(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/105608 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/16 (2006.01) *C08F 10/06* (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01) *C08L 23/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052280

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 1 日(01.02.2012)

(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 2011-021181 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011) 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三丁目２－４ Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千田 健一 (SENDA, Kenichi) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２－４ 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, 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.

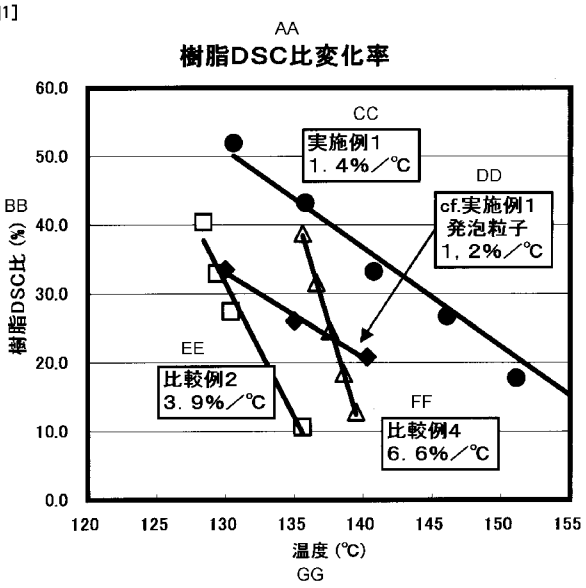
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: EXPANDED POLYPROPYLENE RESIN PARTICLES, AND POLYPROPYLENE RESIN IN-MOLD-EXPANDED MOLDING

(54) 発明の名称 : ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体

[図1]



AA Change rate of DSC ratio of resin
BB DSC ratio of resin (%)
CC Example 1, 1.4%/°C
DD cf. Example 1, expanded particles, 1.2%/°C
EE Comparative example 2, 3.9%/°C
FF Comparative example 4, 6.6%/°C
GG Temperature (°C)

(57) **Abstract**: Expanded polypropylene resin particles produced using a polypropylene resin as a base resin; wherein the polypropylene resin has at least two melting peaks as melting peaks that appear in a DSC curve that is obtained upon the second-round temperature raising as measured using a heat flow differential scanning calorimeter (DSC) at a temperature rising rate of 10 g/min, in which a lowest-temperature-side melting peak appears at a temperature falling within the range of 100-130°C inclusive and a highest-temperature-side melting peak appears at a temperature falling within the range of 140-160°C inclusive, and the change rate of the resin DSC ratio is 0.5-3.0%/°C; and wherein the expanded particles have two melting peaks upon the first-round temperature raising in the DSC measurement at a temperature rising rate of 10 g/min, in which the lower-temperature-side melting peak appears at a temperature falling within the range of 100-130°C and a higher-temperature-side melting peak appears at a temperature falling within the range of 140-160°C. The expanded resin particles are suitable for the production of an in-mold-expanded molding.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/105608 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いて得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、ポリプロピレン系樹脂が、熱流速示差走査熱量計ＤＳＣを用いて昇温速度１０ｇ／分にて測定される２回目の昇温時のＤＳＣ曲線における融解ピークとして、少なくとも２つの融解ピークを有し、１００℃以上１３０℃以下に最も低温の融解ピークを有し、かつ１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを有し、かつ、樹脂ＤＳＣ比変化率が０．５～３．０％／℃であり、さらに、発泡粒子が、昇温速度１０ｇ／分での１回目昇温時のＤＳＣ測定において、２つの融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が１００℃以上１３０℃以下であり、高温側の融解ピーク温度が１４０℃以上１６０℃以下であるであるポリプロピレン系樹脂発泡粒子。当該樹脂発泡粒子は、型内発泡成形体に好適である。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子に関するものである。さらに詳しくは、型内発泡成形体の原料として好適に使用できる、発泡温度の変動に対応する発泡粒子ＤＳＣ比の変動が小さく、低温成形可能で、成形加熱水蒸気圧幅が広いポリプロピレン系樹脂発泡粒子に関するものである。

背景技術

[0002] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を金型内に充填し、水蒸気で加熱成形して得られる型内発泡成形体は、型内発泡成形体の長所である形状の任意性、軽量性、断熱性などの特徴を持つ。また、同様の合成樹脂発泡粒子を用いる型内発泡成形体と比較すると、ポリスチレン系樹脂発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体に比べて、耐薬品性、耐熱性、圧縮後の歪回復率に優れており、またポリエチレン系樹脂発泡粒子を用いる型内発泡成形体と比べて、寸法精度、耐熱性、圧縮強度が優れている。これらの特徴により、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体は、断熱材、緩衝包装材、自動車内装部材、自動車バンパー用芯材など様々な用途に用いられている。

[0003] その反面、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内で粒子同士を相互融着させて型内発泡成形体とするには、ポリスチレン系樹脂発泡粒子やポリエチレン系樹脂発泡粒子に比べて、高温での加熱、すなわち高い水蒸気圧での加熱が必要である。そのため、高圧に耐える金型、成形機が必要で、かつ成形に要する蒸気コストが高い問題がある。

[0004] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内発泡成形用の成形機は、耐圧上限が０．４ＭＰａ・Ｇ（ゲージ圧）程度の仕様であるものが大半を占めている。

型内発泡成形に用いられるポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、これに対応できるような特性の樹脂を用いており、一般には融点が１４０～１５０℃程度のプロピレン系ランダム共重合体が用いられている。

[0005] しかしながら、昨今の燃料価格の高騰などにより、より低温での型内発泡成形、すなわち、成形加熱水蒸気圧の低減が待望されている。また、複雑な形状の金型、大きな金型等を使用する場合、発泡粒子同士の相互融着が悪い部分が一部に発生することがあり、その部分を融着させるために成形加熱水蒸気圧を高くすると変形、収縮が起こり易く、従来以上の成形加熱水蒸気圧幅（以降、「成形加熱条件幅」という場合がある）の広さも待望されている。

[0006] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造方法は、耐圧容器内にポリプロピレン系樹脂粒子を発泡剤存在下、分散剤等と共に水中に分散させ、加圧下で所定の発泡温度まで加熱すると共に、発泡剤を樹脂粒子に含浸させた後、低圧域に放出・発泡させる方法が、主流である。

耐圧容器内でポリプロピレン系樹脂粒子を樹脂融点近傍である発泡温度にて半融解させることにより、発泡粒子の示差走査熱量計（以降、「ＤＳＣ」と略す場合がある。）測定において、２つの融解ピークを有する発泡粒子が得られ、無架橋のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内成形性が向上する。この際の耐圧容器内での発泡温度の変動により、２つの融解ピークを有する発泡粒子ＤＳＣ比［全融解熱量に対する高温ピーク熱量の割合であり、後述するＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］が変動し、安定した成形性を示す発泡粒子が得られにくいという問題があった。

[0007] 一方、成形加熱水蒸気圧が高い問題を解決する為に、樹脂融点が低く、かつ、樹脂剛性が融点に比較して高い樹脂として、チーグラー系重合触媒を用いるプロピレン・１－ブテンランダム共重合体またはプロピレン・エチレン・１－ブテンランダム３元共重合体（特許文献１または特許文献２参照）、あるいは、メタロセン系重合触媒を用いるＰＰホモポリマーまたはプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いることが提案されている。

[0008] しかし、チーグラー系重合触媒を用いて得られる１－ブテンコモノマーを含むプロピレン系ランダム共重合体は、低融点化に限界があり、市販されているものの融点は１３０℃程度が下限である。

これに対して、メタロセン系重合触媒用いて得られるプロピレン・エチレンランダム共重合体は、より低融点化が可能であり、１３０℃以下の低融点化が可能である。

[0009] 低い加熱温度での型内発泡成形を実現する為に、樹脂融点が１１５～１３５℃、且つオルゼン曲げ弾性率が５００ＭＰａ以上のポリプロピレン系樹脂からなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提案されている（特許文献３参照）。

しかしながら、特許文献３で使用されている樹脂は、一部がプロピレン・エチレン・１－ブテンランダム３元共重合体で、大部分はメタロセン系重合触媒を用いて製造されたプロピレン・エチレンランダム共重合体である。明細書中の実施例での樹脂融点は１２０～１３４℃である為、特許文献３で使用されているポリプロピレン系樹脂は、確かに低い加熱温度での型内発泡成形を実現しているが、高温までの成形加熱水蒸気圧の幅という点で改善を要するものである。

[0010] 成形加熱水蒸気圧の幅を拡げる技術としては、樹脂融点の温度差が１５℃以上３０℃以下である２種類のポリプロピレン系樹脂を混合したポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子が提案されている（特許文献４参照）。

しかしながら、特許文献４における成形加熱温度としては、１４０℃以上が必要であり、低温成形といえるものではなかった。

[0011] 同様の技術として、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子のＤＳＣ曲線における、高温側融解ピークと低温側融解ピークとのピーク温度差を大きくするため、ポリプロピレン系樹脂粒子を耐圧容器内でアニールしたり、樹脂融点が大きく異ならない２種以上のポリプロピレン系樹脂をブレンドした樹脂融点と融解終了温度との差が大きいポリプロピレン系樹脂を用いたり、樹脂融点の大きく異なる２種以上のポリプロピレン系樹脂をブレンドすることが提案さ

れている（特許文献５参照）。

しかしながら、特許文献５における最低成形加熱圧力は０．２０ＭＰａ（Ｇ）（約１３５℃）で、それほど低温成形といえるものではない。

[0012] また、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を熱流速示差走査熱量測定によって２℃／分の昇温速度で、常温から２００℃まで昇温したときに得られる１回目のＤＳＣ曲線において、全ピーク熱量に対して７０～９５％の吸熱ピーク熱量を示し、かつ吸熱ピークの頂点温度が１００～１４０℃の主吸熱ピークと、該主吸熱ピークの高温側に２以上の吸熱ピークが現れる結晶構造を有するポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提案されている（特許文献６参照）。

特許文献６で用いられているポリプロピレン系樹脂は、メタロセン系重合触媒を用いて製造された低融点のプロピレン・エチレンランダム共重合体とチーグラー系重合触媒で製造されたプロピレン単独重合体のような高融点樹脂を混合するものである。明細書中の実施例によれば、従来のポリプロピレン系樹脂発泡粒子に比べて低い、０．２ＭＰａ・Ｇ未満の加熱スチーム圧力で良好な型内発泡成形体が得られると記載されている。

しかしながら、特許文献６の技術では、２つの成分樹脂の融点差が大きすぎる為、発泡粒子のセル構造が乱れ、連続気泡化しやすいことが想定される。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平１－２４２６３８号公報

特許文献2：特開平７－２５８４５５号公報

特許文献3：国際公開２００８／１３９８３３号公報

特許文献4：特開２００６－９６８０５号公報

特許文献5：国際公開２００９／０５１０３５号公報

特許文献6：国際公開２００９／００１６２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、発泡温度の変動に対応する発泡粒子ＤＳＣ比の変動が小さく、極めて低い成形加熱水蒸気圧で型内発泡成形体を生産でき、成形加熱水蒸気圧を高くしても、変形・収縮が少なくて成形加熱条件幅が広く、複雑な形状の金型、大きな金型等を使用する場合も良好な成形性を示し、かつ型内発泡成形体とした際の圧縮強度等の物性低下が少ないポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とし、特定の１回目昇温時のＤＳＣ特性を示すポリプロピレン系樹脂発泡粒子が、型内発泡成形に供する場合、発泡時の発泡温度の変動に対応する発泡粒子のＤＳＣ比の変動が小さくなり、極めて低い成形加熱水蒸気圧で型内発泡成形が可能で、かつ、成形加熱水蒸気圧を高くしても、変形・収縮が少なくて成形加熱条件幅が広く、複雑な形状の金型、大きな金型等を使用する場合も良好な成形性を示し、さらに、圧縮強度等の物性低下が少ないポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち、本発明は、以下の構成よりなる。

［１］ ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いて得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、

前記ポリプロピレン系樹脂が、

熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて昇温速度１０℃／分にて測定される２回目の昇温時のＤＳＣ曲線における融解ピークとして、少なくとも２つの融解ピークを有し、１００℃以上１３０℃以下に最も低温の融解ピークを有し、かつ１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを有し、

かつ、樹脂ＤＳＣ比変化率が０．５～３．０％／℃であり、さらに、

該ポリプロピレン系樹脂発泡粒子が、昇温速度１０℃／分での１回目昇温時のＤＳＣ測定において、２つの融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が１００℃以上１３０℃以下であり、高温側の融解ピーク温度が１４０℃以

上１６０℃以下であることを特徴とする、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

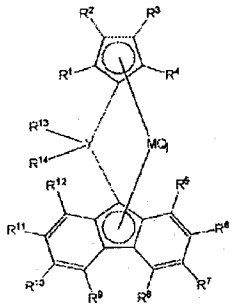
［２］　前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いて重合されてなるポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂を含むことを特徴とする、［１］記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

［３］　前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いて重合されてなるポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂、およびメタロセン系重合触媒を用いて重合されてなるポリプロピレン単独重合体を含むことを特徴とする、［２］のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

［４］　前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いる多段重合で製造されてなるものであることを特徴とする、［２］または［３］に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

［５］　前記メタロセン系重合触媒が、下記（化１）で表されるメタロセン化合物を含むことを特徴とする、［２］～［４］のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[0017] [化1]



（化１）

[0018] （上記化１において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｍは第４族遷移金属であり、Ｙは炭素原子またはケイ素原子であり、Ｑはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、ｊは１～４の整数である。）

［６］　［１］～［５］のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子

を、型内発泡成形してなる、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体。

発明の効果

[0019] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、発泡温度の変動に対応する発泡粒子のＤＳＣ比の変動が小さく、極めて低い成形加熱水蒸気圧でポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を生産でき、かつ成形加熱水蒸気圧を高くしても、変形・収縮が少ないという、成形加熱条件幅が広く、複雑な形状の金型、大きな金型等を使用する場合も良好な成形性を示し、かつ型内発泡成形体とした際の圧縮強度等の物性低下が少ない特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施例１、比較例２、比較例４に係るポリプロピレン系樹脂の樹脂ＤＳＣ比変化率を示した図である。参考として、実施例１に係る発泡粒子ＤＳＣ比変化率も示した。

[図2]本発明の実施例１に係るポリプロピレン系樹脂のＤＳＣ融点測定におけるＤＳＣ曲線を示した図である。

[図3]本発明の実施例１に係るポリプロピレン系樹脂発泡粒子の１回目の昇温測定で得られるＤＳＣ曲線を示した図である。

[図4]本発明に係る、樹脂および発泡粒子の高温側の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（樹脂ＤＳＣ比および発泡粒子ＤＳＣ比）の算出方法を示す模式図である。低温側の融解ピークと低温側ピークと高温側ピークの間の極大点からの融解開始ベースラインへの接線で囲まれる熱量である低温側の融解ピーク熱量ＱＬと、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の間の極大点からの融解終了ベースラインへの接線で囲まれる熱量である高温側融解ピーク熱量ＱＨから算出できる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明における、原料樹脂のＤＳＣ融点、原料樹脂のＤＳＣ比変化率、発泡粒子ＤＳＣ比は、以下の方法により求める。

[0022] ＜原料樹脂のＤＳＣ融点の測定＞

熱流速示差走査熱量計［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、ポリプロピレン系樹脂粒子４～６ｍｇを、１０℃／分の昇温速度で４０℃～２１０℃の間を昇温した後、１０℃／分の降温速度で２１０℃～４０℃の間を降温し、さらに、１０℃／分の昇温速度で４０℃～２１０℃の間を昇温した際に、２回目昇温時のＤＳＣ曲線の融解ピーク温度を、ＤＳＣ融点とする。

なお、ＤＳＣ曲線において複数の融解ピークが現れる場合、ポリプロピレン系樹脂粒子は複数の融点を有することになる。

［0023］ ＜原料樹脂のＤＳＣ比変化率の求め方＞

（１）まず、ポリプロピレン系樹脂のＤＳＣ融点（融解ピークが複数存在する場合は、全ピークの中央付近の温度）に対して５～１０℃高い温度を、熱処理温度Ａ（℃）として仮に設定する。

熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、当該ポリプロピレン系樹脂粒子４～６ｍｇを、４０℃～５０℃の間は５℃／分の昇温速度で、５０℃～（Ａ－１０）℃の間は３℃／分の昇温速度で、（Ａ－１０）℃～Ａ℃の間は０．５℃／分の昇温速度で昇温した後、Ａ℃で３０分間保持した後、Ａ℃～４０℃の間を３５℃／分の降温速度で降温した後、４０℃～２１０℃の間を１０℃／分の昇温速度で昇温して、２つの融解ピークを有するＤＳＣ曲線を取得する。

得られたＤＳＣ曲線から、高温側の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（以下、「樹脂ＤＳＣ比」と称する。）を算出する。すなわち、ＤＳＣ比は、低温側の融解ピークと低温側ピークと高温側ピークの間の極大点から融解開始ベースラインへ接線を引き低温側ピークと接線で囲まれる部分の熱量である低温側の融解ピーク熱量ＱＬと、ＤＳＣ曲線の高温側の融解ピークと低温側ピークの間の極大点から融解終了ベースラインへ接線を引き高温側ピークと接線で囲まれる部分の熱量である高温側融解ピーク熱量ＱＨから算出できる。

（２）同様に、ＤＳＣ比の値がおおよそ１０％～５０％の間に入るように、

熱処理温度Ａ（℃）を変更して４～６点の測定を行う。

（３）図1に示すように、熱処理温度Ａ（℃）がＸ軸、樹脂ＤＳＣ比（％）がＹ軸となるよう、４～６点の値をプロットして、直線近似にて相関直線を描く。

原料樹脂の１℃当たりの樹脂ＤＳＣ比変化率（％／℃）は、得られた相関直線の勾配として求められる。

[0024] 本測定法により得られる樹脂ＤＳＣ比変化率は、実際の発泡粒子の発泡粒子ＤＳＣ比変化率とほぼ対応している。例えば、実施例１の場合、図１に示すように、実際の発泡では発泡剤により樹脂が可塑化されている為、同じＤＳＣ比を示す温度は低くなるが、温度変化に対するＤＳＣ比の変化は、樹脂ＤＳＣ比変化率とほぼ同じである。

したがって、樹脂ＤＳＣ比変化率が小さい場合、発泡温度の変動による発泡粒子ＤＳＣ比の変動が小さくなる。

[0025] ＜発泡粒子のＤＳＣ比の求め方＞

熱流速示差走査熱量計［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子４～６ｍｇを、４０℃～２１０℃の間を１０℃／分の昇温速度で昇温した際に得られるＤＳＣ曲線を取得する。

得られた１回目昇温時のＤＳＣ曲線から、上記と同様にして高温側の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（発泡粒子ＤＳＣ比）を算出する。

[0026] 本発明においてポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂として用いられるポリプロピレン系樹脂は、モノマーとしてプロピレンを主成分とした樹脂である。

[0027] ポリプロピレン系樹脂としては、組成面からは、エチレン、１－ブテン、ペンテン等のα－オレフィンとの共重合体、例えば、プロピレン・エチレ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、プロピレン・エチレン・１－ブテンランダム３元共重合体；これら共重合体同士の混合

物；これら共重合体とポリプロピレン単独重合体との混合物、等が例示できる。

[0028] 本発明においてポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂として用いられるポリプロピレン系樹脂は、低成形加熱水蒸気圧という観点から、エチレン、１－ブテン等の共重合成分含有量の多い低融点樹脂が好ましい。

[0029] プロピレンに共重合される共重合成分がエチレンの場合、共重合体中のエチレン含有率は、３．０重量％以上８．０重量％以下が好ましく、３．５重量％以上７．０重量％以下がより好ましい。

ところで、重合触媒としてチーグラー系重合触媒を用いる場合、製造可能な共重合体中のエチレン含有率は５重量％程度が上限であるが、メタロセン系重合触媒を用いる場合、エチレン含有率が８重量％程度までの共重合体の製造が可能である。

[0030] ここで、ポリプロピレン系樹脂中のエチレン含有量は、炭素核磁気共鳴分析（C^{13}－ＮＭＲ）を用いて、特開２００９－８４３７７号明細書に記載の方法により測定することができる。

[0031] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂としては、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂、チーグラー系触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂、等が挙げられる。これらのうちでは、低融点化が可能な点から、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂が好ましい。

従来のチーグラー系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂では、低融点化に限界があり、市販されているものの融点は、１３０℃程度が下限であった。これに対して、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系樹脂では、１３０℃以下の低融点化が可能で、さらには、１２０℃以下の低融点化も可能である。この低融点は、ポリエチレン系樹脂の融点に匹敵する低い融点である。

[0032] メタロセン系重合触媒を用いて重合されたプロピレン系樹脂の中では、汎用性の点で、プロピレン・エチレンランダム共重合体が特に好ましい。

[0033] 本発明において、発泡粒子ＤＳＣ比の変動が小さくて成形体品質が安定しており、かつ、広い成形加熱条件幅を有する発泡粒子を得るためには、温度変化に対して結晶融解量の変化が小さいポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いて、かつ、発泡粒子ＤＳＣでの２つのＤＳＣピーク温度の差が大きい発泡粒子とすることが好ましい。

具体的には、ポリプロピレン系樹脂系発泡樹脂としては、熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて上記測定方法により算出される樹脂ＤＳＣ比変化率が小さいポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いて、かつ、発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ測定において、２つの融解ピークを有し、低温側の融解ピーク温度が１００℃以上１３０℃以下の低温であるものが好ましい。

[0034] 本発明で用いられる原料ポリプロピレン系樹脂は、熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、上記測定方法により算出される樹脂ＤＳＣ比変化率が、０．５～３．０％／℃の範囲にあることが好ましい。

原料ポリプロピレン系樹脂の樹脂ＤＳＣ比変化率が０．５％／℃未満では、発泡温度を大きく変えてもＤＳＣ比の変化が小さすぎる為、発泡温度を調整することにより所望の発泡粒子ＤＳＣ比を得ることが難しくなる傾向がある。樹脂ＤＳＣ比変化率が３．０％／℃を超えると、発泡時の発泡温度の変動に対応する発泡粒子のＤＳＣ比の変動が大きくなる傾向がある。

[0035] 本発明において、樹脂ＤＳＣ比変化率が０．５～３．０％／℃の範囲にあるポリプロピレン系樹脂を得る方法としては、低融点のポリプロピレン系樹脂と高融点のポリプロピレン系樹脂を押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて溶融混合して得る方法、或いは、多段重合により、ポリプロピレンの重合時に重合と同時に混合する方法がある。

ポリプロピレン系樹脂同士の混合の良好さという点からは、多段重合によって得られるポリプロピレン系樹脂を使用することが好ましい。また、得られる発泡樹脂粒子中の気泡径がより均一になる点からも、重合と同時に混合される多段重合によって得られるポリプロピレン系樹脂を使用することが好ましい。

[0036] 本発明で用いられる原料ポリプロピレン系樹脂は、２回目昇温時のＤＳＣ融点測定において、少なくとも２つの融解ピークを有し、１００℃以上１３０℃以下に最も低温の融解ピークを有し、かつ、１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを有するポリプロピレン系樹脂であることが、好ましい。

[0037] ２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて最も低温の融解ピークを構成する成分の融点は、低温であるほど、成形温度をより低くできる。ただし、最も低温の融解ピークを構成する成分の融点が１００℃未満のものを製造することは、現状では困難である。

また、最も低温の融解ピークを構成する成分の融点が１３０℃を超えると、成形温度が高くなる傾向がある。

[0038] 本発明において、２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて１００℃以上１３０℃以下に最も低温の融解ピークを構成する成分は、一般的には、通常のチーグラー系触媒を用いて製造することは難しく、メタロセン系重合触媒を用いて重合されるポリプロピレン系樹脂由来であることが好ましい。

[0039] ２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて最も高温の融解ピークを構成する成分の融点が１４０℃未満では、低融点成分と高融点成分との温度差が小さくなり、樹脂ＤＳＣ比変化率が大きくなりすぎる傾向がある。また、最も高温の融解ピークを構成する成分の融点が１６０℃を超えると、発泡した際の発泡粒子のセル構造が乱れ、連続気泡化し易くなる傾向がある。

[0040] ２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて、最も高温の融解ピークを構成する成分の融点が高いほど、また、その比率が高いほど、発泡温度、成形温度が高くなる傾向がある。

そのため、最も低温の融解ピークを構成する成分と最も高温の融解ピークを構成する成分の融点差が大きすぎたり、最も高温の融解ピークを構成する成分の比率が多すぎると、発泡温度が高温側になり、低融点成分の結晶が全融解したり、溶融粘度が低くなりすぎて、得られる発泡粒子の気泡構造が不均一になったり、連続気泡化する傾向がある。

[0041] ２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを構成する成分は、メタロセン系重合触媒を用いて重合して得られるポリプロピレン単独重合体、または、メタロセン系重合触媒を用いて重合して得られるプロピレン系ランダム共重合体等や、チーグラー系重合触媒を用いて重合して得られるプロピレン系ランダム共重合体、等のポリプロピレン系樹脂から選ばれる。

[0042] ２回目昇温時の樹脂ＤＳＣにおいて１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを構成する成分は、同一融点での樹脂剛性が高い点から、メタロセン系重合触媒を用いて重合して得られるポリプロピレン系樹脂由来であることが好ましく、メタロセン系重合触媒を用いて重合して得られるポリプロピレン単独重合体由来であることがより好ましい。

[0043] 本発明においては、最も低温の融解ピークを構成する成分が、メタロセン系重合触媒を用いて重合された樹脂融点が１００℃以上１３０℃以下のポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂由来であり、最も高温の融解ピークを構成する成分が、メタロセン系重合触媒を用いて重合された樹脂融点が１４０℃以上１６０℃以下のポリプロピレン単独重合体由来である場合が、得られる発泡粒子のセル構造が均一で連続気泡が少なく、成形温度を極めて低くすることができ、かつ、樹脂剛性が高いことから、発泡体の圧縮強度も高くなり、最も好ましい。

[0044] 本発明においては、原料ポリプロピレン系樹脂における２回目昇温時の樹脂ＤＳＣでの最も低温の融解ピークを構成する低融点成分の比率は、６０重量％以上９５重量％以下を占めることが好ましい。

最も低温の融解ピークを構成する低融点成分の量が６０重量％未満では、得られた発泡粒子の成形温度が高くなる傾向があり、９５重量％を超えると、高温側の融解ピークを構成する成分が少なくなりすぎ、樹脂ＤＳＣ比変化率が高くなる傾向がある。

[0045] 本発明で用いられるメタロセン系触媒を用いるポリプロピレン系樹脂を多段重合により製造する場合、その製造工程としては、前重合（Ｐ－１）、予

重合（Ｐ－２）および本重合（Ｐ－３）の工程を経る。これらの工程は、メタロセン系重合触媒存在下で、順次実施することが好ましい。

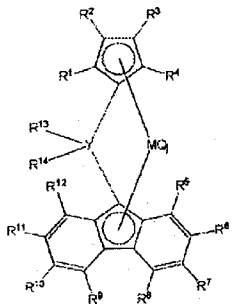
前重合工程（Ｐ－１）：エチレンを重合して前重合体を製造する工程であり、微量のエチレン前重合体を添加することにより、重合触媒を安定化させることができる。

予重合工程（Ｐ－２）：前重合体の存在下で、プロピレンを重合して予重合体を製造する工程である。

本重合工程（Ｐ－３）：予重合体の存在下で、プロピレン並びに、エチレンおよび／または炭素数４以上のα－オレフィンを共重合してプロピレン系共重合体を製造する工程である。

[0046] 本発明で用いられるメタロセン系重合触媒としては、下記（化１）で表されるメタロセン化合物を含むメタロセン系重合触媒を使用することが好ましい。

[0047] [化2]



（化１）

[0048] （上記化１において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｍは第４族遷移金属であり、Ｙは炭素原子またはケイ素原子であり、Ｑはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、ｊは１～４の整数である。）。

[0049] 本発明においては、該メタロセン系重合触媒を使用することにより、２，１－挿入および１，３－挿入の異種結合の合計量を０．２ｍｏｌ％以下に減

らすことができる。

[0050] 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」と略す。）は、２ｇ／１０分以上５０ｇ／１０分以下が好ましく、５ｇ／１０分以上４０ｇ／１０分以下がさらに好ましい。

ポリプロピレン系樹脂のＭＦＲが２ｇ／１０分未満では、発泡性が悪くなる傾向があり、ＭＦＲが５０ｇ／１０分を超えると、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡が破壊されて連続気泡ができ易い傾向がある。

[0051] ここで、ＭＦＲの測定は、ＪＩＳ－Ｋ７２１０記載のＭＦＲ測定器を用い、オリフィス２．０９５９±０．００５ｍｍφ、オリフィス長さ８．０００±０．０２５ｍｍ、荷重２１６０ｇ、２３０±０．２℃の条件下で測定したときの値である。

[0052] メタロセン系重合触媒を用いて重合されるポリプロピレン系樹脂の場合、分子量分布が狭く、可塑化作用を有する低分子量成分が少ない傾向がある。そのため、本発明におけるメタロセン系重合触媒を用いて重合されるポリプロピレン系樹脂のＭＦＲとしては、チーグラー系重合触媒を用いて重合されるポリプロピレン系樹脂のＭＦＲに比べて、高くすることが良好な発泡性を得る点から、好ましい。

[0053] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂と混合使用可能な他の熱可塑性樹脂（例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテン、アイオノマー、等）を、ポリプロプレン系樹脂の特性が失われない範囲で、混合使用しても良い。

[0054] 本発明においては、ポリプロピレン系樹脂は、通常、発泡粒子製造に利用し易いように、予め押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等を用いて溶融して、円柱状、楕円状、球状、立方体状、直方体状等のような所望の粒子形状に加工しておくことが、好ましい。

[0055] 本発明におけるポリプロピレン系樹脂粒子の大きさは、好ましくは０．１～３０ｍｇ／粒に、より好ましくは０．３～１０ｍｇ／粒になるように加工する。

ここで、樹脂粒子の粒重量は、ポリプロピレン系樹脂粒子をランダムに１００粒採取し、重量を測定し、１粒あたりに平均して得られた平均樹脂粒子重量である。

[0056] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂粒子では、発泡剤としてプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の炭化水素系発泡剤を使用する場合には、タルク、シリカ、炭酸カルシウムのようなセル造核剤となる無機物質を、ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して０．００５重量部以上０．５重量部以下添加することが、好ましい。

[0057] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂粒子では、発泡剤として空気、窒素、炭酸ガス、水等の無機発泡剤を使用する場合には、前記無機造核剤および／または吸水物質を添加することが好ましい。

[0058] 本発明において、吸水物質とは、当該物質をポリプロピレン系樹脂粒子中に添加することにより、該ポリプロピレン系樹脂粒子を水と接触させる、或いは、水分散系で発泡剤含浸をする際に、ポリプロピレン系樹脂粒子内に水を含有させうる物質をいう。

[0059] 本発明で用いられる吸水物質としては、具体的には、例えば、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硼砂、硼酸亜鉛等の水溶性無機物；ポリエチレングリコール、ポリエーテルを親水性セグメントとした特殊ブロック型ポリマー［三洋化成（株）製、商品名：ペレスタット］、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及びポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩等の親水性ポリマー；エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、イソシアヌル酸等の多価アルコール類、メラミン、等が挙げられる。

これら水溶性無機物、親水性ポリマー、多価アルコール類等は、単独で使用してもよいし、２種以上併用してもよい。

[0060] 本発明における吸水物質の添加量は、目的とする発泡倍率、使用される発泡剤、使用される吸水物質の種類によって異なり、一概に記載することはできないが、

水溶性無機物、多価アルコール類を使用する場合、ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．０１重量部以上２重量部以下であることが好ましく、親水性ポリマーを使用する場合、ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．０５重量部以上５重量部以下であることが好ましい。

[0061] 本発明においては、ポリプロピレン系樹脂には、帯電防止剤、顔料、難燃性改良剤、導電性改良剤、等の添加剤を、必要に応じて添加してもよい。その場合は、これらの添加剤は、通常、樹脂粒子の製造過程において、溶融した樹脂中に添加することが好ましい。

[0062] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造する方法には、特に限定はないが、

例えば、耐圧容器内にポリプロピレン系樹脂粒子を発泡剤存在下、分散剤等と共に水中に分散させ、加圧下で所定の発泡温度まで加熱すると共に、発泡剤を樹脂粒子に含浸させた後、容器内の温度、圧力を一定に保持しながら、耐圧容器内のポリプロピレン系樹脂粒子を含む分散物を低圧域に放出・発泡させる方法が好ましい（後述する二段発泡法と対比して、この方法を「一段発泡法」と称する場合がある。）。

[0063] 耐圧容器内から分散物を低圧域に放出させる際の耐圧容器内の発泡温度は、原料ポリプロピレン系樹脂における２回目昇温時の樹脂ＤＳＣでの低温側の融解ピーク温度と高温側の融解ピーク温度との中間の温度［＝（低温側の融解ピーク温度＋高温側の融解ピーク温度）／２（℃）；以降、「中間温度」と称する。］を基準として、

（該中間温度－１５）℃～（該中間温度＋１５）℃の間であることが好ましい。

[0064] 本発明においては、発泡剤の種類、量を一定にした場合、耐圧容器内から分散物を低圧域に放出させる際の耐圧容器の温度を調節することにより、ポ

リプロピレン系樹脂発泡粒子の高温側の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（発泡粒子ＤＳＣ比）を１０％以上５０％以下に調節することができる。

［0065］ 本発明に使用されるポリプロピレン系樹脂粒子に含浸させる発泡剤としては、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の炭化水素系発泡剤；空気、窒素、炭酸ガス、水等の無機発泡剤、等があげられる。これらの発泡剤は、単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

これらの発泡剤のうちでも、炭酸ガス、水や、より高倍率での発泡が可能となるイソブタンが好ましい。

［0066］ 本発明おける発泡剤の使用量は、使用する樹脂、発泡剤、所望の発泡倍率によって変わるが、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の所望の発泡倍率に応じて、適宜使用すれば良い。発泡剤の使用量は、通常、ポリプロピレン系樹脂粒子１００重量部に対して、１重量部以上６０重量部以下であることが好ましい。

［0067］ 本発明において、発泡剤として空気、窒素、炭酸ガス、水等の無機発泡剤を使用すると、一段発泡での発泡倍率が比較的低倍率となる場合がある。

この際、より高発泡倍率の発泡粒子を得る為に、前記方法（一段発泡法）にて一旦ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た後、該発泡粒子に空気等の不活性ガスを含浸させて発泡力を付与した後、加熱を行って更に発泡させる方法、いわゆる「二段発泡法」を採用してもよい。

［0068］ ポリプロピレン系樹脂発泡粒子製造時に使用する耐圧容器には、特に制限はなく、ポリプロピレ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く、例えば、オートクレーブ型の耐圧容器があげられる。

［0069］ 本発明にて用いられる分散剤としては、例えば、第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、アルミノ珪酸塩、硫

酸バリウム、カオリン等の無機系分散剤が挙げられる。

[0070] 本発明において、分散剤と共に分散助剤を使用してもよく、用いられる分散助剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ｎ－パラフィンスルホン酸ナトリウム、α－オレフィンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤等が挙げられる。

これらの中でも、分散剤と分散助剤としては、第三リン酸カルシウムとｎ－パラフィンスルホン酸ソナトリウムを組み合わせて使用することが好ましい。

[0071] 分散剤や分散助剤の使用量は、その種類や、用いるポリプロピレン系樹脂の種類と使用量によって異なる。ポリプロピレン系樹脂粒子と水の仕込み比が１／３～１／１の範囲の場合、水１００重量部に対して、分散剤の使用量が０．１重量部以上５重量部以下、分散助剤の使用量が０．００１重量部以上０．１重量部以下であることが、分散安定性を確保し、得られる発泡粒子表面に分散剤が付着しにくく型内発泡成形時に発泡粒子同士の融着を阻害させない点から、好ましい。

[0072] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）による１回目昇温時の測定で得られるＤＳＣ曲線において、２つの融解ピークを有することが好ましい。

[0073] 本発明においては、該発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ曲線に現れる、低温側の融解ピーク温度と高温側の融解ピーク温度との差は、広い成形加熱条件幅を実現するために、２５℃以上４０℃以下であることが好ましく、３０℃以上４０℃以下であることがより好ましい。

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ曲線における最も低温の融解ピーク温度と最も高温の融解ピーク温度との差が２５℃未満では、複雑な形状の金型、大きな金型等を使用して型内発泡成形を行う際、成形加熱条件幅が不十分となる傾向がある。

[0074] なお、熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて求められる樹脂ＤＳＣ比変化率が３％／℃を超えるポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いる場

合、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ曲線における最も低温の融解ピーク温度と最も高温の融解ピーク温度との差は２５℃未満となる。

[0075] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ曲線における最も低温の融解ピーク温度と最も高温の融解ピーク温度との差が４０℃を超えると、発泡温度が高くなりすぎ、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡構造が乱れて不均一セルが発生し、連続気泡化し易く、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の表面に窪みが発生したり、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体が大きく収縮したりし易い傾向にある。

[0076] なお、基材樹脂の高融点成分が、例えば、チーグラー系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレンホモポリマーのように、融点が１６０℃を超えるポリプロピレン系樹脂を含む場合、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の１回目昇温時のＤＳＣ曲線における最も低温の融解ピーク温度と最も高温の融解ピーク温度の差は４０℃を超えやすい。

[0077] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、熱流速示差走査熱量計による１回目の昇温測定で得られるＤＳＣ曲線において、低温側の融解ピーク熱量ＱＬと、高温側の融解ピーク熱量ＱＨから算出できる、高温の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（発泡粒子ＤＳＣ比）が１０％以上５０％以下であることが好ましい。

発泡粒子のＤＳＣ比が１０％未満では、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の独立気泡率が低く、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の成形体変形率が大きくなる傾向にある。発泡粒子のＤＳＣ比が５０％を超えると、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内発泡成形する際の２次発泡力が十分得られない場合があり、粟おこし状で発泡粒子同士の融着の劣るポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体が得られる場合がある。

[0078] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、３０μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以上５００μｍ以下がより好ましく、１００μｍ以上３５０μｍ以下がさらに好ましい。

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径が３０μｍ未満では、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体としたときに収縮率が大きくなったり、表面美麗性が低下する場合がある。また、平均気泡径が１０００μｍを超えると、気泡径が不均一になり易く、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の倍率ばらつきも大きくなり易い傾向がある。

[0079] ここで、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、以下のようにして得られる値である。すなわち、発泡粒子をランダムに１０個サンプリングし、各発泡粒子を両刃カミソリを用いて、気泡膜を破壊しないように十分注意して２等分に切断した気泡断面を、顕微鏡［キーエンス社製、マイクロスコープＶＨＸ－１００］を用いて、倍率１００倍にて観察する。得られた画像において、中央部２ｍｍ（２０００μｍ）の線上を横切る気泡の個数をカウントし、気泡径（μｍ）＝２０００／気泡の個数により算出した、気泡径の１０個の発泡粒子における平均値である。

[0080] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、型内発泡成形を行って、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体とする。

[0081] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形に用いる場合には、例えば、イ）発泡粒子を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）発泡粒子を圧縮して粒子内圧を高めた状態で金型内に充填し成形する方法など、従来既知の方法が使用しうる。

[0082] 例えば、ロ）の場合、予め耐圧容器内で空気加圧し、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子中に空気を圧入し、発泡粒子内圧を０．１２～０．３ＭＰａ程度にすることにより発泡能を付与する。発泡能を付与された発泡粒子を、閉鎖しうるが密閉し得ない成形金型内に充填し、水蒸気を加熱媒体として０．１～０．４ＭＰａ・Ｇ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プロピレン系樹脂発泡粒子同士を融着させた後、成形金型を水冷により型内発泡成形体取り出し後の型内発泡成形体の変形を抑制できる程度まで冷却することにより、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体とすることがで

きる。

[0083] 本発明におけるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の発泡倍率は、３～１００倍が好ましく、６～６０倍がより好ましい。

ここで、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の発泡倍率は、発泡成形体の乾燥重量（Ｗ：ｇ）とエタノール水没体積（Ｖ：ｃｍ^3）から、（発泡成形体の発泡倍率）＝１／（Ｗ／Ｖ）×０．９（０．９はポリプロピレン系樹脂の樹脂密度）で求められる。

[0084] 本発明におけるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の密度は、９ｇ／Ｌ以上３００ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、１５ｇ／Ｌ以上１５０ｇ／Ｌ以下であることがより好ましい。

実施例

[0085] 以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0086] 本実施例において測定および評価は、以下のように行った。

[0087] ＜ポリプロピレン系樹脂中のエチレン含有率測定法＞

ポリプロピレン系樹脂中のエチレン含有率は、炭素核磁気共鳴分析（Ｃ^{13}－ＮＭＲ)にて、特開２００９－８４３７７号公報の［００７６］～［００７９］欄に記載の方法で測定した。

[0088] ＜ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）の測定方法＞

ポリプロピレン系樹脂を、昇温溶離分別法(ＴＲＥＦ)にて測定したピーク曲線の中で、高温側ピークの面積から、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）を算出した。

ホモＰＰ含有量＝（高温側ピークの面積／全面積）×１００（％）

なお、昇温溶離分別法(ＴＲＥＦ)による測定は、以下の装置および測定条件にて、実施した。

詳しくは、試料溶液（ポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂のｏ－ジクロロベンゼン溶液）を、１３５℃の試料溶液注入部に注入した後、ＴＲＥＦ部にて、１３５℃から０℃まで降温速度１℃／分にて冷却することにより、試

料をＴＲＥＦ部内で結晶化させた。次いで、ＴＲＥＦ部温度を、０℃にて６０分間保持した後、下記の溶出区分温度において順次、試料を溶出してＴＲＥＦ部からＧＰＣカラムに導き、赤外検出器を用いて、ＧＰＣクロマトグラム（分子量分布）を得る。

得られたＧＰＣクロマトグラムは、装置付属の解析ソフトを用いて処理され、各溶出温度でのピーク面積から積分曲線（溶出温度に対する累積溶出量曲線）を作成し、積分曲線を微分することにより、溶出曲線が得られる。

装置　　：クロス分別クロマトグラフ　ＣＦＣ２（Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＣｈＡＲ社製）

検出器　　：赤外分光光度計　ＩＲ４型　（Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＣｈＡＲ社製）

検出波長　　：３．４２μｍ

ＧＰＣカラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＡＴ－８０６ＭＳ×３本（昭和電工社製）

カラム温度　：１３５℃

カラム較正　：単分散ポリスチレン（東ソー社製）

分子量較正法：汎用較正／ポリエチレン換算

溶離液　　：ｏ－ジクロロベンゼン

流速　　：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

試料濃度　　：６０ｍｇ／２０ｍＬ

注入量　　：５００μＬ

降温時間　　：１３５分（１３５→０℃）、結晶化速度　１℃／分、その後６０分間保持溶出区分　　：０、２０、４０、５０、６０、７０、７５、８０、８３、８６、８９、９２、９５、９８、１０１、１０４、１０６、１０８、１１０、１１２、１１４、１１６、１１８、１２０、１２２、１２４、１２６、１３０、１３５℃（２９分画）

[0089]　＜原料樹脂のＤＳＣ融点の測定＞

熱流速示差走査熱量計［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、ポリプロピレン系樹脂粒子４～６ｍｇを、１０℃／分の

昇温速度で４０℃～２１０℃の間を昇温した後、１０℃／分で２１０℃～４０℃の間を降温し、さらに、１０℃／分で４０℃～２１０℃の間を昇温した際に、２回目の昇温時のＤＳＣ曲線の融解ピーク温度を、ＤＳＣ融点とする。なお、複数の融解ピークが現れる場合、ポリプロピレン系樹脂粒子は複数の融点を有することになる。

[0090] ＜原料樹脂のＤＳＣ比変化率の求め方＞

（１）まず、ポリプロピレン系樹脂のＤＳＣ融点（融解ピークが複数存在する場合は、全ピークの中央付近の温度）に対して５～１０℃高い温度を、熱処理温度Ａ（℃）として仮に設定する。

熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、当該ポリプロピレン系樹脂粒子４～６ｍｇを、４０℃～５０℃の間は５℃／分の昇温速度で、５０℃～（Ａ－１０）℃の間は３℃／分の昇温速度で、（Ａ－１０）℃～Ａ℃の間は０．５℃／分の昇温速度で昇温した後、Ａ℃で３０分間保持した後、Ａ℃～４０℃の間を３５℃／分の降温速度で降温した後、４０℃～２１０℃の間を１０℃／分の昇温速度で昇温して、２つの融解ピークを有するＤＳＣ曲線を取得する。

得られたＤＳＣ曲線から、高温側の融解ピーク熱量の比率［＝ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（以下、「樹脂ＤＳＣ比」と称する。）を算出する。すなわち、ＤＳＣ比は、低温側の融解ピークと低温側ピークと高温側ピークの間の極大点から融解開始ベースラインへ接線を引き低温側ピークと接線で囲まれる部分の熱量である低温側の融解ピーク熱量ＱＬと、ＤＳＣ曲線の高温側の融解ピークと低温側ピークの間の極大点から融解終了ベースラインへ接線を引き高温側ピークと接線で囲まれる部分の熱量である高温側融解ピーク熱量ＱＨから算出できる。

（２）同様に、ＤＳＣ比の値がおおよそ１０％～５０％の間に入るように、熱処理温度Ａ（℃）を変更して４～６点の測定を行う。

（３）図1に示すように、熱処理温度Ａ（℃）がＸ軸、樹脂ＤＳＣ比（％）がＹ軸となるよう、４～６点の値をプロットして、直線近似にて相関直線を描

く。

原料樹脂の１℃当たりの樹脂ＤＳＣ比変化率（％／℃）は、得られた相関直線の勾配として求められる。

[0091] ＜ポリプロピレン系樹脂発泡粒子のＤＳＣ比の求め方＞

熱流速示差走査熱量計［セイコーインスツルメンツ（株）製、ＤＳＣ６２００型］を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子４～６ｍｇを、４０℃～２１０℃の間を１０℃／分の昇温速度で昇温した際に得られるＤＳＣ曲線を取得する。

得られたＤＳＣ曲線から、上記と同様にして高温側の融解ピーク熱量の比率［＝（ＱＨ／（ＱＨ＋ＱＬ）×１００（％）］（発泡粒子ＤＳＣ比）を算出する。

[0092] ＜ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の発泡倍率＞

嵩体積約５０ｃｍ^{3}のポリプロピレ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（ｃｍ^3）を求め、発泡前のポリプロピレン系樹脂粒子の密度ｄ（ｇ／ｃｍ^3）から次式により求めた。

発泡倍率＝ｄ×Ｖ／Ｗ

[0093] ＜ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径＞

得られた発泡粒子をランダムに１０個サンプリングし、各発泡粒子を両刃カミソリを用いて、気泡膜を破壊しないように十分注意して２等分に切断した気泡断面を、顕微鏡［キーエンス社製、マイクロスコープＶＨＸ－１００］を用いて、倍率１００倍にて観察した。得られた画像において、中央部２ｍｍ（２０００μｍ）の線上を横切る気泡の個数をカウントし、気泡径（μｍ）＝２０００／気泡の個数により、各発泡粒子の気泡径算出した。１０個の発泡粒子において得られた気泡径の平均値を、平均気泡径とした。

[0094] ＜ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の密度＞

ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体密度は、型内発泡成形体の乾燥重量（Ｗ：ｇ）とエタノール水没体積（Ｖ：ｃｍ^3）から、次式により求めた。

型内発泡成形体の密度（ｇ／Ｌ）＝（Ｗ／Ｖ）×１０００

[0095] ＜ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の５０％圧縮強度＞

ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体から縦５０ｍｍ×横５０ｍｍ×厚み２５ｍｍのテストピースを切り出し、ＮＤＺ－Ｚ０５０４に準拠し、１０ｍｍ／分の速度で圧縮した際の５０％圧縮時の圧縮応力（ＭＰａ）を測定し、以下の基準にて評価した。

○：２０ｇ／Ｌの発泡成形体密度で、５０％圧縮強度が０．１２ＭＰａ以上。

×：２０ｇ／Ｌの発泡成形体密度で、０．１２ＭＰａ未満。

[0096] ＜成形体評価＞

成形評価では、ポリオレフィン発泡成形機［ダイセン株式会社製、ＫＤ－３４５］を用い、縦４００ｍｍ×横３００ｍｍ×厚み５０ｍｍの金型を用いて、成形加熱水蒸気圧０．０９～０．３０ＭＰａ（ゲージ圧）で型内発泡成形を実施した。

得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体は１時間室温で放置した後、７５℃の恒温室内で１５時間養生乾燥を行い、再び室温に取出してから室温で４時間放置した後、発泡粒子間の（１）融着性、型内発泡成形体の（２）表面性、（３）寸法収縮率、（４）変形度合いを評価して、成形加熱条件幅を評価した。

すなわち、成形加熱水蒸気圧を変化させて作製したポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体において、上記（１）～（４）の評価が全て（すなわち、融着性、表面性、寸法収縮率、変形度合いの全て）が合格となる最低の成形加熱水蒸気圧および最高の成形加熱水蒸気圧を求め、その成形加熱水蒸気圧の差を「成形加熱条件幅」とし、以下の基準にて判定した。

○：成形加熱条件幅が０．１ＭＰａ以上。

△：成形加熱条件幅が０．０５以上、０．１ＭＰａ未満。

×：成形加熱条件幅が０．０５ＭＰａ未満。

（１）融着性評価

得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を、カッターナイフで型内

発泡成形体の厚み方向に約５～１０ｍｍの切り込みを入れた後、手で切り込み部から型内発泡成形体を破断し、破断面を観察して、粒子界面ではなく、粒子が破断している割合（融着率）を求めて、以下の基準にて判定とした。

合格：　融着率が６０％以上。

不合格：融着率が６０％未満。

（２）表面性評価

型内発泡成形体の表面状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

合格：　しわ、粒間が少なく、美麗。

不合格：しわ、ヒケがあり、外観不良。

（３）寸法収縮率

得られたポリプロピレン系樹脂発泡成形体の縦寸法（縦方向上辺部）を測定し、金型縦寸法（４００ｍｍ）に対する収縮率を算出して以下の判定とした。

合格：　縦寸法の収縮率が５％未満。

不合格：縦寸法の収縮率が５％以上。

（４）変形度合い

得られたポリプロピレン系樹脂発泡成形体の厚み（縦方向中央部、右辺および左辺から３０ｍｍの部分厚みの平均値）を測定し、金型厚み寸法（５０ｍｍ）に対する収縮率を算出して以下の判定とした。

合格：　厚み方向の収縮率が７％未満。

不合格：厚み方向の収縮率が７％以上。

[0097]　（実施例１）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

（１）固体触媒担体の製造

１Ｌ枝付フラスコにSiO_2［洞海化学社製］３００ｇを秤取し、トルエン８００ｍＬを入れスラリー化した。次に、得られたスラリーを５Ｌ四つ口フラスコへ移液し、トルエン２６０ｍＬを加え、メチルアルミノキサン（以下

、「ＭＡＯ」と略す）トルエン溶液（アルベマール社製、１０ｗｔ％溶液）を２８３０ｍＬ導入し、室温下で３０分間撹拌した。１時間かけて１１０℃まで昇温し、同温度で４時間撹拌処理を行った。撹拌終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで置換し、置換率が９５％になるまで置換を行った。

（２）固体触媒成分の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、５Ｌ四つ口フラスコにジフェニルメチレン（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）（２，７－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを２．０ｇ秤取した。フラスコをグローブボックス外へ出し、トルエン０．４６Ｌと（１）の方法で調製したＭＡＯ／SiO_2／トルエンスラリー１．４Ｌを窒素下で加え、３０分間撹拌して担持を行った。

得られたジフェニルメチレン（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）（２，７－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド／ＭＡＯ／SiO_2トルエンスラリーは、ｎ－ヘプタンにて９９％置換を行い、最終的なスラリー量を４．５Ｌとした。この操作は、室温で行った。

（３）前重合Ｐ－１

前記（２）で調製した固体触媒成分２０２ｇ、トリエチルアルミニウム１０９ｍＬ、ｎ－ヘプタン１００Ｌを内容量２００Ｌの撹拌機付きオートクレーブに挿入し、内温１５～２０℃に保ちエチレンを２０２０ｇ挿入し、１８０分間攪拌しながら反応させた。

重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびｎ－ヘプタンによる洗浄を２回行った。投入した溶媒（ｎ－ヘプタン）量および回収された溶媒量から計算される触媒洗浄率は９９％であった。

得られた前重合体を精製ｎ－ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で２ｇ／Ｌとなるよう、ｎ－ヘプタンにより調整を行った。一部、サンプリングを行い、前重合体の分析を行った。得られた前重合体は固体触媒成分１ｇ当

りポリエチレンを１０ｇ含んでいた。

（４）予重合Ｐ－２

内容量５８Ｌの管状重合器にプロピレンを５７ｋｇ／ｈｒ、水素を４ＮＬ／ｈｒ、前記（３）で調製した前重合体の触媒スラリーを固体触媒成分として７．１ｇ／ｈｒ、トリエチルアルミニウム４．０ｍＬ／ｈｒを連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状反応器の温度は３０℃であり、圧力は２．６ＭＰａ（Ｇ）であった。

（５）本重合Ｐ－３

前記の（４）予重合で得られたスラリーを内容量１０００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを５０ｋｇ／ｈｒ、エチレンを１．６ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．３９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度６０℃、圧力２．５ＭＰａ（Ｇ）で重合を行った。

得られたスラリーを内容量５００Ｌの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを１１ｋｇ／ｈｒ、エチレンを１．１ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．３９ｍｏｌ％になるように供給した。重合温度５９℃、圧力２．４ＭＰａ（Ｇ）で重合を行った。

得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン・エチレン系ランダム共重合体を得た。得られたプロピレン共重合体は、８０℃で真空乾燥を行った。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量５．２重量％、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）１５重量％、熱流速示差走査熱量計によるＤＳＣ融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１０７℃、最も高温の融解ピーク温度１４８℃、ＭＦＲ１２ｇ／１０分であった。

[0098] ［樹脂粒子の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体１００重量部に対して、セル造核剤としてタルク［林化成製、ＰＫＳ］０．１重量部、吸水剤として

ポリエチレングリコール［ライオン（株）製、ＰＥＧ＃３００］０．５重量部をブレンドした後、５０ｍｍ単軸押出機［大阪精機工作（株）製２０ＶＳＥ－５０－２８型］内で溶融混練した。得られた溶融混練樹脂を円形ダイよりストランド状に押出し、水冷後、ペレタイザーで切断し、一粒の重量が１．２ｍｇ／粒のポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

［0099］ ［発泡粒子の製造］

得られたポリプロピレン系樹脂粒子１００重量部、水２００重量部、分散剤として第３リン酸カルネシウム０．５重量部、分散助剤としてｎ－パラフィンスルホン酸ナトリウム０．０５重量部を容量１０Ｌの耐圧オートクレーブ中に仕込み、撹拌下、発泡剤として炭酸ガスを６．２５重量部添加した。オートクレーブ内容物を昇温し、１３４℃の発泡温度まで加熱した後、さらに炭酸ガスを追加してオートクレーブ内圧を３．０ＭＰａ（Ｇ）とした。その後、３０分間保持した後、オートクレーブ下部のバルブを開き、４．０ｍｍφの開口オリフィスを通して、オートクレーブ内容物を大気圧下に放出して一段発泡粒子を得た。

得られた一段発泡粒子の発泡倍率は１１倍、ＤＳＣ比は２９％、発泡粒子の１回目のＤＳＣ測定において２つの融解ピークを示し、最も低温の融解ピーク温度は１１０℃、最も高温の融解ピーク温度は１４５．５℃であった（図３）。得られた一段発泡粒子内に空気含浸により０．３２ＭＰａの内圧を付与し、０．０２ＭＰａ（Ｇ）の蒸気により加熱し、発泡倍率２７倍の発泡粒子を得た。

［0100］ ［型内発泡成形体の製造］

得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、ｐＨ＝１の塩酸水溶液で洗浄した後水洗し、７５℃で乾燥し、耐圧容器にて加圧空気を含浸して粒子内圧を０．２ＭＰａとした後、ダイセン株式会社製ポリオレフィン発泡成形機ＫＤ－３４５を用い、縦４００ｍｍ×横３００ｍｍ×厚み５０ｍｍの金型を用いて、加熱水蒸気圧力０．０９～０．３０ＭＰａ・Ｇで型内発泡成形を実施した。

得られた型内発泡成形体は、１時間室温で放置した後、７５℃の恒温室内で１５時間養生乾燥を行い、再び室温に取出してから室温で４時間放置した後の、粒子間の融着性、表面性、寸法収縮率、変形度合いから、成形加熱条件幅を評価した。

結果を表１に示す。

[0101] （実施例２）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

本重合（５）において、１０００Ｌのベッセル重合器にて、水素を気相部の水素濃度が０．４５ｍｏｌ％になるように供給し、５００Ｌのベッセル重合器にて、水素を気相部の水素濃度が０．４５ｍｏｌ％になるように供給した以外は、実施例１と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体を得た。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量５．２重量％、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）１５重量％、熱流速示差走査熱量計によるＤＳＣ融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１０７℃、最も高温の融解ピーク温度１４８℃、ＭＦＲ１７ｇ／１０分であった。

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0102] （実施例３）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

本重合（５）において、１０００Ｌのベッセル重合器にて、水素を気相部の水素濃度が０．５２ｍｏｌ％になるように供給し、５００Ｌのベッセル重合器にて、水素を気相部の水素濃度が０．５２ｍｏｌ％になるように供給した

以外は、実施例１と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体を得た。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量５．２重量%、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）１５重量%、熱流速示差走査熱量計による融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１０８℃、最も高温の融解ピーク温度１４８℃、ＭＦＲ２４ｇ／１０分であった。

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0103] （実施例４）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

本重合（５）において、１０００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを１．４ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．４４ｍｏｌ%になるように供給し、５００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを１．０ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．４４ｍｏｌ%になるように供給した以外は、実施例１と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体を得た。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量４．６重量%、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）２５重量%、熱流速示差走査熱量計による融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１０７℃、最も高温の融解ピーク温度１４８℃、ＭＦＲ１６ｇ／１０分であった。

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0104] （比較例１）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

予重合（４）を行わず、本重合（５）において、１０００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを１．６ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．３１ｍｏｌ％になるように供給し、５００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを１．１ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．３１ｍｏｌ％になるように供給した以外は、実施例１と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体を得た。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量５．１重量％、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）０％、示差走査熱量計による融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１０７℃、ＭＦＲ７ｇ／１０分であった。

［発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0105] （比較例２）

［メタロセン系重合触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体の製造］

予重合（４）を行わず、本重合（５）において、１０００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを１．２ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．４８ｍｏｌ％になるように供給し、５００Ｌのベッセル重合器にて、エチレンを０．８ｋｇ／ｈｒ、水素を気相部の水素濃度が０．４８ｍｏｌ％になるように供給した以外は、実施例１と同様にして、プロピレン・エチレンランダム共重合体を得た。

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体は、エチレン含有量３．８重量％、ホモＰＰ含有量（ポリプロピレン単独重合体含有量）０％、熱流速

示差走査熱量計による融点測定で得られた最も低温の融解ピーク温度１１７℃、ＭＦＲ２０ｇ／１０分でであった。

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0106] （比較例３）

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

ポリプロピレン系樹脂として、チーグラー系重合触媒で重合された、エチレン含有量４．１重量％、熱流速示差走査熱量計による融点測定で得られた単一の融解ピーク温度１３４℃、ＭＦＲ７ｇ／１０分であるプロピレン・エチレンランダム共重合体（プライムポリマー社製　Ｆ７４４ＮＰ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0107] （比較例４）

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

ポリプロピレン系樹脂として、チーグラー系重合触媒で重合して得られた、エチレン含有量２．４重量％、１－ブテン含有量３．７重量％、熱流速示差走査熱量計による融点測定で得られた単一の融解ピーク温度１３３℃、ＭＦＲ７ｇ／１０分であるプロピレン・エチレン・１－ブテンランダム共重合体（プライムポリマー社製　Ｆ３３７Ｄ）を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡成形体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

[0108]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基材樹脂	重合触媒	メタロセン系	メタロセン系	メタロセン系	メタロセン系	メタロセン系	メタロセン系	チーグラー系	チーグラー系	メタロセン系＋チーグラー系
	コモノマー種	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン	エチレン／1－ブテン	エチレン
	コモノマー含量（重量%）	5.2	5.2	5.2	4.6	5.1	3.8	4.1	2.4/3.7	5.2
	Mw／Mn	3.3	2.8	2.7	—	1.9	2.1	5.4	4.6	—
	MFR（g/10分）	12	17	24	16	7	20	7	7	10
	ホモPP含有量（重量%）	15	15	15	25	0	0	0	0	15
	最低温ピーク温度（℃）	107	107	108	107	107	117	–	–	110
	中間ピーク温度（℃）	134	134	135	137	–	–	–	–	–
	最高温ピーク温度（℃）	148	148	148	148	118	126	–	–	164
	単一ピーク温度（℃）	–	–	–	–	–	–	134	133	—
	樹脂DSC比変化率（%／℃）	1.4	1.5	1.6	2.0	3.2	3.9	5.9	6.6	3.3
発泡粒子	発泡剤	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2
	発泡温度（℃）	134	133	133	133	135	127	136	136	153
	1段発泡倍率（倍）	11	13	14	14	9	12	11	10	11
	1段発泡粒子DSC比（%）	29	26	26	26	20	20	28	26	28
	最低温ピーク温度（℃）	110	110	109	112	109	120	129	125	110
	最高温ピーク温度（℃）	146	146	142	151	129	138	150	144	165
	高／低温ピーク温度差（℃）	36	36	33	39	20	18	21	19	55
	2段発泡倍率（倍）	27	28	28	28	28	28	29	28	28
	2段発泡粒子平均気泡径（μm	258	264	240	212	164	218	243	276	124*
	2段発泡粒子気泡構造	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	不均一*
型内発泡成形体	成形体密度（g／L）	21	20	20	20	20	20	20	20	20
	成形体50%圧縮強度	○	○	○	○	×	○	○	○	×
	最低成形圧（MPa）	0.12	0.12	0.12	0.15	0.12	0.18	0.22	0.24	0.15
	最高成形圧（MPa）	0.26	0.26	0.24	0.28	0.14	0.22	0.28	0.30	0.18
	成形加熱条件幅（MPa）	0.14	0.14	0.12	0.13	0.02	0.04	0.06	0.06	0.03
	成形幅評価	○	○	○	○	×	×	△	△	×

*）比較例5での2時発泡粒子の気泡構造は、微細セル中に300～600μmの粗大セルが散在する気泡構造

[0109] 実施例１、２、３、４とも、最低成形加熱水蒸気圧が０．１２ＭＰａ～０．１５ＭＰａとポリエチレン系樹脂の成形加熱水蒸気圧に匹敵するほど極めて低く、成形加熱条件幅が０．１０ＭＰａ以上と広い。これに対して、比較例１、２では、最低成形加熱水蒸気圧は０．１２ＭＰａ、０．１８ＭＰａと

低いが、成形加熱条件幅が０．０２ＭＰａ、０．０４ＭＰａと狭い。

チーグラー系重合触媒で重合した樹脂を用いた比較例３、４では、樹脂融点はチーグラー系重合触媒で重合した樹脂としては低い１３３～１３４℃であるが、最低成形加熱水蒸気圧は０．２２ＭＰａ～０．２４ＭＰａと高くなり、成形加熱条件幅も０．０６ＭＰａと△の評価であった。

[0110] （比較例５）

［基材樹脂の製造］

ポリプロピレン系樹脂として、比較例１で用いたメタロセン系触媒で重合したプロピレン・エチレンランダム共重合体８５重量％と、チーグラー系重合触媒で重合したポリプロピレンホモポリマー（融点１６５℃、ＭＦＲ８．０ｇ／１０分）１５重量％を２軸押出機でブレンドして、ブレンド樹脂を得た。

［樹脂粒子、発泡粒子および型内発泡成形体の製造］

得られたブレンド樹脂を用いた以外は、実施例１と同様の操作により、樹脂粒子、発泡粒子、型内発泡体を得、成形体評価を行った。結果を表１に示す。

得られた発泡粒子は、不均一な気泡構造であり、連続気泡率が１４．５％と高く（通常は５％未満程度）、型内発泡成形において、最低成形加熱蒸気圧は０．１５ＭＰａと低かったが、成形加熱蒸気圧を上げると、変形、収縮が大きく、成形加熱条件幅は極めて狭いものであった。

請求の範囲

[請求項1] ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として用いて得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子であって、

前記プロピレン系樹脂が、

熱流速示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて昇温速度１０℃／分にて測定される２回目の昇温時のＤＳＣ曲線における融解ピークとして、少なくとも２つの融解ピークを有し、１００℃以上１３０℃以下に最も低温の融解ピークを有し、かつ１４０℃以上１６０℃以下に最も高温の融解ピークを有し、

かつ、樹脂ＤＳＣ比変化率が０．５～３．０％／℃であり、さらに、

前記発泡粒子が、昇温速度１０℃／分での１回目昇温時のＤＳＣ測定において、２つの融解ピークを有し、

低温側の融解ピーク温度が１００℃以上１３０℃以下であり、高温側の融解ピーク温度が１４０℃以上１６０℃以下であることを特徴とする、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

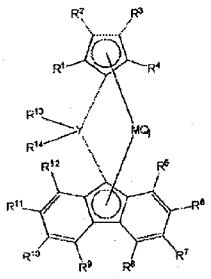
[請求項2] 前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂を含むことを特徴とする、請求項１記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項3] 前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン系ランダム共重合体樹脂、および、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたポリプロピレン単独重合体を含むことを特徴とする、請求項２記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項4] 前記ポリプロピレン系樹脂が、メタロセン系重合触媒を用いる多段重合で製造されてなるものであることを特徴とする、請求項２または３に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項5] 前記メタロセン系重合触媒が、下記（化１）で表されるメタロセン化合物を含むことを特徴とする、請求項２～４のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[化1]

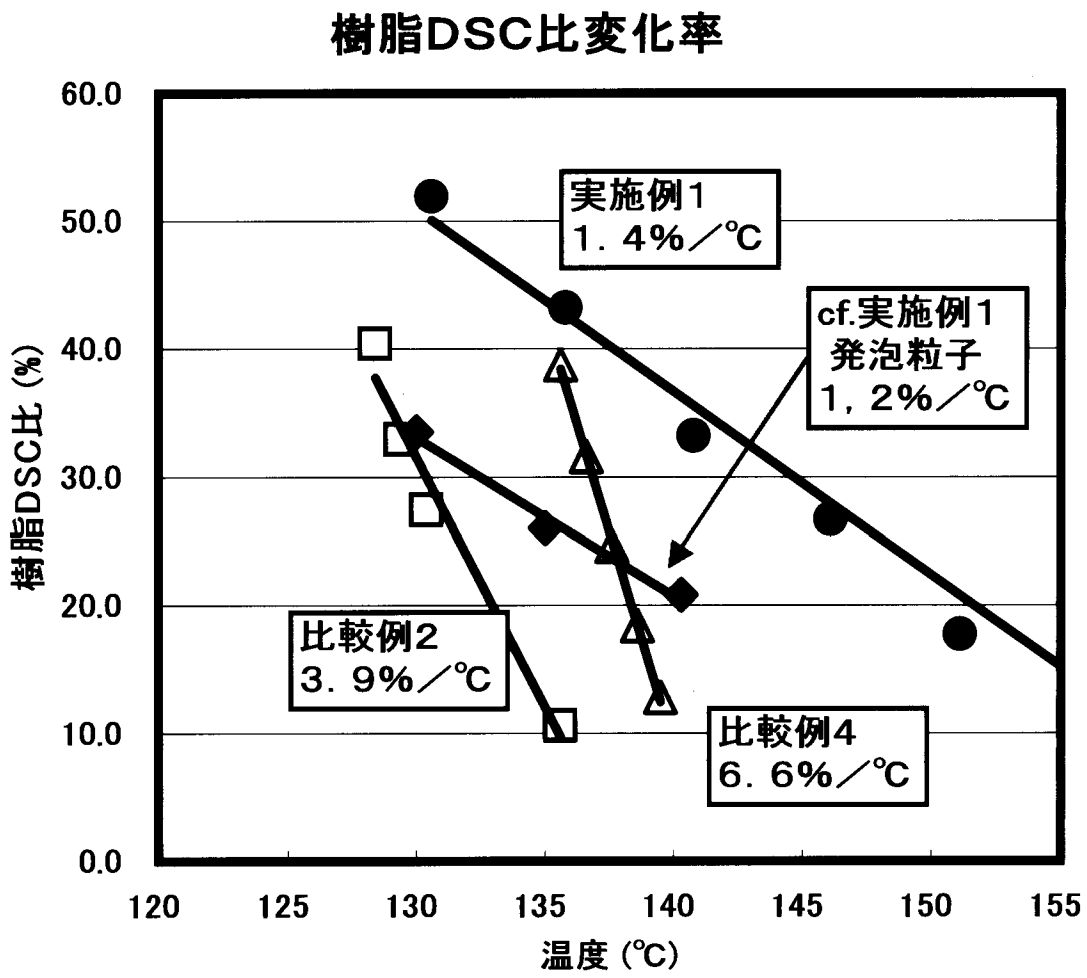


(化1)

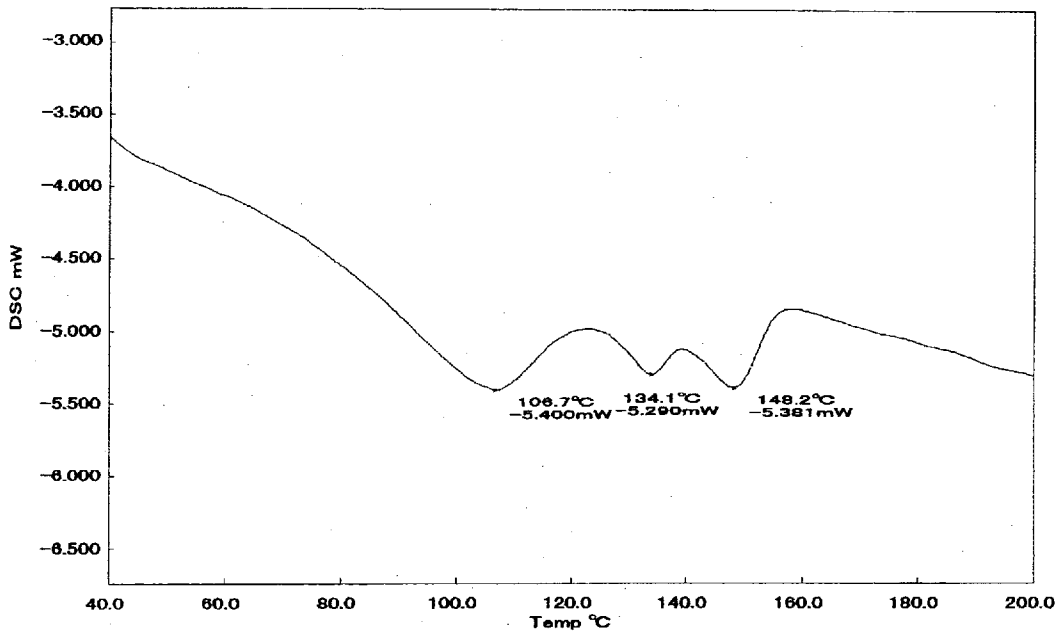
(上記化１において、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}は、水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｍは第４族遷移金属であり、Ｙは炭素原子またはケイ素原子であり、Ｑはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、ｊは１～４の整数である。)

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、型内発泡成形してなる、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体。

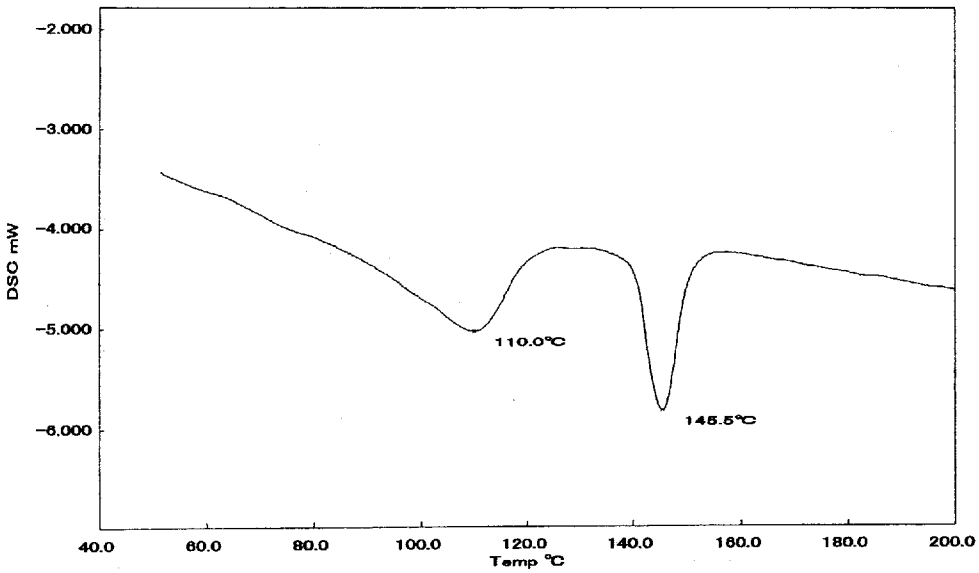
[図1]


樹脂DSC比変化率
樹脂DSC比 (%)
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
120
125
130
135
140
145
150
155
温度 (℃)
実施例1
1．4%／℃
cf.実施例1
発泡粒子
1，2%／℃
比較例2
3．9%／℃
比較例4
6．6%／℃

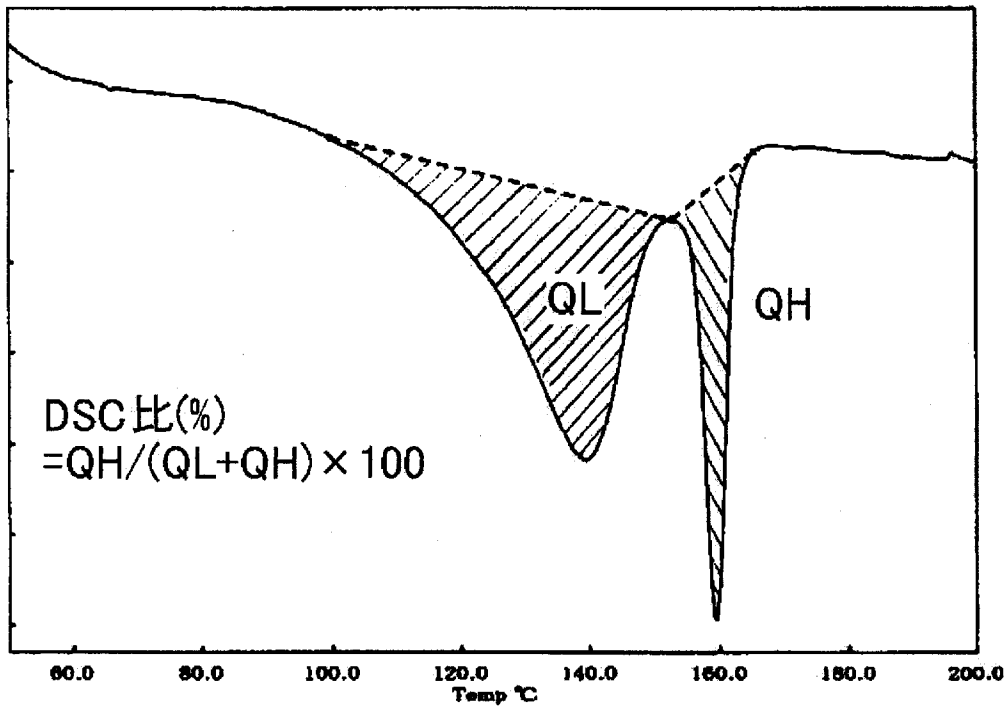
[図2]


DSC mW
-3.000
-3.500
-4.000
-4.500
-5.000
-5.500
-6.000
-6.500
106.7℃
-5.400mW
134.1℃
-5.290mW
148.2℃
-5.381mW
40.0
60.0
80.0
100.0
120.0
140.0
160.0
180.0
200.0
Temp ℃

[図3]


-2.000
-3.000
-4.000
-5.000
-6.000
DSC mW
110.0℃
145.5℃
40.0
60.0
80.0
100.0
120.0
140.0
160.0
180.0
200.0
Temp ℃

[図4]


QL
QH
DSC比(%)
=QH/(QL+QH)×100
60.0
80.0
100.0
120.0
140.0
160.0
180.0
200.0
Temp ℃

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/052280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/16(2006.01)i, *C08F4/6592*(2006.01)i, *C08F10/06*(2006.01)i, *C08L23/10*(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)
C08J9/16, C08F4/6592, C08F10/06, C08L23/10

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/001626 A1 (JSP Corp.), 31 December 2008 (31.12.2008), claims; paragraphs [0035], [0044] to [0051]; drawings & US 2010/0105787 A1 & EP 2161298 A1 & CN 101679664 A & KR 10-2010-0033972 A	1-3,5,6 4
X A	JP 2001-341151 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; paragraphs [0010] to [0011]; example 1; fig. 1 (Family: none)	1,2,5,6 3,4
A	JP 2005-200450 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims (Family: none)	5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 April, 2012 (13.04.12)	24 April, 2012 (24.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/052280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2011/043032 A1 (Kaneka Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; examples; drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2009-084304 A (Mitsui Chemicals, Inc., Prime Polymer Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2006-096805 A (Kaneka Corp.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５２２８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/16(2006.01)i, C08F4/6592(2006.01)i, C08F10/06(2006.01)i, C08L23/10(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.　C08J9/16, C08F4/6592, C08F10/06, C08L23/10

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）

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 A	WO 2009/001626 A1 (株式会社ジェイエスピー) 2008.12.31, 請求の範囲、[0035]、[0044]-[0051]、図面 & US 2010/0105787 A1 & EP 2161298 A1 & CN 101679664 A & KR 10-2010-0033972 A	1-3,5,6 4
X A	JP 2001-341151 A (積水化成品工業株式会社) 2001.12.11, 特許請求の範囲、[0010]-[0011]、実施例1、図1（ファミリーなし）	1,2,5,6 3,4
A	JP 2005-200450 A (三井化学株式会社) 2005.07.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	5

☑　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 １３．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　２９３１ 岩田　行剛 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
P,X	WO 2011/043032 A1（株式会社カネカ）2011.04.14, 請求の範囲、実施例、図面（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2009-084304 A（三井化学株式会社、株式会社プライムポリマー）2009.04.23, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2006-096805 A（株式会社カネカ）2006.04.13, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-6