΔH1と高温ピークΔH2との間に存在する極大点ということもできる。

樹脂固有ピークΔH1の面積は、DSC曲線の樹脂固有ピークΔH1部分の曲線と、線分α-δと、線分γ-δとによって囲まれる部分の面積であり、これを樹脂固有ピークの融解熱量とする。

高温ピークΔH2の面積は、DSC曲線の高温ピークΔH2部分の曲線と、線分δ-βと、線分γ-δとによって囲まれる部分の面積であり、これを高温ピークの融解熱量（つまり、高温ピーク熱量）とする。

全融解ピークの面積は、DSC曲線の樹脂固有ピークΔH1部分の曲線と高温ピークΔH2部分の曲線と、線分α-β（つまり、直線L1）とによって囲まれる部分の面積であり、これを全融解ピークの融解熱量とする。

【0059】

次に、発泡粒子を製造する方法について説明する。発泡粒子は、分散工程と、発泡剤含浸工程と、発泡工程とを行うことにより製造される。分散工程では、密閉容器内で、貫通孔を有する筒形状の多層樹脂粒子を分散媒中に分散させる。発泡剤含浸工程では、分散媒中に分散させた多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる。発泡工程では、発泡剤を含む多層樹脂粒子を発泡させる。発泡工程は、例えば、発泡剤を含む多層樹脂粒子を分散媒とともに低圧下に放出する方法（つまり、分散媒放出発泡方法）により行われる。以下、製造方法の実施形態について具体的に説明する。

【0060】

多層樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂から構成された芯層と、芯層を被覆する融着層とを有する。芯層は実質的に非発泡の層であり、融着層は上述の通りである。

【0061】

多層樹脂粒子は、例えば、次のようにして製造される。芯層形成用押出機と融着層形成用押出機の2台の押出機を共押出ダイに連結し、芯層形成用押出機では、芯層形成用のポリプロピレン系樹脂と、必要に応じて供給される添加剤とを熔融混練し、融着層形成用押出機では融着層形成用のポリオレフィン系樹脂と、必要に応じて供給される添加剤とを溶

10

20

30

40

50

融混練する。次いで、各溶融混練物を押出し、ダイ内で合流させて、非発泡状態の筒状の芯層と、該筒状の芯層の外側表面を被覆する非発泡状態の融着層とからなる鞘芯型の複合体を共押出により形成させ、押出機先端に付設された口金の細孔から複合体をストランド状に押し出しながら冷却する。押出物は例えばペレタイザーで切断される。カット方式は、ストランドカット方式、ホットカット方式、水中カット方式等から選択することができる。このようにして、貫通孔を有する筒状の芯層と該芯層を被覆する融着層とからなる多層樹脂粒子を得ることができる。

【0062】

多層樹脂粒子の粒子径は、好ましくは $0.1 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 1.5 \text{ mm}$ である。また、樹脂粒子の長さ／外径比は、好ましくは $0.5 \sim 5.0$ 、より好ましくは $1.0 \sim 3.0$ である。また、1個当たりの平均質量（無作為に選んだ200個の粒子の質量から求める）は、 $0.1 \sim 20 \text{ mg}$ となるように調製されることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 10 \text{ mg}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 5 \text{ mg}$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 2 \text{ mg}$ である。多層樹脂粒子における芯層と融着層の質量比率は、好ましくは $99.5 : 0.5 \sim 85 : 15$ であり、より好ましくは $99 : 1 \sim 92 : 8$ であり、さらに好ましくは $97 : 3 \sim 90 : 10$ である。

【0063】

多層樹脂粒子における芯層の貫通孔の孔径 d_r を調整することにより、発泡粒子における発泡芯層の貫通孔の平均孔径 d を上記所望の範囲に調整することができる。多層樹脂粒子の芯層の貫通孔の孔径 d_r は、たとえば貫通孔を形成するためのダイの小孔の孔径（つまり、ダイスの内径）により調整することができる。また、多層樹脂粒子の粒子径、平均質量を調整することにより、発泡粒子の平均外径、平均肉厚を上記所望の範囲に調整することができる。

貫通孔の平均孔径 d が 1 mm 未満の発泡粒子を製造する観点から、多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径 d_r は 0.25 mm 未満である。所望の平均孔径 d を有する発泡粒子をより確実に製造する観点から、多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径 d_r は 0.24 mm 未満であることが好ましく、 0.22 mm 未満であることがより好ましい。また、平均外径 D に対する平均孔径 d の比 d/D が 0.4 以下である発泡粒子を製造する観点から、多層樹脂粒子の平均外径 D_r に対する平均孔径 d_r の比 d_r/D_r は 0.4 以下である。所望の比 d_r/D_r を有する発泡粒子を製造する観点から、多層樹脂粒子の平均外径 D_r に対する平均孔径 d_r の比 d_r/D_r は、 0.3 以下であることが好ましく、 0.25 以下であることがより好ましく、 0.2 以下であることがさらに好ましい。なお、貫通孔を有する多層樹脂粒子の製造安定性の観点からは、多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径 d_r は 0.1 mm 以上であることが好ましく、多層樹脂粒子の平均外径 D_r に対する平均孔径 d_r の比 d_r/D_r は 0.1 以上であることが好ましい。

【0064】

多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径 d_r は、以下のように求められる。多層樹脂粒子群から無作為に選択した50個以上の多層樹脂粒子を、切断面の面積が最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各多層樹脂粒子の切断面の写真撮影をし、貫通孔部分の断面積（具体的には、開口面積）を求め、その面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径 d_r とする。なお、各多層樹脂粒子の貫通孔の大きさが、貫通孔径が貫通方向に一樣でない場合であっても、各多層樹脂粒子の貫通孔径は、上記のように多層樹脂粒子の切断面の面積が最大となる位置での孔径によって定められる。

【0065】

多層樹脂粒子の平均外径 D_r は、以下のように求められる。多層樹脂粒子群から無作為に選択した50個以上の多層樹脂粒子を、切断面の面積が最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各多層樹脂粒子の切断面の写真撮影をし、多層樹脂粒子の断面積（具体的には、貫通孔の開口部分も含む断面積）を求め、その面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらの算術平均した値を、多層樹脂粒子の平均外径 D

とする。なお、各多層樹脂粒子の外径が、貫通方向において一様ではない場合であっても、各多層樹脂粒子の外径は上記のように貫通方向と垂直方向での多層樹脂粒子の切断面の面積が最大となる位置での外径によって定められる。

【0066】

なお、ストランドカット法における、多層樹脂粒子の粒子径、長さ／外径比や平均質量の調製は、樹脂溶融物を押出す際に、押出速度、引き取り速度、カッタースピードなどを適宜変えて切断することにより行うことができる。また、上記した発泡粒子の貫通孔の円形度をより高める観点からは、ストランドカット法において、押出物（つまり、ストランド）を冷却する際の水温を15℃以下とすることが好ましい。

【0067】

上記のようにして得られた多層樹脂粒子を密閉容器内で分散させるための分散媒（具体的には液体）としては水性分散媒が用いられる。水性分散媒は、水を主成分とする分散媒（具体的には液体）である。水性分散媒における水の割合は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。水性分散媒中の水以外の分散媒としては、エチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【0068】

多層樹脂粒子の芯層には、必要に応じて、気泡調製剤、結晶核剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、光安定剤、導電性フィラー、抗菌剤等の添加剤を添加できる。気泡調製剤としては、タルク、マイカ、ホウ酸亜鉛、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、石膏、ゼオライト、ホウ砂、水酸化アルミニウム、カーボン等の無機粉体；リン酸系核剤、フェノール系核剤、アミン系核剤、ポリフッ化エチレン系樹脂粉末等の有機粉体が挙げられる。気泡調製剤を添加する場合、気泡調製剤の含有量は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部である。着色剤としては、カーボンブラックを添加することが好ましく、カーボンブラックの含有量は、ポリプロピレン系樹脂100質量部に対して0.5質量部以上5質量部以下であることが好ましい。また、芯層にカーボンブラックを含む場合には、融着層においても0.5質量部以上5質量部以下のカーボンブラックを含むことが好ましい。

【0069】

例えば分散媒放出発泡方法による発泡工程において、容器内で加熱された多層樹脂粒子同士が互いに融着しないように、例えば分散工程において分散媒体中に分散剤を添加することが好ましい。分散剤としては、多層樹脂粒子の容器内での融着を防止するものであればよく、有機系、無機系を問わず使用可能であるが、取り扱いの容易さから微粒状無機物が好ましい。分散剤としては、例えば、アムスナイト、カオリン、マイカ、クレー等の粘土鉱物が挙げられる。粘土鉱物は、天然のものであっても、合成されたものであってもよい。また、分散剤としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、酸化鉄等が挙げられる。分散剤は、1種または2種以上が使用される。これらの中でも分散剤としては粘土鉱物を用いることが好ましい。分散剤は、多層樹脂粒子100質量部当たり0.001～5質量部程度添加することが好ましい。

【0070】

なお、分散剤を使用する場合、分散助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤を併用することが好ましい。上記分散助剤の添加量は、上記多層樹脂粒子100質量部当たり、0.001～1質量部とすることが好ましい。

【0071】

多層樹脂粒子を発泡させるための発泡剤としては、物理発泡剤を用いることが好ましい。物理発泡剤は、無機物理発泡剤と有機物理発泡剤が挙げられ、無機物理発泡剤としては、二酸化炭素、空気、窒素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。また、有機物理発泡剤としては、プロパン、ブタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘ

10

20

30

40

50

キサン等の環式脂肪族炭化水素、クロロフルオロメタン、トリフルオロメタン、1,1-ジフルオロメタン、1-クロロ-1,1-ジクロロエタン、1,2,2,2-テトラフルオロエタン、メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。なお、物理発泡剤は単独で用いても、あるいは二種以上を混合して用いてもよい。また、無機物理発泡剤と有機物理発泡剤とを混合して用いることもできる。環境に対する負荷や取扱い性の観点から、好ましくは無機物理発泡剤、より好ましくは二酸化炭素が用いられる。有機物理発泡剤を用いる場合には、ポリプロピレン系樹脂への溶解性、発泡性の観点から、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタンを使用することが好ましい。

【0072】

多層樹脂粒子100質量部に対する発泡剤の添加量は、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.5～15質量部である。

【0073】

発泡剤含浸工程において、多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる方法としては、多層樹脂粒子を密閉容器内の水性分散媒中に分散させ、加熱しながら、発泡剤を圧入し、多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる方法が好ましく用いられる。

【0074】

発泡剤含浸後には、一定温度にて二次結晶を成長させる保持工程を経た後、発泡工程を行うことが好ましい。発泡工程では、例えば、密閉容器内の内容物を、密閉容器内の圧力よりも低圧下に放出することにより発泡剤を含む多層樹脂粒子における少なくとも芯層を

発泡させて発泡粒子を得ることができる。

【0075】

発泡工程において、発泡時の密閉容器内圧は0.5MPa（G：ゲージ圧）以上であることが好ましい。一方、密閉容器内圧は4.0MPa（G）以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、密閉容器の破損や爆発等のおそれなく安全に発泡粒子を製造することができる。

【0076】

発泡工程における水性分散媒の昇温を、1～5℃/分で行うことで、発泡時の温度も適切な範囲とすることができる。

【0077】

示差走査熱量測定（DSC）によるDSC曲線に、樹脂固有の融解ピーク（樹脂固有ピーク）とその高温側に1以上の融解ピーク（高温ピーク）とが現れる結晶構造を有する発泡粒子は、例えば、次のようにして得られる。

【0078】

発泡粒子製造工程における加熱時に、（ポリプロピレン系樹脂の融点－20℃）以上、（ポリプロピレン系樹脂の融解終了温度）未満の温度で十分な時間、好ましくは10～60分程度保持する一段保持工程を行う。その後、（ポリプロピレン系樹脂の融点－15℃）から（ポリプロピレン系樹脂の融解終了温度＋10℃）の温度に調節する。そして、必要により、その温度でさらに十分な時間、好ましくは10～60分程度保持する二段保持工程を行う。次いで、発泡剤を含む発泡性樹脂粒子を密閉容器内から低圧下に放出して発泡させることにより、上述の結晶構造を有する発泡粒子を得ることができる。発泡は、密閉容器内を（ポリプロピレン系樹脂の融点－10℃）以上で行われることが好ましく、（ポリプロピレン系樹脂の融点）以上（ポリプロピレン系樹脂の融点＋20℃）以下で行われることがより好ましい。

【0079】

また、特に見掛け密度の低い発泡粒子の製造にあたっては、加圧可能な密閉容器に発泡粒子を投入し、空気等の加圧気体を該容器内に圧入することにより加圧処理をして発泡粒子の内圧を高め、発泡粒子を容器内でスチーム等の加熱媒体を用いて所定の時間加熱することにより特に見掛け密度の低い発泡粒子を得る、二段発泡を行うことができる。

【0080】

成形体は、上述のように発泡粒子を型内成形すること（つまり、型内成形法）により得ることができる。型内成形法は、発泡粒子を成形型内に充填し、スチーム等の加熱媒体を用いて加熱成形することにより行われる。具体的には、発泡粒子を成形型内に充填した後、成形型内にスチーム等の加熱媒体を導入することにより、発泡粒子を加熱して二次発泡させると共に、相互に融着させて成形空間の形状が賦形された成形体を得ることができる。

【0081】

成形体は、例えば、発泡粒子を型内成形してなり、相互に融着した多数の発泡粒子から構成されている。成形体は、開放気泡構造を有する。開放気泡構造とは、成形体の外部と連通した微小な空間部分である。開放気泡構造は、複数の発泡粒子の貫通孔が相互に連通して形成される空隙、発泡粒子の貫通孔が発泡粒子間に形成される空隙と連通して形成される空隙、発泡粒子間の空隙が連通して形成される空隙、成形体を構成する発泡粒子の連続気泡部分などが、複雑につながって形成される。

【0082】

成形体の開放気泡率が2.5%以上12%以下であることが好ましい。成形体の開放気泡率が上記範囲内であると、養生工程を省略した場合における、成形体の著しい収縮、変形をより安定して抑制することができる。これは、離型後、より速やかに成形体内部の気泡まで空気が流入し、成形体全体の内圧がより容易に高められるためと考えられる。また、成形体の外観や剛性がより良好なものとなる。成形体の寸法変化をより安定して抑制する観点から、成形体の開放気泡率は、3%以上であることがより好ましく、4%以上であることがさらに好ましく、4.5%以上であることがさらに好ましい。一方、成形体の外観や剛性をより向上させる観点から、成形体の開放気泡率は、10%以下であることがより好ましく、8%以下であることがさらに好ましく、7.5%以下であることがさらに好ましく、6%以下であることが特に好ましい。上記発泡粒子を用いて型内成形を行うことにより、成形体の開放気泡率を上記範囲に容易に調整することができる。

【0083】

成形体の開放気泡率は、ASTM 2856-70手順Bに準拠して測定される。つまり、測定用サンプルの切り出し時に破壊される独立気泡を考慮し、この独立気泡を補正して求める方法により測定される。測定装置としては、乾式自動密度計（具体的には、島津製作所社製アキュピックII 1340）を使用する。具体的には、次のようにして開放気泡率を測定する。まず、成形体を23℃、12時間静置して状態調節する。次いで、成形体の中心部から、縦2.5cm×横2.5cm×高さ2.5cmの立方体形状の第1試験片を切り出し、その幾何学的体積 V_a [単位: cm^3]を測定する。 V_a は具体的には、縦寸法 [cm] × 横寸法 [cm] × 高さ寸法 [cm] により求められる値である。乾式自動密度計により、第1試験片の真の体積 V_1 [単位: cm^3]を測定する。次いで、第1試験片を8等分にし、縦1.25cm×横1.25cm×高さ1.25cmの立方体形状の第2試験片を得る。次に、乾式自動密度計により、第2試験片の真の体積 V_2 [単位: cm^3]を測定する。なお、第2試験片の真の体積 V_2 は、第1試験片から切り出される8個の各々の真の体積の算術平均値である。開放気泡率 C_o [単位: %]は、下記式 (III) により算出される。成形体から第1試験片を5個切り出し、開放気泡率を算出し、その算術平均値を結果として用いる。なお、このようにして測定される開放気泡率 C_o は、補正連続気泡率とも呼ばれる。

$$C_o = (V_a - 2V_1 + V_2) \times 100 / V_a \quad \dots (III)$$

【0084】

養生工程を省略しても寸法変化をより十分抑制することができるという観点から、成形体の空隙率は4%以上であることが好ましく、4.5%以上であることがより好ましく、5%以上であることがさらに好ましい。一方、剛性や外観がより向上するという観点から、成形体の空隙率は15%以下であることが好ましく、12%以下であることがより好ましい。成形体の空隙率は、上述の測定方法により測定することができる。

【0085】

成形体の密度は、 10 kg/m^3 以上 100 kg/m^3 以下であることが好ましい。この

場合には、成形体の軽量性と剛性とをバランスよく向上させることができる。成形体の剛性がより向上するという観点から、成形体の密度は 15 kg/m^3 以上であることがより好ましく、 20 kg/m^3 以上であることがさらに好ましく、 25 kg/m^3 以上であることが特に好ましい。成形体の軽量性がより向上するという観点から、成形体の密度は 45 kg/m^3 以下であることがより好ましく、 40 kg/m^3 以下であることがさらに好ましく、 38 kg/m^3 以下であることがさらに好ましい。

従来、密度の小さい成形体を製造する場合、離型後に成形体が著しく変形しやすいため、養生工程を省略することは特に困難であった。これに対し、本開示における発泡粒子によれば、見掛け密度が小さい場合であっても、養生工程を省略することが可能であり、無養生でも所望形状で、外観、剛性に優れた成形体を製造することができる。このような観点から、成形体の密度を上記範囲にすることが好ましい。成形体の密度は、成形体の重量（g）を成形体の外形寸法から求められる体積（L）で除し、単位換算することにより算出される。なお、成形体の外形寸法から体積を求めることが容易でない場合には、水没法により成形体の体積を求めることができる。

【0086】

機械的強度がより向上するという観点から、成形体の最大曲げ強さは、 250 kPa 以上であることが好ましく、 300 kPa 以上であることがより好ましく、 320 kPa 以上であることがさらに好ましい。最大曲げ強さは、JIS K 7221-2:2006に準拠し、成形体の曲げ強さの最大点を最大曲げ強さとして測定することができる。

【0087】

成形体の密度DEに対する、成形体の最大曲げ強さSの比 $[S/DE]$ が $9\text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$ 以上 $15\text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$ 以下であることが好ましい。この場合には、発泡粒子成形体の剛性に優れるという効果が得られる。成形体の剛性がより向上するという観点から、成形体の密度Dに対する成形体の最大曲げ強さSの比 $[S/DE]$ は、 $9.5\text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$ 以上であることがさらに好ましい。なお、上記計算に使用する成形体の密度DEは、最大曲げ強さの測定に供する試験片の密度を意味する。

【0088】

成形体は、自動車などの車両分野、建築分野等の種々の分野における吸音材、衝撃吸収材、緩衝材等にも用いられる。

【実施例】

【0089】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

【0090】

実施例、比較例に使用した樹脂、発泡粒子、成形体について、以下の測定及び評価を実施した。なお、発泡粒子の評価は、発泡粒子を相対湿度50%、23℃、1atmの条件にて24時間静置して状態調節した後に行った。また、成形体の物性測定及び評価は、養生工程を行わずに成形した成形体を用いて行った。具体的には、後述する成形体の製造において、離型後の成形体を相対湿度50%、23℃、1atmの条件にて12時間静置して状態調節した成形体を用いて物性測定及び評価を行った。

【0091】

<ポリプロピレン系樹脂>

表1に、発泡粒子の製造に使用したポリプロピレン系樹脂の性状等を示す。なお、本例において使用したエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体は、いずれもランダム共重合体である。また、ポリプロピレン系樹脂の密度はいずれも 900 kg/m^3 である。

【0092】

【表 1】

表 1

記号	材質	触媒	モノマー	曲げ弾性率 (MPa)	融点 (°C)	MFR (g/10min)
PP1	エチレン-プロピレン ランダム共重合体	チーグラ-ナッタ	エチレン3.1%	980	142	8
PP2	エチレン-プロピレン ランダム共重合体	チーグラ-ナッタ	エチレン3.7%	750	137	5
PP3	エチレン-プロピレン ランダム共重合体	チーグラ-ナッタ	エチレン1.4%	1470	153	7
PP4	プロピレン単独重合体	チーグラ-ナッタ	—	1650	162	10
PP5	PP1(80重量%)とPP3(20重 量%)との混合樹脂	—	エチレン2.8%	1070	144	8
PP6	PP1(95重量%)とPP3(5重量%) との混合樹脂	—	エチレン3.0%	1010	143	8
PP7	エチレン-プロピレン-ブテン ランダム共重合体	チーグラ-ナッタ	エチレン3.1%、 ブテン3.8%	650	133	6

【0093】

(ポリプロピレン系樹脂のモノマー成分含有量)

ポリプロピレン系樹脂（具体的には、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体）のモノマー成分含有量は、IRスペクトルにより決定する公知の方法により求めた。具体的には、高分子分析ハンドブック（日本分析化学会高分子分析研究懇談会編、出版年月：1995年1月、出版社：紀伊国屋書店、ページ番号と項目名：615～616「II. 2. 3 2. 3. 4 プロピレン／エチレン共重合体」、618～619「II. 2. 3 2. 3. 5 プロピレン／ブテン共重合体」）に記載されている方法、つまり、エチレン及びブテンの吸光度を所定の係数で補正した値とフィルム状の試験片の厚み等との関係から定量する方法により求めた。より具体的には、まず、ポリプロピレン系樹脂を180℃環境下でホットプレスしてフィルム状に成形し、厚みの異なる複数の試験片を作製した。次いで、各試験片のIRスペクトルを測定することにより、エチレン由来の722 cm⁻¹及び733 cm⁻¹における吸光度（A₇₂₂、A₇₃₃）と、ブテン由来の766 cm⁻¹における吸光度（A₇₆₆）とを読み取った。次いで、各試験片について、以

下の式（１）～（３）を用いてポリプロピレン系樹脂中のエチレン成分含有量を算出した。各試験片について得られたエチレン成分含有量を算術平均した値をポリプロピレン系樹脂中のエチレン成分含有量（単位：wt %）とした。

$$(K'_{733})_c = 1 / 0.96 \{ (K'_{733})_a - 0.268 (K'_{722})_a \} \dots (1)$$

$$(K'_{722})_c = 1 / 0.96 \{ (K'_{722})_a - 0.268 (K'_{733})_a \} \dots (2)$$

$$\text{エチレン成分含有量 (\%)} = 0.575 \{ (K'_{722})_c + (K'_{733})_c \} \dots (3)$$

ただし、式（１）～（３）において、 K'_a ：各波数における見かけの吸光係数（ $K'_a = A / \rho t$ ）、 K'_c ：補正後の吸光係数、 A ：吸光度、 ρ ：樹脂の密度（単位：g / cm³）、 t ：フィルム状の試験片の厚み（単位：cm）を意味する。なお、上記式（１）～（３）はランダム共重合体に適用することができる。

また、各試験片について、以下の式（４）を用いてポリプロピレン系樹脂中のブテン成分含有量を算出した。各試験片について得られたブテン成分含有量を算術平均した値をポリプロピレン系樹脂中のブテン成分含有量（％）とした。

$$\text{ブテン成分含有量 (\%)} = 12.3 (A_{766} / L) \dots (4)$$

ただし、式（４）において、 A ：吸光度、 L ：フィルム状の試験片の厚み（mm）を意味する。

【００９４】

（ポリプロピレン系樹脂の曲げ弾性率）

ポリプロピレン系樹脂を２３０℃でヒートプレスして４mmのシートを作製し、このシートから長さ８０mm×幅１０mm×厚さ４mmの試験片を切り出した。この試験片の曲げ弾性率を、JIS K 7171：2008に準拠して求めた。なお、圧子の半径 R_1 及び支持台の半径 R_2 は共に５mmであり、支点間距離は６４mmであり、試験速度は２mm / minである。

【００９５】

（ポリプロピレン系樹脂の融点）

ポリプロピレン系樹脂の融点は、JIS K 7121：1987に基づき求めた。具体的には、状態調節として「（２）一定の熱処理を行なった後、融解温度を測定する場合」を採用し、状態調節された試験片を１０℃ / minの加熱速度で３０℃から２００℃まで昇温することによりDSC曲線を取得し、該融解ピークの頂点温度を融点とした。なお、測定装置は、熱流束示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）社製、型番：DSC 7020）を用いた。

【００９６】

（ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレイト）

ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレイト（つまり、MFR）は、JIS K 7210-1：2014に準拠し、温度２３０℃、荷重２．１６kgの条件で測定した。

【００９７】

表２及び表３に、実施例、比較例における多層樹脂粒子、発泡粒子の性状等を示す。

【００９８】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

[illegible]

【 0 0 9 9 】

【表 3】

表3	比較例No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
	発泡芯層	樹脂の種類 曲げ弾性率 融点	PP1 980 142	PP1 980 142	PP1 980 142	PP1 980 142	PP1 980 142	PP1 980 142	PP1 980 142	PP2 750 137	PP4 1650 162
樹脂 粒子	融着層	樹脂の種類 MPa	PP7 5	PP7 5	—	—	—	—	PP7 5	PP7 5	PP7 5
	融着層の質量比率	%	5	5	—	—	—	—	20	5	5
	樹脂粒子の質量	mg	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	長さ	mm	2	2	2	2	2	2	2	2	2
一段発泡 工程	平均孔径dr	mm	—	0.76	0.20	0.20	0.20	0.22	0.20	0.21	0.56
	平均外径Dr	mm	—	1.21	1.15	1.15	1.15	1.16	1.14	1.14	1.21
	発泡温度	°C	149.5	146.4	150.1	150.1	150.1	149.9	142.7	165.5	147
	二酸化炭素圧力	MPa(G)	1.9	3.3	2.6	2.6	2.6	2.9	3.3	4.3	3.6
二段発泡 工程	嵩倍率	倍	17.0	45.0	19.5	19.5	19.5	19.3	17.1	34.6	36.7
	内圧	MPa(G)	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.39	—	—
	ドラム圧力	MPa(G)	0.035	—	0.035	0.035	0.035	0.04	0.02	—	—
	嵩密度	kg/m ³	25.2	20.0	24.0	24.0	24.0	23.5	22.5	26.0	24.5
発泡粒子	嵩倍率	倍	35.7	45.0	37.5	37.5	37.5	38.3	40.0	34.6	36.7
	見掛け密度	kg/m ³	40.3	55.5	42.6	42.6	42.6	42	40.3	45.5	50.5
	見掛け密度／嵩密度	—	1.60	2.78	1.78	1.78	1.78	1.79	1.79	1.75	2.06
	独立気泡率	%	97	98	99	99	99	98	98	96	98
	高温ピーク熱量	J/g	14.0	14.9	14.7	14.7	14.7	14.3	14.5	27.2	14.5
	貫通孔の平均孔径d	mm	—	3.31	0.70	0.70	0.70	0.72	0.71	0.80	1.55
	貫通孔の円形度	—	—	0.98	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97	0.95	0.98
	平均外径D	mm	3.71	3.78	3.70	3.70	3.70	3.74	4.02	3.30	3.60
	d/D	—	—	0.88	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.24	0.43
	平均肉厚t	mm	—	0.23	1.50	1.50	1.50	1.51	1.66	1.25	1.00
養生成形可能範囲 無養生成形性	t/D	—	—	0.06	0.41	0.41	0.41	0.40	0.41	0.38	0.28
	養生成形可能範囲	MPa(G)	0.28-0.32	0.22-0.24	0.28-0.34	0.26-0.34	0.28-0.34	0.22-0.30	0.22-0.28	0.32-0.40	0.22-0.28
無養生成形性			Poor	Good	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Good	Good

【0100】

(多層樹脂粒子の長さ)

多層樹脂粒子の長さは、以下のように求めた。多層樹脂粒子群から無作為に選択した100個の多層樹脂粒子について、その最大長さをノギスで測定し、これらを算術平均した値を多層樹脂粒子の長さとした。

【0101】

(多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径dr)

多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径は、以下のように求めた。多層樹脂粒子群から無作為に選択した100個の多層樹脂粒子について、切断面の面積が概ね最大となる位置で、貫

10

20

30

40

50

通孔の貫通方向に対して垂直に切断した。各多層樹脂粒子の切断面の写真撮影をし、断面写真における貫通孔部分の断面積（開口面積）を求めた。断面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、多層樹脂粒子の貫通孔の平均孔径（ d_r ）とした。

【0102】

（多層樹脂粒子の平均外径 D_r ）

多層樹脂粒子の平均外径は、以下のように求めた。多層樹脂粒子群から無作為に選択した100個の多層樹脂粒子について、切断面の面積が概ね最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断した。各多層樹脂粒子の切断面の写真撮影をし、多層樹脂粒子の断面積（貫通孔の開口部も含む）を求めた。断面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、多層樹脂粒子の平均外径（ D_r ）とした。

10

【0103】

（貫通孔の平均孔径 d ）

発泡粒子の貫通孔の平均孔径は、以下のように求めた。状態調節後の発泡粒子群から無作為に選択した100個の発泡粒子について、切断面の面積が概ね最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断した。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、断面写真における貫通孔部分の断面積（開口面積）を求めた。断面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、発泡粒子の貫通孔の平均孔径（ d ）とした。

【0104】

（貫通孔の円形度）

20

発泡粒子の円形度は、以下のようにして求めた。状態調節後の発泡粒子群から無作為に選択した100個の発泡粒子を、切断面の面積が概ね最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断する。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、貫通孔部分の断面積 S （開口面積）及び周囲長 C を求める。円形度は、以下の式（ α ）により求めた。

$$\text{円形度} = 4\pi S / (C \times C) \cdots (\alpha)$$

ここで、 π は円周率を意味する。

【0105】

（平均外径 D ）

発泡粒子の平均外径は、以下のように求めた。状態調節後の発泡粒子群から無作為に選択した100個の発泡粒子について、切断面の面積が概ね最大となる位置で、貫通孔の貫通方向に対して垂直に切断した。各発泡粒子の切断面の写真撮影をし、発泡粒子の断面積（貫通孔の開口部も含む）を求めた。断面積と同じ面積を有する仮想真円の直径を算出し、これらを算術平均した値を、発泡粒子の平均外径（ D ）とした。

30

【0106】

（平均肉厚 t ）

発泡粒子の平均肉厚は、下記式（5）により求めた。

$$\text{平均肉厚 } t = (\text{平均外径 } D - \text{平均孔径 } d) / 2 \cdots (5)$$

【0107】

（嵩密度及び嵩倍率）

発泡粒子の嵩密度は、以下のように求めた。状態調節後の発泡粒子群から発泡粒子を無作為に取り出して容積1Lのメスシリンダーに入れ、自然堆積状態となるように多数の発泡粒子を1Lの目盛まで収容し、収容された発泡粒子の質量 W_2 [g] を収容体積 V_2 (1 [L]) で除して (W_2 / V_2)、単位を [kg / m^3] に換算することにより、発泡粒子の嵩密度を求めた。また、発泡粒子の発泡層を構成する樹脂の密度 [kg / m^3] を発泡粒子の嵩密度 [kg / m^3] で除すことにより発泡粒子の嵩倍率 [倍] を求めた。

40

【0108】

（見掛け密度）

発泡粒子の見掛け密度は、以下のように求めた。まず、温度23℃のエタノールが入ったメスシリンダーを用意し、状態調節後の任意の量の発泡粒子群（発泡粒子群の質量 W_1 [g]）をメスシリンダー内のエタノール中に金網を使用して沈めた。そして、金網の体

50

積を考慮し、水位上昇分より読みとられる発泡粒子群の容積 V_1 [L] を測定した。メスシリンダーに入れた発泡粒子群の質量 W_1 [g] を容積 V_1 [L] で除して (W_1 / V_1)、単位を [kg / m^3] に換算することにより、発泡粒子の見掛け密度を求めた。

【0109】

(独立気泡率)

発泡粒子の独立気泡率は、ASTM-D2856-70 手順 C に基づき空気比較式比重計を用いて測定した。具体的には、次のようにして求めた。状態調節後の嵩体積約 20 cm^3 の発泡粒子を測定用サンプルとし、下記の通りエタノール没法により正確に見掛けの体積 V_a を測定した。見掛けの体積 V_a を測定した測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ASTM-D2856-70 に記載されている手順 C に準じ、島津製作所社製アキュピック II 1340 により測定される測定用サンプルの真の体積の値 V_x を測定した。そして、これらの体積値 V_a 及び V_x を基に、下記の式 (6) により独立気泡率を計算し、サンプル 5 個 ($N=5$) の平均値を発泡粒子の独立気泡率とした。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = (V_x - W / \rho) \times 100 / (V_a - W / \rho) \cdots (6)$$

ただし、

V_x : 上記方法で測定される発泡粒子の真の体積、即ち、発泡粒子を構成する樹脂の容積と、発泡粒子内の独立気泡部分の気泡全容積との和 (単位: cm^3)

V_a : 発泡粒子を、エタノールの入ったメスシリンダーに沈めた際の水位上昇分から測定される発泡粒子の見掛けの体積 (単位: cm^3)

W : 発泡粒子測定用サンプルの重量 (単位: g)

ρ : 発泡粒子を構成する樹脂の密度 (単位: g / cm^3)

【0110】

(発泡粒子の高温ピーク熱量)

状態調節を行った後の発泡粒子群から 1 個の発泡粒子を採取した。この発泡粒子を試験片として用い、試験片を示差熱走査熱量計 (具体的には、ティー・エイ・インスツルメント社製 DSC.Q1000) によって 23°C から 200°C まで加熱速度 $10^\circ\text{C} / \text{分}$ で昇温させたときの DSC 曲線を得た。DSC 曲線において、高温ピークの面積を求め、これを高温ピーク熱量とした。

上記測定を 5 個の発泡粒子について行い、算術平均した値を表 2、表 3 に示した。

【0111】

(養生成形可能範囲)

まず、後述の〈成形体の製造〉の方法で、成形スチーム圧を $0.20 \sim 0.32 \text{ MPa}$ (G) の間で 0.02 MPa ずつ変化させて成形体を成形した。なお、前処理加圧、クラッキング量の条件は、それぞれ表 4、5 の成形工程の欄に記載された条件とした。離型後、成形体を 80°C のオープン中で 12 時間静置した。オープン中での 12 時間の静置が養生工程である。養生工程後、成形体を相対湿度 50% 、 23°C 、 1 atm の条件にて 24 時間静置することにより、成形体の状態調節を行った。次いで、成形体の融着性、回復性 (具体的には、型内成形後の膨張または収縮の回復性) を評価した。その結果、後述する評価基準でいずれの項目でも合格となったスチーム圧 (つまり、合格品が取得可能であったスチーム圧) を養生成形可能なスチーム圧とした。なお、養生成形可能なスチーム圧が低く、その範囲が広い程、成形性が優れることを意味する。

【0112】

(無養生成形性)

上記の (養生成形可能範囲) において、成形体を離型した後に、 60°C から 80°C 程度の温度に調整された高温雰囲気下で所定時間静置させるという養生工程を行わないこと以外は同様の方法により成形体の融着性、回復性の評価を行った。その結果、いずれかの成形スチーム圧において、合格品を取得することができた場合を「Good」と評価し、いずれの成形スチーム圧においても合格品を取得できなかった場合を「Poor」と評価した。

【0113】

(融着性)

成形体を折り曲げて破断させ、破断面に存在する発泡粒子の数 C_1 と破壊した発泡粒子の数 C_2 とを求め、上記破断面に存在する発泡粒子の数に対する破壊した発泡粒子の数の比率（つまり、材料破壊率）を算出した。材料破壊率は、 $C_2 / C_1 \times 100$ という式から算出される。異なる試験片を用いて上記測定を 5 回行い、材料破壊率をそれぞれ求めた。材料破壊率の算術平均値が 90 % 以上であることを合格とした。

【0114】**(回復性)**

縦 300 mm、横 250 mm、厚み 60 mm の平板形状の金型を用いて得られた成形体における四隅部付近（具体的には、角より中心方向に 10 mm 内側）の厚みと、中心部（縦方向、横方向とも 2 等分する部分）の厚みをそれぞれ計測した。次いで、計測した箇所のうち最も厚みの厚い箇所の厚みに対する最も厚みの薄い箇所の厚みの比（単位：%）を算出し、比が 95 % 以上であることを合格とした。

【0115】**<成形体>**

表 4、表 5 に、実施例、比較例の成形体の性状等を示す。

【0116】

10

20

30

40

50

実施例No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
成形工程	前処理加圧工程による粒子内圧	MPa(G)							
	クラッキング量	%	20	20	20	20	20	20	10
	成形圧	MPa(G)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	水冷時間	秒	0	0	0	0	0	0	0
	開放気泡率	%	3.9	4.1	5.3	4.1	7.8	4.3	4.0
成形体	成形体密度	kg/m ³	34	34	33	34	34	34	32
	空隙率	%	12.0	11.5	6.6	11.9	11.5	11.9	12.1
	外観評価	—	A	A	A	A	A	A	A
	50%圧縮応力	kPa	239	237	223	236	235	240	243
	切り出し密度成形体(圧縮)	kg/m ³	33	33	32	33	33	33	31
	最大曲げ強さS	kPa	353	350	327	348	346	353	357
	切り出し成形体密度(曲げ)DE	kg/m ³	33	33	32	33	33	33	31
	S/DE	kPa・m ³ /kg	10.6	10.5	10.2	10.5	10.5	10.7	10.8
									10.9

【表 5】

表5

比較例No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
成形工程	前処理加圧工程による粒子内圧	MPa(G)								
	クラッキング量	%								
	成形圧	MPa(G)								
	水冷時間	秒								
成形体	開放気泡率	%								
	成形体密度	kg/m ³								
	空隙率	%								
	外觀評価	-								
	50%圧縮応力	kPa								
	切り出し成形体密度(圧縮)	kg/m ³								
	最大曲げ強さS	kPa								
	切り出し成形体密度(曲げ)DE	kg/m ³								
S/DE		kPa・m ³ /kg								

【0118】

(前処理加圧工程)

発泡粒子の成形前に前処理加圧工程を行った場合には、前処理加圧は、発泡粒子を密閉容器内に入れ、圧縮空気により発泡粒子を加圧し、発泡粒子に予め表5に示す内圧を付与することにより行った。なお、発泡粒子の内圧は、以下のようにして測定した値である。成形型内に充填する直前の、内圧が高められた状態の発泡粒子群の重量をQ (g)とし、48時間経過後の発泡粒子群の重量をU (g)として、該重量Q (g)とU (g)の差を増加空気量W (g)とし、式 $P = (W \div M) \times R \times T \div V$ により発泡粒子の内圧P (MPa (G))を計算した。ただし、式中、Mは空気の分子量、Rは気体定数、Tは絶対温度

、 V は発泡粒子群の見掛け体積から発泡粒子群中に占める基材樹脂の体積を差し引いた体積 (L) を意味し、本例では、 $M=28.8$ (g/mol)、 $R=0.0083$ ($\text{MPa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$)、 $T=296$ (K) である。

なお、前処理加圧工程を行わなかった場合には、表中の粒子内圧の欄には「-」の記号を表示した。この場合、粒子内圧は 0 MPaG (つまり、大気圧に等しい内圧) である。

【0119】

(開放気泡率)

ASTM 2856-70 手順 B に準拠して開放気泡率 (つまり、補正開放気泡率) を測定した。測定装置としては、乾式自動密度計 (具体的には、島津製作所社製アキュピック I1340) を使用した。まず、成形体を 23°C 、12 時間静置して状態調節した。次いで、成形体の中心部から、縦 2.5 cm × 横 2.5 cm × 高さ 2.5 cm の立方体形状の第 1 試験片を切り出し、その幾何学的体積 V_a [単位: cm^3] を測定した。 V_a は具体的には、縦寸法 [cm] × 横寸法 [cm] × 高さ寸法 [cm] により求められる値である。乾式自動密度計により、第 1 試験片の真の体積値 V_1 [単位: cm^3] を測定した。次いで、第 1 試験片を 8 等分にし、縦 1.25 cm × 横 1.25 cm × 高さ 1.25 cm の立方体形状の第 2 試験片を得た。次に、乾式自動密度計により、第 2 試験片の真の体積値 V_2 [単位: cm^3] を測定した。なお、第 2 試験片の真の体積 V_2 は、第 1 試験片から切り出される 8 個の各々の真の体積の合計値である。開放気泡率 C_o [単位: %] は、下記式 (7) により算出される。成形体から第 1 試験片を 5 個切り出し、上記方法により開放気泡率を算出し、その算術平均値を結果として用いた。

$$C_o = (V_a - 2V_1 + V_2) \times 100 / V_a \quad \dots (7)$$

【0120】

(成形体密度)

成形体密度 (kg/m^3) は、成形体の重量 (g) を成形体の外形寸法から求められる体積 (L) で除し、単位換算することにより算出した。

【0121】

(外観評価)

下記基準に基づいて評価した。

A: 成形体の表面に粒子間空隙が少なく、かつ貫通孔等に起因する凹凸が目立たない良好な表面状態を示す。

B: 成形体の表面に粒子間空隙および／または貫通孔等に起因する凹凸がやや認められる。

C: 成形体の表面に粒子間空隙および／または貫通孔等に起因する凹凸が著しく認められる。

【0122】

(50% 圧縮応力)

成形体のスキン層が試験片に含まないように、成形体の中心部から縦 50 mm × 横 50 mm × 厚み 25 mm の試験片を切り出した。JIS K 6767:1999 に基づき、圧縮速度 10 mm/分 にて圧縮試験を行い成形体の 50% 圧縮応力を求めた。なお、50% 圧縮応力の測定に用いた試験片の密度を上記成形体密度の測定と同様の方法により求め、「切り出し成形体密度 (圧縮)」として表 4、表 5 に表示した。なお、スキン層とは、型内成形時に成形型と接触していた表面から深さ 5 mm までの部分をいう。

【0123】

(最大曲げ強さ)

JIS K 7221-2:2006 に準拠して測定し、成形体の曲げ強さの最大点を最大曲げ強さとして測定した。具体的には、成形体から長さ 120 mm 、幅 25 mm 、厚み 20 mm の試験片をスキン層が含まれないようにして切り出した。この試験片を使用して、加圧くさびの降下速度 10 mm/分 、支点間距離 100 mm 、支持台先端部の半径 5 mm 、加圧くさび先端部の半径 5 mm とした以外は JIS K 7221-2:2006 に基づいて、最大曲げ強さを測定した。なお、最大曲げ強さの測定に用いた試験片の密度を上

記成形体密度の測定と同様の方法により求め、「切り出し成形体密度（曲げ）」として表 4、表 5 に表示した。

【0124】

（成形体の空隙率）

成形体の空隙率は、以下のように求めた。成形体の中心部から直方体形状（縦 20 mm × 横 100 mm × 高さ 20 mm）の試験片を切り出した。この試験片を、エタノールを入れたメスシリンダー中に沈めてエタノールの液面の上昇分から試験片の真の体積 V_c [L] を求めた。また、試験片の外形寸法から見掛けの体積 V_d [L] を求めた。求められた真の体積 V_c と見掛けの体積 V_d から下記式（8）により成形体の空隙率を求めた。

$$\text{空隙率 (\%)} = [(V_d - V_c) / V_d] \times 100 \cdots (8)$$

10

【0125】

以下、実施例 1～8、比較例 1～9 における、発泡粒子及び成形体の製造方法を説明する。

（実施例 1）

<ポリプロピレン系発泡粒子の製造>

表 1 に示す PP1 を芯層形成用押出機内で最高設定温度 245℃にて熔融混練して樹脂熔融混練物を得た。なお、PP1 は、エチレン-プロピレン共重合体であり、エチレン成分含有量 3.1 質量%である。PP1 の特性を表 1 に示す。また、表 1 に示す PP7 を融着層形成用押出機内で最高設定温度 245℃にて熔融混練して樹脂熔融混練物を得た。次いで、芯層形成用押出機及び融着層形成用押出機から各樹脂熔融混練物を、貫通孔を形成するための小孔を備えた共押出ダイの先端から押出した。このとき、ダイ内で各樹脂熔融混練物を合流させて、非発泡状態の筒状の芯層と、該筒状の芯層の外側表面を被覆する非発泡状態の融着層とからなる鞘芯型の複合体を形成させた。押出機先端に付設された口金の細孔から複合体を、貫通孔を有する筒形状を有するストランド状に押し出し、ストランド状物を引取ながら水温を 10℃に調整した冷水で水冷した後、ペレタイザーで質量が約 1.5 mg となるように切断した。このようにして、貫通孔を有する円筒状の芯層と該芯層を被覆する融着層とからなる多層樹脂粒子を得た。多層樹脂粒子における、芯層と融着層との質量比は、芯層：融着層＝95：5（つまり、融着層の質量比が 5%）とした。なお、多層樹脂粒子の製造に際し、芯層形成用押出機に気泡調整剤としてのホウ酸亜鉛を供給し、ポリプロピレン系樹脂中にホウ酸亜鉛 500 質量 ppm を含有させた。

20

30

【0126】

（一段発泡工程）

多層樹脂粒子 1 kg を、分散媒としての水 3 L とともに 5 L の密閉容器内に仕込み、更に多層樹脂粒子 100 質量部に対し、分散剤としてカオリン 0.3 質量部、界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）0.004 質量部を密閉容器内に添加した。発泡剤として二酸化炭素を密閉容器内に添加した後、密閉容器を密閉し、密閉容器内を攪拌しながら発泡温度 150.1℃まで加熱した。このときの容器内圧力（つまり、含浸圧力、二酸化炭素圧力）は 2.6 MPa（G）であった。同温度（つまり、150.1℃）で 15 分保持した後、容器内容物を大気圧下に放出して発泡粒子を得た。この発泡粒子を 23℃で 24 時間乾燥させた。このようにして、嵩倍率 19.1 倍の発泡粒子を得た。

40

【0127】

（二段発泡工程）

次いで、耐圧容器（具体的には、金属製のドラム）内に発泡粒子を入れ、耐圧容器内に空気を圧入することにより、容器内の圧力を高め、空気を気泡内に含浸させて発泡粒子の気泡内の内圧を高めた。次いで、耐圧容器から取り出した発泡粒子（一段発泡粒子）に耐圧容器内の圧力（つまり、ドラム圧力）が表 2 に示す圧力となるようスチームを供給し、大気圧下で加熱した。耐圧容器から取り出した一段発泡粒子における気泡内の圧力（つまり、内圧）は表 2 に示す値であった。以上により、一段発泡粒子の見掛け密度を低下させ、嵩倍率 37.5 倍の発泡粒子（二段発泡粒子）を得た。

【0128】

50

＜成形体の製造＞

成形体の製造には、発泡粒子を23℃で24時間乾燥させたものを用いた。次いで、クラッキング量を20%（つまり、12mm）に調節した、縦300mm×横250mm×厚さ60mmの平板成型型に発泡粒子を充填し、型締めして金型両面からスチームを5秒供給して予備加熱する排気工程を行った。その後、所定の成形圧より0.08MPa（G）低い圧力に達するまで、金型の一方の面側からスチームを供給して一方加熱を行った。次いで、成形圧より0.04MPa（G）低い圧力に達するまで金型の他方の面側よりスチームを供給して一方加熱を行った後、所定の成形圧に達するまで加熱（つまり、本加熱）を行った。加熱終了後、放圧し、成形体の発泡力による表面圧力が0.04MPa（G）になるまで水冷した後、型から離型して成形体を得た。なお、所定の成形圧は、上述の無養生成形における融着性の評価において合格品を取得可能な成形圧のうち、最も低い圧力となる値として設定した。

10

【0129】

（実施例2）

本例は、融着層の質量比率を大きくした発泡粒子の例である。具体的には、融着層の質量比率、発泡条件を表2に示す値に変更した以外は実施例1と同様にして、嵩倍率19.1倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例1と同様にして、二段発泡工程を行い、嵩倍率37.5倍の二段発泡粒子を製造した。また、この二段発泡粒子を用いて実施例1と同様にして成形体を得た。

【0130】

（実施例3）

本例は、一段発泡粒子を用いて成形体を作製した例である。具体的には、一段発泡工程において、発泡条件を表2に示すように変更し、嵩倍率38.3倍の発泡粒子を製造した点を除いて、実施例1と同様にして発泡粒子（つまり、一段発泡粒子）を製造した。二段発泡工程は行っていない。また、この一段発泡粒子を用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。

20

【0131】

（実施例4）

本例は、2種類のポリプロピレン系樹脂の混合樹脂から構成された発泡芯層を有する発泡粒子を作製した例である。具体的には、発泡芯層を形成するポリプロピレン系樹脂として、表1に示すPP1とPP3との混合樹脂PP5（質量比PP1：PP3＝80%：20%）を用い、発泡条件を表2に示す値に変更した以外は実施例1と同様にして、嵩倍率18.5倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例1と同様にして、二段発泡工程を行い、嵩倍率37.7倍の二段発泡粒子を製造した。また、この二段発泡粒子を用いて実施例1と同様にして成形体を得た。

30

【0132】

（実施例5）

本例は、黒着色剤を配合した発泡粒子の例である。具体的には、多層樹脂粒子の製造工程において、芯層及び融着層のそれぞれに対して、ポリプロピレン系樹脂100重量%に対してそれぞれ2.7重量%のカーボンブラックを添加した点を除いて実施例1と同様にして黒色の多層樹脂粒子を作製した。また、この多層樹脂粒子を用い、発泡条件を表2に示すように変更し、多層樹脂粒子を嵩倍率36.7倍に発泡させた点を除いて、実施例1と同様にして発泡粒子（つまり、一段発泡粒子）を製造した。二段発泡工程は行っていない。また、この一段発泡粒子を用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。

40

【0133】

（実施例6）

本例は、融着層の質量比率を小さくした発泡粒子の例である。具体的には、融着層の質量比率、発泡条件を表2に示す値に変更した以外は実施例1と同様にして、嵩倍率18.9倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例1と同様にして、二段発泡工程を行い、嵩倍率37.7倍の二段発泡粒子を製造した。また、この二段発泡粒子を用

50

いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0134】

(実施例 7)

本例は、2 種類のポリプロピレン系樹脂の混合樹脂から構成された発泡芯層を有する発泡粒子を作製した例である。具体的には、発泡芯層を形成するポリプロピレン系樹脂として、PP1 と PP3 との混合樹脂 PP6 (質量比 PP1 : PP3 = 95% : 5%) を用い、発泡条件を表 2 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 19.1 倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例 1 と同様にして、二段発泡工程を行い、嵩倍率 37.5 倍の二段発泡粒子を製造した。また、この二段発泡粒子を用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

10

【0135】

(実施例 8)

本例は、成形工程において、成形型内に充填する前の発泡粒子の内圧を表 4 に示す値となるよう前処理加圧を行った点及びクラッキング量を表 4 に示す値に変更した点以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0136】

(比較例 1)

本例は、貫通孔を有していない発泡粒子の例である。具体的には、多層樹脂粒子の製造時に、貫通孔を有さない樹脂粒子を製造し、発泡温度、二酸化炭素圧力を表 3 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 17.0 倍の発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例 1 と同様にして、二段発泡工程を行い嵩倍率 35.7 倍の二段発泡粒子を製造した。また、成形時に前処理加圧を行い、成形圧、クラッキング量を表 5 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして成形体を得た。前処理加圧における発泡粒子の内圧(つまり、粒子内圧)を表 5 に示す。なお、貫通孔を有さない発泡粒子は成形時のスチームの通りが悪いため、前処理加圧を行わない場合には、成形体の外観、剛性が著しく劣るものとなるため、本例では前処理加圧を行った。

20

【0137】

(比較例 2)

本例は、貫通孔の平均孔径が大きすぎる発泡粒子の例である。具体的には、貫通孔を形成するための小孔の孔径を実施例よりも大きくした点を除いては、実施例 1 と同様にして多層樹脂粒子を製造した。この多層樹脂粒子を用いて、一段発泡工程における発泡条件を表 3 に示す値に変更し、二段発泡工程を行うことなく、一段発泡工程において嵩倍率 45.0 倍に発泡させた以外は、実施例 1 と同様にして発泡粒子を製造した。そして、この発泡粒子を用いた以外は実施例 1 と同様にして成形体を得た。

30

【0138】

(比較例 3)

本例は、融着層を有していない発泡粒子を用いて、前処理加圧を行うことなく成形体を製造する例である。具体的には、本例では、融着層形成用押出機を用いずに、PP1 を 1 つの押出機から押出し、単層構造の樹脂粒子とした以外は、実施例 1 と同様にして嵩倍率 19.5 倍の一段発泡粒子を作製した。この一段発泡粒子を用い、実施例 1 と同様にして、二段発泡工程を行い、さらに実施例 1 と同様にして成形体を得た。

40

【0139】

(比較例 4)

本例は、融着層を有していない発泡粒子を用いて、前処理加圧を行って成形体を製造する例である。具体的には、本例では、比較例 3 の発泡粒子を用い、前処理加圧を行った点を除いて実施例 1 と同様にして成形体を得た。前処理加圧における発泡粒子の内圧(つまり、粒子内圧)を表 5 に示す。

【0140】

(比較例 5)

本例は、融着層を有していない発泡粒子を用いて、成形圧を高くして成形体を製造する

50

例である。具体的には、本例では、比較例 3 の発泡粒子を用い、成形圧を表 5 に示す値とした点を除いては実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0141】

(比較例 6)

本例は、融着層の質量比率が大きすぎる発泡粒子の例である。具体的には、融着層の質量比率、発泡条件を表 3 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 19.3 倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、実施例 1 と同様にして二段発泡工程を行うことにより、嵩倍率 38.3 倍の発泡粒子（つまり、二段発泡粒子）を製造した。さらに、この発泡粒子を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0142】

(比較例 7)

本例は、曲げ弾性率の低すぎるポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層を有する発泡粒子を作製した例である。具体的には、発泡芯層を形成するポリプロピレン系樹脂として、表 1 に示す PP2 を用い、発泡条件を表 3 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 17.1 倍の一段発泡粒子を得た。この一段発泡粒子を用い、圧力条件を表 3 に示す値に変更した点を除いて実施例 1 と同様にして二段発泡工程を行うことにより、嵩倍率 40.0 倍の発泡粒子（つまり、二段発泡粒子）を製造した。さらに、この発泡粒子を用いた点を除いては、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0143】

(比較例 8)

本例は、曲げ弾性率及び融点の高すぎるポリプロピレン系樹脂から構成された発泡芯層を有する発泡粒子を作製した例である。具体的には、発泡芯層を形成するポリプロピレン系樹脂として、表 1 に示す PP4 を用い、発泡条件を表 3 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 34.6 倍の発泡粒子（一段発泡粒子）を製造した。二段発泡工程は行っていない。この一段発泡粒子を用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0144】

(比較例 9)

本例は、貫通孔の平均孔径が大きすぎる発泡粒子の例である。具体的には、貫通孔を形成するための小孔の孔径を実施例よりも大きくした点を除いては、実施例 1 と同様にして多層樹脂粒子を製造した。この多層樹脂粒子を用いて、発泡条件を表 3 に示す値に変更した以外は実施例 1 と同様にして、嵩倍率 36.7 倍の発泡粒子（一段発泡粒子）を製造した。二段発泡工程は行っていない。この一段発泡粒子を用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

【0145】

表 2、表 4 より理解されるように、実施例 1～8 の発泡粒子によれば、養生工程を行う場合には、低い成形温度から高い成形温度までの幅広い成形範囲にて良好な成形体を成形可能である。また、養生工程を省略しても、軽量で、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた発泡粒子成形体を型内成形により製造することができる。また、実施例 1～8 では、前処理加圧を省略しても、低い成形温度にて、所望の形状を有する、外観及び剛性に優れた発泡粒子成形体を製造することができる。

【0146】

また、表 3、表 5 より理解されるように、比較例 1 では、発泡粒子が貫通孔を有していないため、養生成形可能範囲がやや狭いものであった。また、養生工程を省略した場合には、成形体には、著しい収縮・変形が生じていた（つまり、回復性が不合格）。

【0147】

比較例 2 では、発泡粒子の貫通孔が大きすぎるため、養生成形可能範囲がやや狭いものであった。また、成形体の外観が著しく悪くなっていた。さらに、比較例 2 では、成形体の圧縮応力や、最大曲げ強さが低いものであった。

【0148】

比較例 3、比較例 4、比較例 5 では、発泡粒子が融着層を有していない。比較例 3 では

10

20

30

40

50

、実施例と同等の成形圧で発泡粒子を成形したところ、融着性が悪く、成形体の最大曲げ強さが低くなっていた。また、比較例 4 では、融着性を向上させるために前処理加圧を行ったため、比較例 3 に比べて最大曲げ強さは向上していたが、養生工程を省略した場合には、成形体に著しい変形、収縮が生じていた。比較例 5 では、融着性を向上させるために成形圧を高めて成形を行ったため、比較例 3 に比べて最大曲げ強さは向上していたが、養生工程を省略した場合には、成形体に著しい変形、収縮が生じていた。

【0149】

比較例 6 は、発泡粒子における融着層の質量比が大きすぎるため、養生工程を省略した場合には、成形体に著しい変形、収縮が生じていた。

【0150】

比較例 7 は、発泡粒子の発泡芯層を構成する樹脂の曲げ弾性率が小さすぎるため、養生工程を省略した場合には、成形体に著しい収縮や変形が生じていた。

また、比較例 8 は、発泡粒子の発泡芯層を構成する樹脂の曲げ弾性率及び融点が大きすぎるため、成形時に発泡粒子同士を十分に融着させて外観や剛性に優れた成形体を得るために、成形圧を著しく高くする必要があった。

【0151】

比較例 9 では、比較例 2 より発泡粒子の貫通孔の平均孔径が小さいものの、依然として発泡粒子の貫通孔が大きすぎるため、養生成形可能範囲がやや狭いものであった。また、成形体の外観が著しく悪くなっていた。さらに、比較例 9 では、成形体の圧縮応力や、最大曲げ強さが低いものであった。

10

20

30

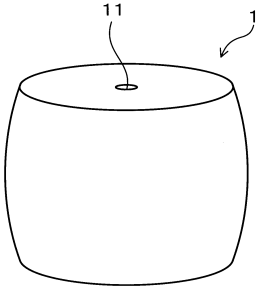
40

50

【図面】

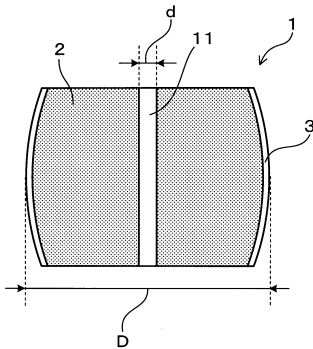
【図 1】

(図 1)



【図 2】

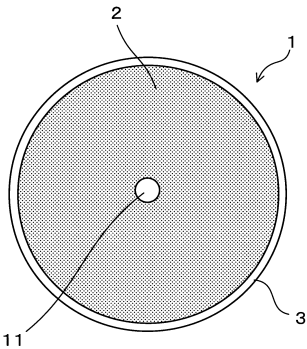
(図 2)



10

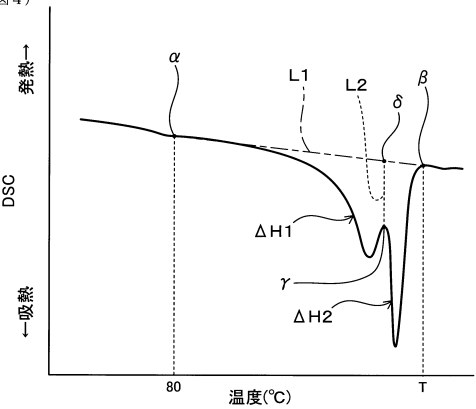
【図 3】

(図 3)



【図 4】

(図 4)



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2006-307177 (JP, A)
国際公開第 2010/150466 (WO, A1)
国際公開第 2018/225649 (WO, A1)
特開 2014-040507 (JP, A)
国際公開第 2013/137344 (WO, A1)
特開 2012-102201 (JP, A)
特開 2018-131620 (JP, A)
国際公開第 2020/235290 (WO, A1)
特開平 11-247322 (JP, A)
米国特許出願公開第 2020/0181351 (US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
IPC C08J 9/00 - 9/42