

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4198207号  
(P4198207)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 J 9/14 (2006.01) C O 8 J 9/14 C E R

請求項の数 16 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-271136 (22) 出願日 平成8年10月14日(1996.10.14) (65) 公開番号 特開平9-194621 (43) 公開日 平成9年7月29日(1997.7.29) 審査請求日 平成15年10月10日(2003.10.10) (31) 優先権主張番号 19538160.2 (32) 優先日 平成7年10月13日(1995.10.13) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 598117698 ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシ ュレンクテル・ハフツング T i c o n a G m b H ドイツ連邦共和国デー65451ケルス ターバッハ、プロフェッサーシュタウデ インガーシュトラーセ</p> <p>(73) 特許権者 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号</p> <p>(74) 代理人 100075812 弁理士 吉武 賢次</p> <p>(74) 代理人 100091487 弁理士 中村 行孝</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性合成フォームを含んでなる成形品、その製造法およびその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多面体形状を有し隣接しあう連続セルを少なくとも10容積%含有する熱可塑性重合体を含んでなる成形品であって、3次元マトリックス(8)内で配列された前記多面体形状のセル(2、4)のウェブ(3)が形状を保っており、かつ連続した各セル(4)の少なくとも2つの壁(5、6)が開口(7)を有していて、前記3次元マトリックス(8)の機械的強度が維持されており、また前記熱可塑性重合体プラスチックフォームを製造するための出発物質が、ベースポリマーおよびベース外ポリマー、核生成剤、および発泡剤であり、前記ベースポリマーが多環オレフィンの単独重合体および共重合体から成る群から選択されたものであることを特徴とする、前記熱可塑性重合体を含んでなる成形品。

10

【請求項2】

前記成形品(1)の閉じていた平滑な表面の一つの面が少なくとも部分的に開口している請求項1記載の成形品。

【請求項3】

前記プラスチックフォームが、熱可塑性シクロオレフィン単独重合体および/またはシクロオレフィン共重合体、シクロオレフィン共重合体の混合物あるいはシクロオレフィン共重合体および非熱可塑性重合体の混合物を含んでなる請求項1記載の成形品。

【請求項4】

前記ベースポリマーが99.75重量%までの量であるシクロオレフィン共重合体であり、そして前記核生成剤が3重量%までの量である、タルク、チョーク、炭酸ナトリウム

20

、重炭酸ナトリウム、および/またはクエン酸であり、さらに発泡剤が5重量%までの量であるブタン、プロパン、 $\text{CO}_2$ 、あるいはそれらの混合物である請求項1記載の成形品。

【請求項5】

ベース外ポリマーの重量比率がベースポリマーの重量比率より小さい請求項1記載の成形品。

【請求項6】

ベース外ポリマーの重量比率が0.15～15重量%である請求項5記載の成形品。

【請求項7】

前記プラスチックフォームが、これを製造するための出発物質として、実質的に87重量%の量であるシクロオレフィン共重合体粒体、実質的に0.5重量%の量である重炭酸ナトリウムおよびクエン酸の混合物、2.7重量%までの量であるブタン、および10重量%までの量である結晶ポリエチレンテレフタレートを含んでなる請求項4または6記載の成形品。

10

【請求項8】

前記ベースポリマーがシクロオレフィン共重合体であり、ベース外ポリマーがポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリル酸メチル、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリウレタンから成る群から選択されたものである請求項5記載の成形品。

【請求項9】

前記プラスチックフォームが、これを製造するための出発物質として、99.75重量%までの量であるシクロオレフィン共重合体粒体、0.15重量%までの量である重炭酸ナトリウムおよびクエン酸の混合物、2.6重量%までの量であるブタン、プロパンおよび水素フルオロアルカンから成る群から選択された発泡剤、および0.10重量%までの鉱油を含んでなる請求項1記載の成形品。

20

【請求項10】

前記プラスチックフォームの密度が0.070～0.230 g/cm<sup>3</sup>である請求項1記載の成形品。

【請求項11】

前記プラスチックフォームの極性液体および非極性液体に対する取り込み能力がプラスチックフォーム1グラムあたり4～7グラムである請求項9または10記載の成形品。

30

【請求項12】

前記セルの最大寸法が1.0mm以下である請求項1記載の成形品。

【請求項13】

薬品、食料品あるいは吸湿性の高い物品の包装材料としての請求項1から12のいずれかひとつの項に記載の成形品の利用。

【請求項14】

極性および/または非極性液体のためのサクションフィルターとしての請求項1から12のいずれかひとつの項に記載の成形品の利用。

【請求項15】

湿潤剤なしの電氣的絶縁体としての請求項1から12のいずれかひとつの項に記載の成形品の利用。

40

【請求項16】

170までの耐燃性断熱材としての請求項1から12のいずれかひとつの項に記載の成形品の利用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多面体形状を有し隣接しあう連続セルを少なくとも10容積%含有する熱可塑性合成フォームを含んでなる成形品であって、3次元マトリックスに配列された多面体セルのウェブが形状を保ちながら、連続した各セルの少なくとも2面が開口し、その3次元

50

マトリックスの機械的強度を維持している前記成形品、および成形品の製造法、そしてその成形品の利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

このような成形品は、EP-A 0 642 907号明細書で公知である。

【0003】

この成形品は連続セルのプラスチックフォームシートであって、独立セルを有するプラスチックフォームシートとは異なり、その内部に液体をとりこむことができる。

【0004】

プラスチックフォームシート、特にポリスチレンフォームシート、について、多くの利用法があることは長年知られている。それらは、例えば、包装用品として、また建築分野で特に壁紙の下地となるような断熱材として、利用されている。

【0005】

プラスチックフォームシートは一般的に、熱可塑性重合体を、環状あるいは広いスロット状のダイもしくは共押出成形のダイから、発泡剤、特に発泡ガス、と共に押出成形することによって製造される。押出成形のダイから出てすぐに、プラスチック中に細かく分散された発泡剤は膨張し、プラスチックフォーム本体中に非常に微細な気泡が形成される。得られる気泡の大きさは、温度条件および押し出し速度によって異なる。このようにして得られたプラスチックフォームシートは、ガスの充満した独立セルが密に充填されているが、そのセル内に閉じ込められたガスは一般的に空気および/または残りの発泡剤である。セルが、密に充填されガスの充満した独立セルでしかもある程度の「不動の」ガス層、特に空気層、を形成するようになっていると、プラスチックフォームシートにおける最良の断熱特性が発揮される。このような不動空気層の熱伝導度は低いのである。

【0006】

セルが閉じていずに開口している、つまりそのまま行き来できる、プラスチックフォームシートでは、その挙動は独立セルの場合とまったく異なる。この種のプラスチックフォームシートは、例えば、スポンジのときと同様に液体を蓄える。このような連続セルフォームにおいては、セルはガス相を介して相互につながっている。極端な例では、セルウェブだけで構成されていることもある。

【0007】

WO 90/14159号明細書には、微細に砕かれたポリエチレンフォームを含んでなる油吸収剤が記載されているが、加工前の吸収プラスチックフォームシートがどのようにして得られるかについて何ら示唆されていない。プラスチックフォームシートに機械的圧力をかけると、ポリエチレンフォームの最初は閉じていたセルの大部分が、開口ようになる。しかしこれによって、セルの壁が機械的圧力によって部分的に変形するため、機械的強度やプラスチックフォームシートの安定性が大幅に落ちる。このようなシートでは、連続セルの割合は50%を越えることもありうる。

【0008】

EP-A-0 090 507号明細書には、独立セル系フォーム重合体層、および液体阻止層としての独立セル系重合体外側層から構成されるファーストフード用の皿型包装材が開示されている。両方の層に用いられている重合体は例えばポリスチレンなどである。連続セルプラスチックフォームシートの形成は、独立セル外側層の押出成形とほとんど同様に行われる。ただし連続セルプラスチックフォームシートの場合、核生成剤、例えば重炭酸ナトリウムとクエン酸、がそれぞれ0.8~1.2および1.2~0.8という重量比率で添加され、さらに発泡剤を用いないということが、独立セル外側層のときと異なる。発泡剤不使用により、混合室も押し出し成形のスクリュも1個だけでよい。この公知の製法で、連続セルの平均割合が50~90容量%であるポリスチレンフォーム層が得られる。しかしこの公知の製法では、個々のセルが相互に連なっているというよりむしろ、プラスチックフォームシートの表面部分のセルだけがそのすぐ下側で隣接しているセルに連なるだけで、セルが相互に隣接し隔てているのはセルの壁だけという構造とは違う。

10

20

30

40

50

## 【0009】

日本特許3-57348号公報では、エチレン重合体が50～85重量%、および水分をとりこんでも膨張しない吸収材が15～50重量%の均質混合物から成る成形体から構成される水分吸収包装材が開示されている。

## 【0010】

日本特許54-31026号公報では、連続セル構造を有するポリプロピレンフォームの製造法が記載されており、この方法においては発泡剤かつ従来からの核生成剤としてのクロロフルオロカーボンの添加によって、プロピレンの単独重合体や共重合体が加圧加温下でゲル化されている。押出されたポリプロピレンフォームは、均一で微細なセル構造を有しており、平均セルの径は0.5mm、密度は約0.028g/cm<sup>3</sup>である。このポリプロピレンフォームの水の吸収能はフォーム密度の3～7.6倍である。

10

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高純度で、水の吸収性がとりわけ低く、水蒸気に対する遮蔽作用に優れ、耐加水分解性が大きく、そして電気絶縁性が高く、さらに多くの変形が可能なセル構造を有し、このセルは相互につながり、しかもセル壁が機械的に破損せずに媒体が通過可能であるセルが内部に位置している、プラスチックフォームを含んでなる成形品を提供することである。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によると、この目的は、ベースポリマーおよび/またはベース外(foreign)ポリマー、核生成剤および発泡剤を、プラスチックフォーム製造のための出発物質とし、さらにこのベースポリマーが多環オレフィンの単独重合体および共重合体からなる群から選択されたものである、発明の詳細な説明の導入部で述べたタイプの成形品によって、達成される。

20

## 【0013】

この多環オレフィンの単独重合体および共重合体は(以後、この多環オレフィンの共重合体をCOCと略すことがある)、シクロオレフィンとエチレンをベースとする非晶質で透明な重合体である。

## 【0014】

本発明のひとつの実施態様においては、成形品の閉じていた平滑な表面のいずれかの一面が少なくとも部分的に開口し、その表面と隣接するセルおよび、前記の3次元マトリックスの内部に位置したセルが液体を受け入れられるようになっている。

30

## 【0015】

本発明の別の実施態様においては、このプラスチックフォームは、熱可塑性シクロオレフィンの単独重合体および/またはシクロオレフィン共重合体、シクロオレフィン共重合体同志の混合物あるいはシクロオレフィン共重合体と非熱可塑性重合体の混合物を含んでなる。

## 【0016】

プラスチックフォームを製造するための出発物質は少なくともひとつの重合体および発泡ガスおよび/または核生成剤である。核生成剤が発泡ガスとして機能することも可能であり、逆に発泡剤が核生成剤として機能することも可能である。少なくともひとつの重合体と発泡ガスが必要とされ、さらに必要に応じてセル構造用の調整剤が加えられてもよい。ベースポリマーはシクロオレフィンの共重合体でその含有量は最大99.75重量%、核生成剤はタルク、チョーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび/またはクエン酸でその含有量は最大3重量%、そして発泡剤はブタン、プロパン、CO<sub>2</sub>あるいはそれらの混合物でその含有量は最大5重量%、であるのが好ましい。それぞれの場合における各組成物の重量比率は、利用される押出器の種類に応じて変わる。

40

## 【0017】

本発明のひとつの実施態様においては、ベースポリマーのいくらかの重量比率にあたる分

50

を、同じ程度の重量比率のベース外ポリマーで、代替することも可能である。

【0018】

成形品のさらなる態様は、請求項6～13の特徴によって与えられる。

【0019】

プラスチックフォームシートを製造するための出発物質の重量比率を変えることによって、連続セルの構造比率を広い範囲内で変えることができる。さらなる処理を加えて、処理されていない面よりも処理された面の方が、連続セルが少なくなっているシートを作ることにもできる。本発明によって達成される利点は、硬質プラスチックフォームシートが、その連続セル構造の割合が50容量%以上であっても、同様のプラスチックフォームシートで独立セル構造が主である場合と、ほとんど変わらない引張強さや弾性係数などの機械的  
10

【0020】

本発明では、用語「セル」は、プラスチックフォームシート内に存在するボイドのことを言う。これらのセルは、ボイドを閉じるセル壁が穿孔されていない、もしくは媒体に対して透過性のないプラスチックから構成されている場合、閉じて独立していることになる。連続セルといったときそれは、ボイドを閉じるセル壁の少なくとも2面が開口を有しておりその結果、物質、特に液体媒体が隣接しあうセル同志で交換できるようになっているという意味である。  
20

【0021】

独立セルと連続セルの数は、硬質フォームにおける連続セルと独立セルの容量比率を決定するための基準方法（例えばDIN 基準4590）に従って決められる。こうして連続セルの容量パーセントは、各ケースに応じてそれぞれの体積単位で表される全容量に基づいて定められる。

【0022】

本発明の目的に応じて、プラスチックフォームを含む成形品を製造するための方法もまた提供されるが、この方法は、従来の独立セル構造を有するプラスチックフォームシートを製造する押出成形と比較しても、製造工程のわずかな変更があるだけである。ベース外ポリマーおよび/または少なくともひとつのシクロオレフィン共重合体ならびに核生成剤  
30

を含む重合体の混合物を、最初の押出工程で320℃まで加温して溶融させ、発泡剤を最初の押出工程の最後に350barまで加圧した際に重合体溶融物内に吹き込んでその重合体溶融物と均質に混合させ、さらに、重合体溶融物を2番目の押出工程で、押出成形直前は、疑似プラスチック粘性温度範囲、例えば120℃～260℃、の下限域内で重合体溶融物温度まで冷却するが、ここで、この重合体溶融物温度はベース外ポリマーがないときには、独立セルから成るプラスチックフォームの押出中の重合体溶融物温度より10～20%高くなっており、一方、ベース外ポリマーを重合体溶融物に添加することにより重合体溶融物温度がシクロオレフィン共重合体を含む独立セル系プラスチックフォームの押出成形に必要な温度まで下がるようになっている。

【0023】

方法のさらに別の態様においては、すりむきやキズつけや穿孔などの機械的処理によって、もしくは押出成形ダイ出口で冷却されそれと同時に引き伸ばされることによって、押出された成形品の少なくとも一面が部分的に開口されていてもよい。この方法の変形として、シクロオレフィン共重合体のいくらかの重量比率分を、同じ程度の重量比率分のベース外ポリマーで代替して、そのシクロオレフィン共重合体溶融物中のベース外ポリマーの濡れ性を実質的にゼロにしてもよい。  
40

【0024】

本発明の方法のさらなる態様は、請求項17～25の方法要素によって与えられる。

【0025】

このようにして製造された成形品は、包装材料、特に薬品用の包装材料としてまたサクシオン  
50

フィルター、電気絶縁材として利用される。これらは単に利用例として示したまでで全部を言い尽そうとしたものではない。

【 0 0 2 6 】

連続セルがプラスチックフォームシート内部の深い部分に位置するか、浅い部分に位置するかは、フォームシートの押出時の温度勾配によってきまる。またその際、一面はそれ以上の処理を必要としなくともすでに連続セル構造を備えており、他の一面は閉じて独立している。シートの面のなかでその一面での連続セル性を達成するためにそれ以上さらなる処理は必要ない。

【 0 0 2 7 】

【 発明の実施の形態 】

図 1 ( a ) は、従来技術に従ってプラスチック溶融物の押出成形によって得られた成形品 1 1 の概略断面図、および押出されたプラスチックフォームシートに機械的圧力によって応力がかかる状態を示すものである。ポリスチレンのような熱可塑性物を形成するとき、独立セル構造を有するシートが以前から公知の方法によって形成される。ポリスチレンは押し出し成形され、独立セル構造を有する種々のフォーム製品をもたらす。所望の製品特性を達成するために、種々の発泡剤や核生成剤を用いて処理する。プラスチックフォームのセルのサイズや密度そして構造、ならびの連続セルがどの程度できるかという点については、物理変数や添加物によって必要に応じて制御できる。製造すべき独立セル系プラスチックフォームは、例えば低密度、絶縁性、変形可能性など特定の性質を活用することによって、様々な分野で利用される。成形品 1 1 の表面 2 0 に機械的圧力で応力が加わることによって、表面 2 0 に直接隣接している最初は閉じていたセル 1 2、およびそれらの下側に位置するセル 1 4 が、機械的に破損して、開口部 1 7 がセル壁 1 5 および 1 6 に形成される。この過程で、セル壁のウェブ 1 3 は、成形品の個々のセルと 3 次元マトリックス 1 8 が共に機械的強度を失うほどの、機械的変形をおこす。これは、硬質フォームから成る成形品 1 1 の外側層の破損を引き起こして、プラスチックフォームシートは柔らかくなってしまふ。以上の説明はまた、ポリエチレンの軟質フォームやその誘導フォームにもあてはまる。

【 0 0 2 8 】

図 1 ( b ) が示すのは、熱可塑性重合体から成る成形品 1 において、その重合体のセル 2 および 4 が、最大寸法 1 . 0 mm 以下、好ましくは 0 . 4 mm 以下、である多面体形状を有し隣接しあっているものである。成形品 1 の表面 1 0 は、最初は閉じているが、すりむきやキズつけや穿孔などの機械的処理によって、もしくは押出中に冷却されそれと同時に引き伸ばされることによって、開口する。穿孔は、針状の道具 9 で表面 1 0 を突くことによつて行われる。セル 2 および 4 は、3 次元マトリックス 8 すなわちセルの枠組みを形成して、形状を保つ。これは、セル壁 5 および 6 は開口部 7 を有していても、機械的な変形をおこさないという意味である。各連続セル 4 の壁 5、6 は、このような開口部 7 を備えている。それぞれの開口部 7 の両側はウェブ 3 となっているが、これらは図 1 a の成形品 1 1 のときとは異なり変形しない。符号 2 は、表面 1 0 にじかに隣接しているセルを表し、その下部に位置するセルは符号 4 で表される。

【 0 0 2 9 】

図 2 は、本発明による成形品 1 を製造するための押出器を例示する斜視図を示したものである。この押出器は、独立セル系プラスチックフォームを製造するための従来のもと同じである。第 1 押出器 2 1 には、供給口 2 2 から核生成剤と混合されたプラスチック粉粒体が装入される。スクリュウ押し出し器で、プラスチック粉粒体と核生成剤とが均一に混合され、プラスチック粉粒体の種類に応じて、その混合物は 3 2 0 まで昇温されることによって溶融する。プラスチック溶融物は、第 1 押出器 2 1 で、3 5 0 b a r に至る高圧下で、発泡剤注入器 2 3 からの発泡剤を用いて処理される。この発泡剤はプラスチック溶融物と均一に混合されて、第 2 押出器 2 4 に供給される。この第 2 押出器 2 4 においてプラスチック溶融物は、押し出しに先だつて、疑似粘性温度範囲、すなわち 1 2 0 ~ 2 6 0 の、低限域内の重合体溶融物温度まで冷却される。この重合体溶融物温度は、独立セ

10

20

30

40

50

ル系のプラスチックフォームを提供するためのプラスチック溶融物の押し出しに際しての重合体溶融物温度より10～20%高温になっている。例えば、COCをベースにしたプラスチック溶融物の重合体溶融物温度はおよそ200であるが、押し出し成形ダイから出る際の重合体溶融物温度は約175である。この重合体溶融物温度は制御変数のひとつである。さらにまた、密度、セルサイズ、そして型圧力のような変数も利用できる。

#### 【0030】

独立セルプラスチックフォームの製造において、押し出し成形ダイ出口でおよそ170から175での発泡剤や発泡ガスの圧力によって、プラスチック溶融物は塑性状態からほぼ弾性状態に変わる。このとき押し出し成形ダイにおいて、急速な蒸発や発泡剤の発泡化そしておよそ20の温度低下がおこる。押し出されたプラスチックフォームはそれからさらにゆっくりと冷却される。

10

#### 【0031】

プラスチックフォーム内の独立セル構造と連続セル構造の形成は、必須的に、環状押し出し成形ダイにおけるプラスチック溶融物の温度によって決まる。プラスチックフォームのセルはおよそ175の温度まで大部分は閉じたままである。環状押し出し成形ダイ出口での溶融物の温度が高くなると、フォームのセルは溶融し始め、およそ195という溶融物の出口温度においてセルは大部分が開く。独立セル系COCフォームを製造するための温度範囲は160から185である。ここで、ベースとなる原材料COCに、核生成剤として吸熱および自己核生成発泡剤を添加する。この核生成剤は、担体としてLDPE中に70%の活性成分を有しており、例えばBoehringer(ドイツ国インゲルハイム)のハイドロセロール(Hydrocerol)CF70あるいはタルクなどがある。ハイドロセロールCF70の活性成分には重炭酸ナトリウムおよびクエン酸が含まれる。フォームを製造するための発泡物質はまた、COC粒体、核生成剤としてのハイドロセロールCF70あるいはタルク、およびベース外ポリマーを含んでいてもよい。COCフォームの連続セル構造は、環状押し出し成形ダイにおける溶融物の出口温度を適切に上昇させることによって、あるいはベース外ポリマーを通常温度範囲160～185、好ましくは175で、COCフォームの標準処方に添加することによって、達成できる。

20

#### 【0032】

連続セル系重合フォームを達成するために温度の高い場合には、一般的に独立セル系重合フォームの押し出し成形中の温度より10から20%高くなっていなければならない。押し出し成形ダイに温度が高くなった結果、他に独立セル系のプラスチックフォームの製造におけるときと同じ条件と同じ製剤で、セル内に閉じ込められた発泡剤により軟質のセル壁が一定の開口をもつようになる。そして押し出し成形ダイの外側の冷却相においては、表面がプラスチックフォームシートを覆うようになる。このプラスチックフォームシートの表面が、すりむきやキズつけや突き孔を被ると、すなわち機械的に穿孔されると、非極性液体、すなわちオイル状の液体、を取り込むのに適した連続セル構造を露出することになる。また冷却とそれと同時に押し出されたプラスチックフォーム製品が引き伸ばされることによって、表面が開く。

30

#### 【0033】

より高い温度のセッティングにより、粘度が下がり、ガス圧増加によってセル壁が破裂したり変形したりすることなく開口し、結果的に連続セル構造となる。さらに冷却したためにセルの表面が閉じてしまい、機械的処理によって開口せざるをえない状態だとしても、プラスチックフォームシート内部のセルは閉じることはなく、つまり開口状態は保たれたままである。

40

#### 【0034】

処理されてプラスチックフォームになる熱可塑性重合体としては、(イ)ポリオレフィン、例えばシクロオレフィンとエチレンをベースにした共重合体(COC)、ポリエチレン(HDPE、LDPE、LLDPE)、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)、ポリプロピレン共重合体(PPC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ハロゲン化ポリオレフィンから成る群、(ロ)スチレン重合体、例えばポリスチレン(PS)、ポリスチレン共重合体(

50

PSC )、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS )、スチレン - 無水マレイン酸、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) からなる群、(八) ポリエステル、例えばポリアルキレンテレフタレートから成る群、(ニ) エチレン - プロピレン 3 元共重合体、ポリ塩化ビニル (PVC ) および / または酸化ポリフェニレンから成る群から選択された重合体などがある。これらは単に例として挙げたまでで全部をいいつくそうとするものではない。

【 0 0 3 5 】

また、熱可塑性重合体あるいは熱可塑性重合体と非熱可塑性重合体の混合物から、また熱可塑性重合体および / または共重合体の重合体、共重合体あるいは混合物からも、プラスチックフォームを製造することができる。このような混合物は、例えば、COC / ポリエチレン、COC / ポリブチレン、COC / ポリエチレン / ポリブチレン重合体から成る。

10

【 0 0 3 6 】

プラスチックフォームを製造するための出発物質は、それぞれの場合に応じて、上記の重合体や共重合体あるいは混合物のいずれかを有する粒子もしくは粉体あるいはマスターバッチ、核生成剤、および発泡剤となっている。

【 0 0 3 7 】

連続セル系の押し出しCOC フォームを製造するために、COC のある重量比率分を同じ程度の重量比率のベース外ポリマーに代替させることができる。一般的に、ベース外ポリマーの重量比率はCOC の重量比率より小さめで、0 . 1 5 から 1 5 重量 % 程度、好ましくは 1 0 %、である。押し出し成形の種類によっては、ベース外ポリマーの比率を 1 0 から 1 5 重量 % に増加させることも必要となる。これらの出発物質に、湿潤剤のような添加剤を加えて、特に極性液体の取り込み量や吸収量を増加させることもできる。プラスチックフォームの密度は、0 . 0 2 から 0 . 3 5 0 g / cm<sup>3</sup>、好ましくは 0 . 0 8 5 ~ 0 . 2 4 0 g / cm<sup>3</sup> であり、一方、極性液体の取り込み量はフォーム密度の 1 ~ 3 0 倍、特に 4 ~ 1 0 倍、であり、他の液体の取り込み量はフォーム密度の 4 から 7 倍である。

20

【 0 0 3 8 】

ベース外ポリマーはポリマーマトリックスへの親和性が極めて低いものを基準に選択される。つまり、ベース外ポリマーのポリマーマトリックス内での濡れ性は実質的にゼロなのである。ベース外ポリマーの作用機構を説明するとしたら以下になるであろう。ただし、これは作用機構に関する他の仮説を除外しようとするものではない。

30

【 0 0 3 9 】

この説明では、用語「ベース外 (foreign) 重合体」とは、非晶質や結晶質あるいは部分的に結晶質の熱可塑性体であり、ベースポリマーと並存しないため、重合体フォームのマトリックス内で分散相を形成するものである。形態としては、図 3 ( a ) にあるように液滴型の構造である。この構造は、ベース外ポリマー、ここではポリエチレンテレフタレート粒子を含んだCOC フォームマトリックスを構成する。COC フォームマトリックス内のPET 粒子の拡大図 3 ( a ) にあるように、COC フォームマトリックスとポリエチレンテレフタレート粒子の相境界における固着力は極めて低い。フォーム形成方法では、その形成中にセル壁は大幅に引き伸ばされクラックが相境界で生じるが、これにより、大変薄いセル壁の場合は特に、COC フォームを連続セル構造にする。

40

【 0 0 4 0 】

セル壁でクラックが生じることを示したのが図 3 ( b ) である。セル壁の厚みはおよそ 3 μ m である。そしてクラックが生じるのは 2 つの異なる重合体の相境界であり、セル壁の形状はほぼ保たれ変形するようなことはない。

【 0 0 4 1 】

使用される発泡剤は、飽和系や不飽和系あるいは環状炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、水、窒素、二酸化炭素、もしくはそれらの混合物である。発泡剤は、メタン、エタン、エテン、プロパン、プロペン、m - ブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブタン、イソブテン、n - ペンテン、イソペンタン、2、2 - ジメチルプロパンおよびシクロペンタンから成る群から選択されたものであると好ましい。したがって発泡剤はたとえば

50

、30～80重量%のプロパンと20～70重量%のn-ブタンとから成る混合物であってもよい。また、COCフォームの製造においては特に適しているのであるが、n-ブタンのみを発泡剤に使ってもよい。核生成剤としての二酸化炭素、水、窒素、ターク、チョーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび/またはクエン酸は、重合体溶融物の0.1～5重量%の量が添加される。ベース外ポリマーは大抵ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリウレタン、およびポリテトラフルオロエチレンから成る群から選択されたものである。そしてベース外ポリマーは、粒体、マスターバッチあるいは粉体として、重合体溶融物中の0.15から15重量%の範囲の比率で添加される。

#### 【0042】

ベース外ポリマーが被製造物である重合体溶融物の出発物質に添加されるとき、押出成形のダイの出口において、最適温度の約175℃に維持することができる。湿潤剤を添加しなくても、得られるプラスチックフォームシートはおおかたすでに、非極性液体、つまりオイル状液体、を吸収するのに適したものとなっている。水のような極性液体の吸収に関して見られる動作はこれとは異なる。なぜなら、極性液体の液滴はその表面張力によってほぼ球体形状であり、結局プラスチックフォームシートの表面と極性液体の液滴との間の相境界角度は多くの場合非常に大きくなって、極性液体の吸収はおこらないからである。極性液体とセル壁間、あるいは極性液体とプラスチックフォームシートの表面との相境界角度を小さくするために、カチオン、アニオン、両性、あるいは非イオン系の化合物を含む湿潤剤を重合体溶融物に添加するのである。これらの湿潤剤としては、例えばCOC溶融物にマスターバッチ状で添加されるアルキルスルフォネートなどがある。この場合アルキルスルフォネートの溶融物中の比率は、一般的に0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、である。

#### 【0043】

極性液体の吸収度を増加させるために、プラスチックフォームシートの一面に、例えばコロナ処理あるいはコロナ-エアゾール処理を施す。また、プラスチックフォームシートの一面にミストプロセスによってモレキュラーコーティングを適用することも可能である。このようにすると、極性液体の吸収率が増加するとともに、水溶液やエマルジョンなどから極性あるいは非極性要素を選択的に吸収できるようになる。

#### 【0044】

得られた連続セル系のプラスチックフォームシートは、その厚さも種々であり、プレート、異形材、そしてブロックなどいろいろな形状でできあがる。これらとりわけ、サクシオンフィルター、薬品用の包装材、電気絶縁材、水分吸収材などとして利用される。

#### 【0045】

図4(a)から4(f)は、プラスチックフォームシートのセル構造、およびセル構造の液体吸収動作の拡大断面概略図を示したものである。

#### 【0046】

図4(a)は、連続セル系のCOCフォームを示したもので、このフォームは後述の例で用いられたベース処方製剤を用いている。このCOCフォームを製造するための出発物質は、COC粒体と核生成剤としてのヒドロセロールCF70である。開口の多孔度は、押出成形ダイの出口温度を上げることによって達成できる。図4(a)からわかるように、このようなCOCフォームは非極性液体たとえばオイルに対して吸収度が高いが、これはこの液体がフォームの表面から連続セルの内部に容易に流れ込むということを意味する。そして図4(b)からわかるように、水のような極性液体に対する吸収動作は非極性液体の場合と異なる。水滴の大きい表面張力によって、COCフォームの表面と水滴間にできる相境界角度が比較的大きくなる。これは水滴が連続セル内に透過するのを大幅に防止する。連続セル系のCOCフォームの製造中に、ベース外ポリマーがベース製剤に添加され押出成形ダイにおける温度が190～195℃である場合も、非極性および極性液体に対して同じような吸収動作が、見られる。

#### 【0047】

図4(c)および図4(d)は、COCフォームの製造中に湿潤剤がベース製剤に添加されている場合の非極性および極性液体の吸収動作を示したものである。この湿潤剤は、図4(c)および図4(d)の断面図のCOCマトリックスやCOCセル壁では、黒点で表されている。湿潤剤は、極性液体とりわけ水の相境界角度を減少させ、この液体が連続セル内に何ら問題なく流れ込むことを可能とする。

【0048】

図4(e)は、湿潤剤も、またコロナ放電処理やコロナエアゾール処理などの前処理もなしに、連続セル系のCOCフォームにおける非極性液体の吸収が活発になる、つまり加速されるところを示したものである。ここでCOCフォームは、押し出し成形ダイでの温度を195に上昇させて製造したもので、従来温度の175で製造したものでどちらでもよい。ただしベース外ポリマーの添加は必要である。

10

【0049】

図4(f)から、湿潤剤を含んだCOCフォームにおける極性液体吸収がコロナ処理を予め行うことによって活発になる、つまり加速されることがわかる。図4(e)および図4(f)に示されたCOCフォームの実施態様においては、非極性液体(オイル)と極性液体(水)両方の要素を含んだ液体からどちらかを選択して吸収している。

【0050】

フォーム密度が205~210g/lである連続セル系のCOCフォームのいくつかの例を下の表1に示した。例Aにおいては、COC溶解物内で出発物質として標準処方を用いてCOCフォームを製造している。つまり、このときのCOC粒体は96.7重量%、ヒドロセロールCF70を核生成剤として0.2重量%、ブタンもしくはハロゲン化炭化水素を発泡剤として3重量%、そして残りが潤滑剤から構成される。押出成形ダイの出口温度は約191である。例BおよびCでは、ベース外ポリマーがそれぞれに10重量%ずつ添加されており、一方で発泡剤の比率は2.30重量%、また核生成剤と潤滑剤の比率はそれぞれ0.5重量%と0.1重量%である。押出成形中のダイの温度は175である。例DにおけるCOC粒体の重量比率は93.7%である。例BからDでは、0.1重量%の潤滑剤、例えばWitco(オランダ)のメジノール(Medinol)85のようなホワイト鉱油などが、それぞれ添加される。この結果得られるCOCフォームは、極性か水溶液かということに関して選択的吸収能力が高くなっている。例CおよびDでは、アルキルスルフォネートのような湿潤剤がさらに3重量%程度添加される。

20

30

【0051】

例AからDにおいては、一面が連続セル系すなわち開口している連続セル系のフォームが、穿孔などのような機械的処理をさらに行う必要なしに、製造できたことに特に注目すべきである。フォームは中空成形され、管状プラスチックフォームシート外側は独立セル、内側は連続セルになっている。連続セルの特質は外側より内側の低い方の冷却からもたらされたものである。

【0052】

上述したCOCベースポリマーは非晶質で透明の、シクロオレフィンとエチレンをベースにした共重合体である。ここでCOCは、重合のあいだ特性が広い範囲で変化する重合体状材料として新たな区分に入ることになった。これらのCOCは、とりわけ水分の取り込みが低く、水蒸気に対する遮蔽作用に優れ、加熱ひずみには170まで耐性があり、加水分解に対して安定しており、酸アルカリにも強く、さらに電気絶縁性が高い。処理されたCOCは、熱可塑性あるいは流動性が優れ、また剛性や強さおよび硬質さにおいても同様である。COCは例えばHoechst(ドイツ)から種々の形状で供給されている。これらのオレフィンのもつ特性によって、全種類のCOCは、加水分解劣化に対して、酸とアルカリの作用に対して、そしてまたメタノールのような極性溶剤に対して耐性を有する。特にCOCは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ブタノンおよびベンズアルデヒドに対して、化学的耐性を有する。ただしCOCはトルエンやミネラルスピリットのような非極性有機溶剤によって腐食する。COCを種々の化学薬品の存在下で使用するならば、要求されるプロフィールを正確に把握したうえで行わなければならない。そして疑わし

40

50

い場合は、実際にためしてチェックする必要がある。一般的にCOCは、とりわけ純粋で水やイソプロパノールと接触しても、検出リミット内70であれば24時間は、どのような物質も浸出されない。さらに加えてCOCは水蒸気に対する防御作用に優れとりわけ水分の取り込みが低いので、例えば薬品の包装などの医薬分野での適用に特に適している。またCOCは、食品や吸湿性の高いものを包装するのにも適している。COCを電気絶縁体として使用するならば、アルキルスルフォネートのような湿潤剤に実質的に触れないようにしなければならない。

【表1】

	A 標準処方	B 選択吸収 (オイル状 液体用)	C 選択吸収 (水性液体用)	D 選択吸収 (水性液体用)
COC粒体	96.70%	87.1%	84.1%	93.7%
核生成剤 (例えば重炭酸ナトリウム およびクエン酸)	0.2%	0.5%	0.5%	0.2%
ベース外ポリマー (例えばPET)	—	10%	10%	—
潤滑剤	0.10%	0.1%	0.1%	0.1%
湿潤剤	—	—	3%	3%
発泡剤 (例えばブタン、ハロ ゲン化炭化水素などの アルカン)	3%	2.3%	2.30%	3%
セル構造(微細) ≤0.4mm	開	開	開	開

10

20

30

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)連続セル構造を有し、そのセルが機械的な圧力を受けて開口している従来のプラスチックフォームシートの断面概略図。(b)本発明による、連続セル構造を有する、プラスチックフォームシートの断面概略図。

【図2】本発明による、連続セルプラスチックフォームシートを製造するためのタンデム押出ユニットの斜視図。

【図3】プラスチックフォームシートのセル構造やセル壁における、ベース外高分子粒体の配列概略図。

【図4】プラスチックフォームシートのセル構造、およびセル構造の液体吸収動作の拡大

50

断面概略図。

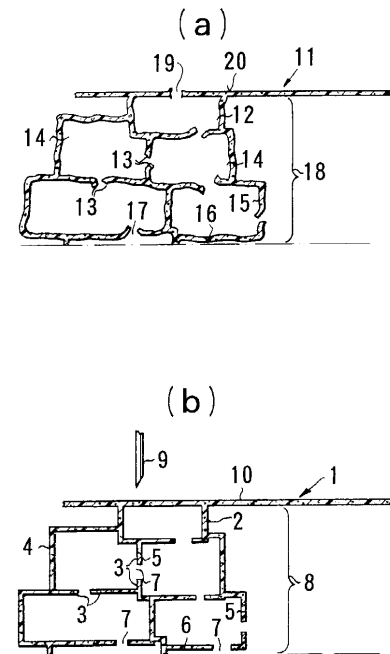
【符号の説明】

- 1、11 成形品
- 2、4、12、14 セル
- 3、13 ウェブ
- 5、6、15、16 セル壁
- 7、17 開口
- 8、18 マトリックス
- 9 針状の道具
- 10、20 表面
- 21、24 第1、第2押し出し器
- 22 供給口
- 23 発泡剤注入器
- 31 COC マトリックス
- 32 PET 粒子
- 33 オイル状物質
- 34 発泡体表面
- 35 COCセル壁
- 36 水
- 37 湿潤剤

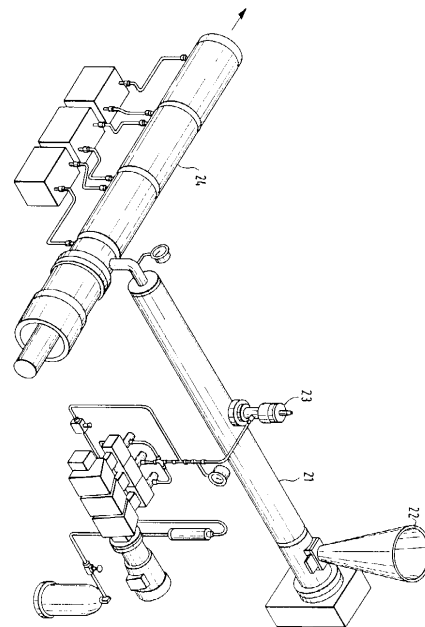
10

20

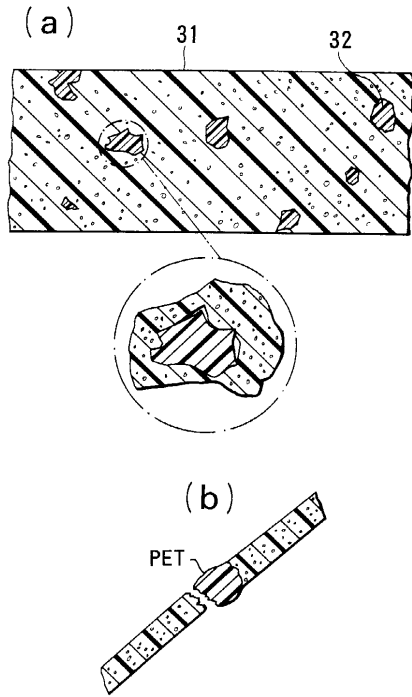
【図1】



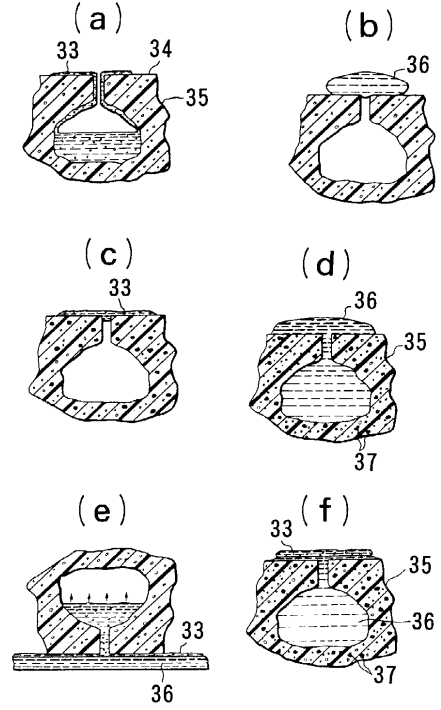
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100094640

弁理士 紺野 昭男

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(72)発明者 ホス、バン、デル、ヘーベン

オランダ国ヒール、ドンウェーク、9

(72)発明者 ハブ、アー、ゲー、フォンケン

オランダ国ウェールト、オランジェブライン、175

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平07-145260(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/04-9/14