(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-172075
(P2012-172075A)
(43)公開日　平成24年9月10日(2012.9.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 9/04	(2006.01)	C08J	9/04	CES	4F074
		C08J	9/04	CET	
		C08J	9/04	CFF	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 19 頁）

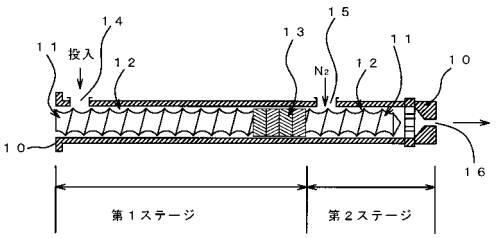
(21)出願番号　特願2011-35913(P2011-35913)
(22)出願日　平成23年2月22日(2011.2.22)

(71)出願人　594050821
日生化学株式会社
香川県東かがわ市馬篠１番地
(74)代理人　100085109
弁理士　田中　政浩
(72)発明者　小林　幸雄
東京都大田区大森北５丁目１６－１－１４１０
(72)発明者　河野　博
香川県東かがわ市馬篠１番地　日生化学株式会社内
(72)発明者　田中　良和
香川県東かがわ市馬篠１番地　日生化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プラスチック樹脂発泡体の製造方法

(57)【要約】
【課題】　安全性、衛生性、爆発の危険性、オゾン層の破壊等において問題が無く、しかも、微細な気泡セルを均一に形成することができるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を提供する。
【解決手段】　ホッパー２０に投入されたプラスチック樹脂は、第１ステージにおいて、添加された酸性化合物と炭酸塩とが中和反応を起こして、反応物を生成するとともに、炭酸ガスを生成する。第２ステージにおいて、窒素ガスが圧入される。したがって、微細な反応生成物が均一に分散されるとともに、炭酸ガス及び窒素ガスが溶解された状態となっている。プラスチック樹脂は、リップ７１からプラスチック樹脂がチューブ状に吐出されるが、この時、リップの先端が大気圧下に開放されているので、臨界条件が破れて炭酸ガス及び窒素ガスが気体となり、反応生成物を発泡核剤として発泡し、微細な発泡セルを形成する。
【選択図】　図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
押出機にプラスチック樹脂と共に炭酸塩及び酸性化合物を投入して炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に維持した状態で溶融・混練するとともに、押出機の中間部において窒素ガスを該溶融プラスチック樹脂に圧入し、その後、溶融プラスチック樹脂をダイスより押出すことを特徴とするプラスチック樹脂発泡体の製造方法。
【請求項２】
炭酸塩が炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム又はこれらの混合物であり、前記酸性化合物がクエン酸であることを特徴とする請求項１記載のプラスチック樹脂発泡体の製造方法。
【請求項３】
前記プラスチック樹脂が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂又はこれらの混合樹脂であることを特徴とする請求項１又は２記載のプラスチック樹脂発泡体の製造方法。
【請求項４】
前記ダイスが丸ダイスであることを特徴とする請求項１、２又は３記載のプラスチック樹脂発泡体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、断熱カップ、破ビン防止包装材料等に用いられるプラスチック樹脂発泡体の製造方法に関し、更に詳しくは、炭酸ガスと窒素ガスとを発泡させることにより、微細で均一な発泡セルを形成できるようにしたプラスチック樹脂発泡体の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
発泡フイルム、発泡シート等の発泡体は断熱性やクッション性に優れているので多方面に利用されており、断熱カップ、破ビン防止包装材料、果物の包装材料、自動車の天井やドア内面材等に広く利用されている。
【０００３】
このような発泡体を発泡させる方法としては、化学的発泡と物理的発泡の２つの方法があり、化学的発泡は、炭酸水素ナトリウム、アゾジカルボンアミドのようなアゾ化合物、Ｐ－トルエンスホニルアジドのようなアジド化合物、Ｎ，Ｎ’－ジニトロソペンタメチレンテトラミンのようなニトロソ化合物等の加熱されることによって分解ガスを発生する化学的発泡剤を用い、これらの化学的発泡剤を練り込んだ樹脂を押出機を用いてシート状に成形し、その後、加熱炉で加熱することにより発泡させるものであった（例えば、特許文献１参照。）。
【０００４】
物理的発泡は、ブタン、イソブタンジクロロジフロロメタン等の低沸点有機物からなる物理的発泡剤を用いるもので、所定の樹脂を押出機により溶融・混練した高温高圧下で物理的発泡剤を圧入し、発泡最適温度に調節した後、押出して低圧帯（大気圧）に置くことにより発泡させるものであった（例えば、特許文献２参照。）。
【０００５】
しかしながら、化学的発泡においては、化学発泡剤の残渣が必ず残り好ましくなく、さらに、アゾ化合物、アジド化合物、ニトロソ化合物等の場合は、発癌性のあるアミン化合物を生成する危険性があるので、安全・衛生上好ましくないものであった。また、物理的発泡においては、ブタン、イソブタンは爆発の危険性があり、ジクロロジフロロメタン等のフロン系ガスはオゾン層を破壊する問題があった。
【０００６】
そこで、爆発の危険性がなく安全・衛生性に優れた炭酸ガスや窒素ガスを用いる方法が

提案されており、この方法によれば、連続可塑化装置内で、溶融した熱可塑性樹脂と超臨界状態の二酸化炭素又は窒素の相溶状態の溶融樹脂組成物を形成し、この溶融樹脂組成物を連続可塑化装置先端部に接続したダイスから吐出することにより熱可塑性樹脂発泡体を製造するものであり、また、発泡を均一にするために、発泡核剤としてタルク等の無機微粉末や、ステアリン酸亜鉛を用いるものであった（例えば、特許文献３参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平７－４１５８９号公報

【特許文献２】特開２０００－１５８５３７号公報

【特許文献３】特開平１０－７６５６０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、前記熱可塑性樹脂発泡体の製造方法は、気泡を均一にするために微粉末のタルク等を用いるものであるが、タルクの径が大きいため大量に投入しなければならなかった。すなわち、発泡核剤は、溶解しているＣＯ$_2$やＮ$_2$が気体となる時にその刺激となるものであり、１個の発泡核剤から１個の気泡を作ると考えると、微細な気泡を多く作るためには多数の発泡核剤を添加する必要がある。したがって、タルクの径が大きいと、当然重量も大きくなるので、タルクを大量に投入しなければならないものである。さらに、タルクの径が大きいと、形成される発泡セルも大きくなるので、破泡しやすいものであった。また、タルクの数が少ないと、溶解している気体が少ないタルクを核として発泡するので、発泡セルの数が少なくなることにより発泡セル自体の大きさが大きくなるので、破泡しやすいものである。

【０００９】

本発明は、以上の問題点を解決し、安全性、衛生性、爆発の危険性、オゾン層の破壊等において問題が無く、しかも、微細な気泡セルを均一に形成することができるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、上述した課題を達成すべく鋭意検討し、発泡核剤として、タルク等の無機微粉末や、熱分解型発泡剤を用いることなく、炭酸塩と酸性化合物とをプラスチック樹脂に混練し、これらをプラスチック樹脂内で中和反応させることにより反応生成物と炭酸ガスとを生成させ、これらが発泡核剤としての機能を奏することを見出し、さらに、これらの発泡核剤により形成された発泡セルが微細かつ均一であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１１】

請求項１に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法は、押出機のシリンダーにプラスチック樹脂と共に炭酸塩及び酸性化合物を投入して炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に維持した状態で溶融・混練するとともに、シリンダーの中間部において窒素ガスを該溶融プラスチック樹脂に圧入し、その後、溶融プラスチック樹脂をダイスより押出すことを特徴として構成されている。

【００１２】

請求項２に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法は、炭酸塩が炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム又はこれらの混合物であり、前記酸性化合物がクエン酸であることを特徴として構成されている。

【００１３】

請求項３に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法は、前記プラスチック樹脂がポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂であることを特徴として構成されている。

【発明の効果】
【００１４】
請求項１に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法においては、押出機のシリンダーにプラスチック樹脂と共に炭酸塩と酸性化合物とを投入して溶融・混練する。したがって、炭酸塩と酸性化合物とはシリンダー内で中和反応し、微細な反応物を生成する。そして、この微細な反応生成物は、シリンダー内で溶融プラスチック樹脂と混練してプラスチック樹脂中に均一に分散し、発泡核剤となる。すなわちアルカリ性である炭酸塩と酸性化合物とは押出機の中で中和反応を起すが、炭酸塩と酸性化合物とはプラスチック樹脂中に溶融・混練しているので、中和反応は炭酸塩の分子と酸性化合物の分子とが分子レベルで反応し、反応生成物も分子レベルのものが生成される。したがって、微細な反応生成物がプラスチック樹脂中に均一に分散した状態で存在し、この均一に分散した微細な反応生成物が発泡核剤としての性質を有することになる。
【００１５】
ところで、１モルの生成物には、アボガドロ数から６．０２×１０$^{2\ 3}$個の分子が含まれており、生成した単分子の生成物はそのまま単分子のままではなく、集まって生成物の集合体を作るか、又は結晶に成長すると考えられる。しかしながら、炭酸塩と酸性化合物とは溶融プラスチック樹脂に混練した状態で中和反応を起こしているので、反応生成物は大きな集合体又は結晶になることなく、微細な状態を維持することとなり、タルクのような固体を物理的に粉砕して作る発泡核剤より、遥かに微細で均一に分散されたものとなる。
【００１６】
また、炭酸塩と酸性化合物との中和反応により炭酸ガスが発生するが、この炭酸ガスは、溶融プラスチック樹脂に均一に分散した溶解状態となっている。すなわち、炭酸ガスは臨界温度３１．１℃、臨界圧力７．３９ＭＰａであり、これらの臨界温度及び臨界圧力以上の条件になると液体でもなく気体でもない超臨界流体となるが、シリンダー内は上記臨界温度及び臨界圧力以上に設定されているので、炭酸ガスは溶融プラスチック樹脂に溶解した状態となっている。
【００１７】
以上のような微細な反応生成物が均一に分散するとともに、炭酸ガスが溶解したプラスチック樹脂は、シリンダーの中間部において加圧窒素ガスが圧入され、この窒素ガスはプラスチック樹脂に溶解状態となっている。すなわち、窒素ガスは臨界温度－１４７．０℃、臨界圧力３．３９ＭＰａであり、上述した炭酸ガスと同様に、臨界温度及び臨界圧力以上の条件になると溶解した状態となる。
【００１８】
以上のように、炭酸ガス及び窒素ガスを超臨界流体にする必要があるので、シリンダー内は臨界温度及び臨界圧力以上としなければならない。したがって、炭酸ガスの臨界点を採用し、臨界温度３１．１℃以上の温度、臨界圧力７．３９ＭＰａ以上の圧力に設定する。また、反応生成物が溶解又は分解しない温度に設定するものである。
【００１９】
以上のように炭酸ガス及び窒素ガスが溶解するとともに、微細な反応生成物が均一に分散した状態の溶融プラスチック樹脂は、ダイスから押出される。すると、プラスチック樹脂は大気圧下に置かれることとなるので、溶融した炭酸ガス及び窒素ガスの圧力は臨界圧力以下になり、気体となる。その際、微細反応生成物を核剤として気体となるので、プラスチック樹脂中に微細な気泡が均一に形成され、発泡プラスチック樹脂シートが形成される。
【００２０】
すなわち、溶融したプラスチック樹脂は、押出機内において７．３９ＭＰａ以上の圧力下にあり、炭酸ガス及び窒素ガスはプラスチック樹脂に溶解しており、この状態でダイスより大気圧下に押出される。すると、溶融プラスチック樹脂の圧力低下し、炭酸ガスの臨界圧力である７．３９ＭＰａより低下した時、炭酸ガスは微細反応生成物を核剤として微

細な気泡となる。次いで、溶融プラスチック樹脂の圧力がさらに低下し、窒素ガスの臨界圧力である３．３９ＭＰａより低下した時、窒素ガスは、既に形成されている炭酸ガスの微細な気泡を核として発泡する。その結果、炭酸ガスと窒素ガスとから成る微細な気泡で構成される微細な発泡セルが形成される。なお、プラスチック樹脂の圧力低下は、ダイスのリップ部の吐出口近傍から始まっていると考えられるので、実際は、リップ部の先端近傍において、発泡セルが形成され始めていると考えられる。

【００２１】

請求項２に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法においては、炭酸塩が炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム又はこれらの混合物であり、酸性化合物がクエン酸であるので、反応生成物がクエン酸ナトリウムである。クエン酸ナトリウムの融点は３００℃であり、シリンダーの樹脂温度は最高２５０℃であるので、クエン酸ナトリウムは固体の状態を維持し、発泡核剤として充分な役割を果たすことが出来る。また、クエン酸の融点は１５０℃であるので、シリンダーにおいて液体状態となっており、炭酸塩とむら無く接触し、温度とも相まって容易に中和反応を起こすことが出来る。

【００２２】

請求項３に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法においては、プラスチック樹脂が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂であるので、量産されて汎用されている樹脂であるので安価に製造することができる。

【００２３】

請求項４に係るプラスチック樹脂発泡体の製造方法においては、ダイスとして丸ダイスが用いられているので、インフレーション法により安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２４】

【図１】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を実施する押出機の概略図

【図２】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を実施する押出機のシリンダーの概略図

【図３】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を実施する押出機のリップの概略図

【図４】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を実施する押出機のリップの概略図

【図５】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法を実施する押出機のリップの概略図

【図６】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図７】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図８】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図９】本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図１０】従来のプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図１１】従来のプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図１２】従来のプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図１３】従来のプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【図１４】従来のプラスチック樹脂発泡体の製造方法で製造された発泡フイルムの電子顕微鏡写真

【発明を実施するための形態】
【００２５】
本発明のプラスチック樹脂発泡体の製造方法は、押出機のシリンダーにプラスチック樹脂と共に炭酸塩及び酸性化合物を投入して炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に維持した状態で溶融・混練するとともに、シリンダーの中間部において加圧窒素ガスを該溶融プラスチック樹脂に圧入し、その後、溶融プラスチック樹脂をダイスより押出すものである。プラスチック樹脂としては、特殊な樹脂である必要は無く、最も一般的に使われているポリエチレン樹脂、ポリプラスチック樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂を用いることができるが、ＭＦＲが０．１～５．０であることが好ましく、０．１～３．０がより好ましい。すなわち、ＭＦＲが小さい程、溶融樹脂の溶融張力が大きいので、安定した発泡セルを得るためにはＭＦＲが小さい方が好ましい。
【００２６】
炭酸塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、又はこれらの混合物を用いることが出来る。酸性化合物としては、クエン酸を用いることが出来る。
【００２７】
炭酸塩と酸性化合物のプラスチック樹脂への添加方法は、例えば、プラスチック樹脂のペレットに流動パラフィンを０．０５～０．２０重量％ヘンシェルミキサー等でまぶした後、炭酸塩と酸性化合物の粉末を添加し、ヘンシェルミキサー等でミキシングして混合付着させる。また、市販の炭酸塩と酸性化合物（クエン酸）のマスターバッチを所定量、プラスチック樹脂のペレットとドライブレンドして添加しても良い。炭酸塩と酸性化合物との配合は、中和反応により反応生成物と炭酸ガスとを発生させるものであるので、当量関係になるように配合することが無駄が無く好ましい。
【００２８】
押出機のシリンダーは、基端側から、第１ステージ、第２ステージとなっており、第１ステージは、炭酸塩と酸性化合物との中和反応により生成反応物及び炭酸ガスが生成され、生成反応物が均一に分散混練されるとともに、炭酸ガスが溶融混練されるものである。したがって、第１ステージにおいては、生成反応物が溶解又は分解しない温度以下に設定するとともに、また、炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に設定するものである。第２ステージは、第１ステージの生成反応物及び炭酸ガスの状態を維持しつつ、窒素ガスが圧入され、溶融混練されるものである。したがって、窒素ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に設定するものであるが、臨界圧力は炭酸ガスより小さいので、炭酸ガスの臨界圧力を基準とし、また臨界温度は炭酸ガスより低いので、炭酸ガスの臨界温度を基準とすればよい。
【００２９】
したがって、第１ステージにおける温度は、樹脂が溶ける温度、ＰＰ樹脂であれば１６０℃以上、ＰＥ、ＰＳ、ＰＵ樹脂であれば１２０℃以上が好ましく、圧力は７．４ＭＰａ以上、１０ＭＰａ以上がより好ましい。第２ステージにおいては温度も圧力も第１ステージの状態を維持すれば良く、ほぼ同等である。
本発明によるプラスチック樹脂発泡体の製造方法の一実施形態を図面を参照して説明する。
【００３０】
図１は、プラスチック樹脂発泡体を製造する押出機の概略図、図２は、同上押出機のシリンダー部分の概略図、図３は、押出機に用いられる丸ダイスのリップの断面図である。
【００３１】
図１において、１０はシリンダーで、このシリンダー１０の基端部にはホッパー２０が設けられるとともに、先端部にはヘッド３０が設けられ、中間部にはシリンダー１０内に窒素ガスを圧入する窒素ガス圧入機構４０が設けられている。この窒素ガス圧入機構４０は、窒素ボンベ４１が窒素供給管４２を介してシリンダー１０に連結されており、窒素供給管４２には、窒素加圧装置４３、流量計４４及び弁４５が順次設けられている。ヘッド３０には、ジョイント５０、ダイス温調部６０を介して丸ダイス７０が連結されている。

また、丸ダイス７０の上方には、安定板８０及びピンチロール９０が設けられる共に、側方に巻取り機１００が設けられている。また、シリンダー１０の外周には、シリンダー１０を加熱するための加熱ジャケット１７が設けられている。

【００３２】

前記シリンダー１０は、図２に示すように、内部にスクリュー１１が設けられており、このスクリュー１１は、基端部側（ホッパー２０側）から、加圧圧縮部１２、ニーダー部１３、加圧圧縮部１２となっており、加圧圧縮部１２は通常の溝巾で形成されたもので、ニーダー部１３は溝巾が狭く形成されたものである。したがって、ニーダー部１３においては、溝の間を溶融樹脂が満たしており加圧圧縮部１２の背圧を１０～２０Ｍｐａにまで昇圧出来ると共に、発泡核剤（生成された反応生成物）を十分に混練することが出来る。シリンダー１０の基端部には、ホッパー２０が連結されるプラスチック樹脂投入口１４が設けられ、ニーダー部１３の樹脂搬送方向の近傍には、窒素供給管４２が連結される窒素圧入口１５が設けられ、また先端部には溶融プラスチック樹脂を送り出し排出口１６が設けられている。

【００３３】

以上のようなシリンダー１０において、プラスチック樹脂投入口１４からニーダー部１３までの間が第１ステージであり、炭酸塩と酸性化合物との中和反応により反応物と炭酸ガスとが生成され、反応生成物のプラスチック樹脂への混練を行なうとともに、炭酸ガスをプラスチック樹脂内に溶解するものである。すなわち、発生した炭酸ガスは、シリンダー１０内が炭酸ガスの臨界点（臨界温度：３１。１℃、臨界圧力：７．３９ＭＰａ）以上に設定されているので、超臨界流体となってプラスチック樹脂に溶解する。

【００３４】

ニーダー部１３の搬送方向の端面から排出口１６までの間が第２ステージとなっており、第１ステージにおける反応生成物及び炭酸ガスの状態を維持したまま、窒素ガスが圧注入され、この加圧窒素ガスをプラスチック樹脂内に溶解するものである。すなわち、シリンダー１０内が窒素ガスの臨界点（臨界温度：－１４７℃、臨界圧力：３．３９ＭＰａ）以上に設定されているので、超臨界流体となりプラスチック樹脂に溶解している。

【００３５】

丸ダイス７０のリップ７１は、図３に示すように、中央に吐出流路７２が形成され先端から吐出される。この先端近傍が第３ステージとなっている。第３ステージは、プラスチック樹脂の圧力が小さくなり溶解した炭酸ガス及び窒素ガスが発泡して発泡セルを形成するものである。

【００３６】

以上のような押出機でプラスチック樹脂発泡体を製造するには、まず、炭酸塩と酸性化合物とを添加したプラスチック樹脂をホッパー２０に投入する。ホッパー２０に投入されたプラスチック樹脂は、まず、第１ステージにおいて、溶融されると共に、添加された酸性化合物（例えば、クエン酸：融点１５０℃）が液体となり炭酸塩（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム）の中に浸入して、中和反応を起こして、反応物（例えば、クエン酸ナトリウム）を生成するとともに、炭酸ガスを生成する。反応生成物は微細な塊となってプラスチック樹脂中に均一分散されるとともに、炭酸ガスは超臨界流体となってプラスチック樹脂に溶解される。

【００３７】

次に、第２ステージにおいて、窒素ガスが圧入され、圧入された窒素ガスは超臨界流体となってプラスチック樹脂に溶解される。したがって、第２ステージにおいては、微細な反応生成物が均一に分散されるとともに、炭酸ガス及び窒素ガスが溶解された状態となっている。このようなプラスチック樹脂は、シリンダー１０からヘッド３０、ジョイント５０、ダイス温調部６０を介して丸ダイス７０に送られる。

【００３８】

丸ダイス７０においては、リップ７１からプラスチック樹脂がチューブ状に吐出されるが、この時、リップの先端が大気圧下に開放されているので、先端に近づくにつれて圧力

が低下する。したがって、先ず炭酸ガスの臨界圧力（７．３９Ｍｐａ）に低下した時、臨界条件が破れて炭酸ガスが気体となり、反応生成物を発泡核剤として一次発泡し、微細な発泡セルを形成する。次いで、更にプラスチック樹脂が進み、圧力が窒素ガスの臨界圧力（３．３９Ｍｐａ）まで低下した時、臨界条件が破れて窒素ガスが気体となり、既に形成されている微細な炭酸ガスの発泡セルを発泡核として二次発泡する。窒素ガスの発泡の際、窒素ガスは新たに発泡セルを形成するよりは、既に形成されている微細な炭酸ガスの発泡セルを大きくすると考える方が自然であり、後述する実施例により確認されている。

【００３９】

ダイス７０のリップ７１からチューブ状に押出されたプラスチック樹脂フィルムは、チューブの中に空気が吹き込まれるので、その圧力で横方向に膨らみバブルとなり、また同時に、ピンチロール９０の引き取り力によって縦方向に伸ばされるので、縦（ＭＤ）、横（ＴＤ）同時に延伸されながらインフレーション製膜が行なわれ、このバブルは、案内板８０で平坦にされつつピンチロール９０で２枚にたたまれ、巻取り機１００によって巻き取られる。

【００４０】

図４は、丸ダイスのリップの他の実施形態を示す断面図である。この図に示すリップ７１は、吐出流路７２が先端行くに従って広くなるようにテーパー状に形成されている。したがって、テーパーが広がるにつれて圧力が低下するので炭酸ガスの一次発泡と窒素ガスの二次発泡の間に時間差を取ることができ、一次、二次発泡を確実にすることができる。このテーパーの角度は、５～１５度が好ましい。

【００４１】

図５も、丸ダイスのリップの他の実施形態を示す断面図である。この図に示すリップ７１は、吐出流路７２が途中から巾広に形成されている。したがって、２倍に広げれば樹脂圧１５ＭＰａの圧力が１／２の７．５ＭＰａに、３倍に広げれば樹脂圧１５ＭＰａの圧力が１／３の５ＭＰａに低下し、炭酸ガスの一次発泡、窒素ガスの二次発泡を確実にすることができる。これらのリップの流路形状はテストしながら最適の設計を行なう。

【００４２】

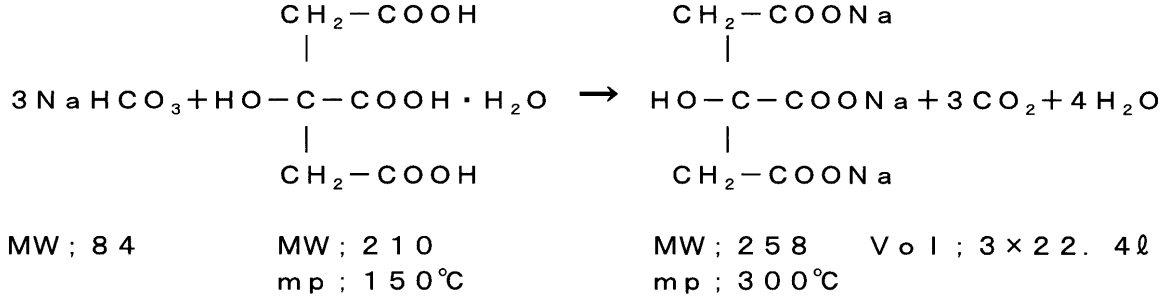
次に、シリンダー内で行なわれている反応について説明する。

第１ステージにおいては。炭酸塩と酸性化合物との中和反応が行なわれており、例えば、化１又は化２に示す中和反応が行なわれている。

炭酸水素ナトリウムとクエン酸の場合：

【００４３】

【化１】



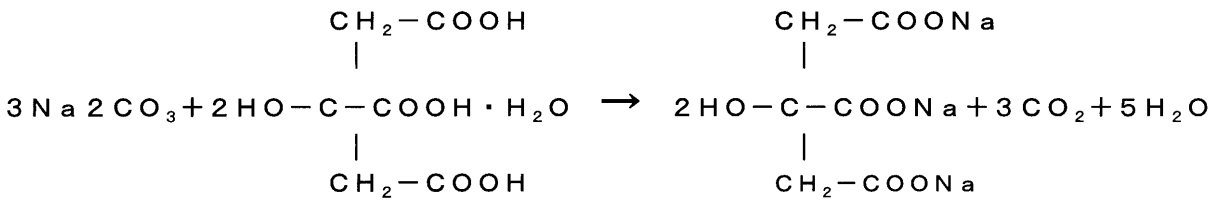
【００４４】

３モルの炭酸水素ナトリウムと１モルのクエン酸とが反応して、１モルのクエン酸ナトリウムと３モルの炭酸ガス（体積；３×２２４００ｍｌ＝６７２００ｍｌ）と４モルの水とが生成される。当量関係は３モルの炭酸水素ナトリウム＝１モルのクエン酸＝１モルのクエン酸ナトリウム＝３モルの炭酸ガスである。

炭酸ナトリウムとクエン酸の場合：

【００４５】

【化２】



MW；１０６

【００４６】

３モルの炭酸ナトリウムと２モルのクエン酸とが反応して、２モルのクエン酸ナトリウムと３モルの炭酸ガス（体積；３×２２４００ｍｌ＝６７２００ｍｌ）と５モルの水が生成される。当量関係は３モルの炭酸ナトリウム＝２モルのクエン酸＝２モルのクエン酸ナトリウム＝３モルの炭酸ガスである。

【００４７】

シリンダー１０内における中和反応は、炭酸塩の分子とクエン酸の分子とが反応して分子サイズのクエン酸ナトリウムが生成される。１モルのクエン酸ナトリウム（２５８ｇ）にはアボガドロ数から６．０２×10^{23}個の分子が存在する。生成されたクエン酸ナトリウムは単独の分子で存在するわけではなく、いくつか集まって集合体を作るか又は結晶まで成長すると考えられる。

【００４８】

しかし、生成されたクエン酸ナトリウムは、大きな集合体又は大きな結晶に成長する前に、シリンダー１０のニーダー部１３によってプラスチック樹脂と混練されるので、微細な集合体又は結晶のままプラスチック樹脂中に均一に分散される。なお、クエン酸ナトリウムは、融点が３００℃でありシリンダー１０内の温度より高温であるので、固体状態を維持している。したがって、プラスチック樹脂中に均一に微細なクエン酸ナトリウムの固体が分散された状態となっており、発泡核剤として有効に働くものである。

【００４９】

クエン酸ナトリウムは、どの位の分子が集まって集合体又は結晶を作るかは定かではないが、後述する実施例１のテスト１（発泡剤０．０６重量％添加）、テスト２（発泡剤０．１８重量％添加）、テスト３（発泡剤０．３６重量％添加）から、１個の集合体又は結晶から１個の発泡セルができると仮定して推定すると、テスト１では前記反応式と当量関係から、０．０６重量％（炭酸水素ナトリウム０．０３３重量％＋クエン酸０．０２７重量％）の発泡剤から０．０３４重量％のクエン酸ナトリウムが生成される。クエン酸ナトリウム０．０３４ｇ中にはアボガドロ数から、６．０２×10^{23}×（０．０３４／２５８）であるので、７．９×10^{19}個の分子が存在する。

【００５０】

テスト１では発泡フイルムの比重が０．７３、発泡セル密度が５．３×10^{7}個／ｃｍ^{3}であるので、これを樹脂１００ｇ当たりのセル数に換算すると、５．３×10^{7}×（１／０．７３）×１００＝７．３×10^{9}個／１００ｇである。したがって、上記クエン酸ナトリウム（０．０３４ｇ）の分子数（７．９×10^{19}個）を、上記プラスチック樹脂１００ｇ当たりのセル数（７．３×10^{9}個）で除すると（７．９×10^{19}÷７．３×10^{9}）、約１．１×10^{10}個の分子が集まって１個の集合体又は結晶を形成していると推定できる。

【００５１】

同様にテスト２のクエン酸ナトリウムの生成量０．１０２重量％、発泡フイルムの比重０．６９、発泡セル密度が１．５×10^{8}個／ｃｍ^{3}から、クエン酸ナトリウム０．１０２ｇ中にはアボガドロ数から、６．０２×10^{23}×（０．１０２／２５８）であるので、２．４×10^{20}個の分子が存在する。

【００５２】

発泡フイルムの比重が０．６９、発泡セル密度が１．５×１０^{8}個／ｃｍ^{3}であるので、これを樹脂１００ｇ当たりのセル数に換算すると、１．５×１０^{8}×（１／０．６９）×１００＝２．２×１０^{10}個／１００ｇである。したがって、上記クエン酸ナトリウム（０．１０２ｇ）の分子数（２．４×１０^{20}個）を、上記プラスチック樹脂１００ｇ当たりのセル数（２．２×１０^{10}個）で除すると（２．４×１０^{20}÷２．２×１０^{10}）、約１．１×１０^{10}個の分子が集まって１個の集合体又は結晶を形成していると推定できる。

【００５３】

同様にテスト３のクエン酸ナトリウムの生成量０．２０４重量％、発泡フイルムの比重０．６０、発泡セル密度が２．８×１０^{8}個／ｃｍ^{3}から、クエン酸ナトリウム０．２０４ｇ中にはアボガドロ数から、６．０２×１０^{23}×（０．２０４／２５８）であるので、４．８×１０^{20}個の分子が存在する。

【００５４】

発泡フイルムの比重が０．６０、発泡セル密度が１．５×１０^{8}個／ｃｍ^{3}であるので、これを樹脂１００ｇ当たりのセル数に換算すると、２．８×１０^{18}×１／０．６０×１００＝４．７×１０^{10}個／１００ｇである。したがって、上記クエン酸ナトリウム（０．２０４ｇ）の分子数（４．８×１０^{20}個）を、上記プラスチック樹脂１００ｇ当たりのセル数（４．７×１０^{10}個）で除すると（４．８×１０^{20}÷４．７×１０^{10}）、約１．０×１０^{10}個の分子が集まって１個の集合体又は結晶を形成していると推定できる。

【００５５】

以上の結果より、炭酸塩と酸性化合物との添加量を変えても、発泡に寄与する１個の集合体又は結晶の分子数は１×１０^{10}個と一定の値となり、反応生成物の集合体又は結晶が均一に分散し、発泡核剤として有効であることが解る。

【００５６】

また、炭酸塩と酸性化合物との添加量を変化させると、その変化量に比例して発泡セルの密度も変化するので、炭酸塩と酸性化合物との添加量をコントロールすることにより発泡セルの密度を制御することができる。

【００５７】

なお、炭酸塩と酸性化合物の反応により水も発生するが、シリンダー１０内は水の臨界点（臨界温度３７４．２℃、臨界圧力２２．１２ＭＰａ）には達していないので、水は超臨界流体とはなっておらずプラスチック樹脂には溶解しない。したがって、蒸気となって第１ステージにおいてプラスチック樹脂投入口１４からホッパーへ逃げたり、高圧力のため熱水となってダイス７０のリップ７１から大気圧下になった時に蒸気になる。

【実施例】

【００５８】

[実施例１]

ＭＦＲが０．３ｇ／１０ｍｉｎ、密度０．９２、融点が１１１℃であるＬＤＰＥ樹脂ペレットの表面に、流動パラフィン０．１５重量％をヘンシェルミキサーを用いて均一に付着させた。次いで炭酸水素ナトリウム２５２重量部とクエン酸２１０重量部とを混合した発泡剤を０．０６重量％（テスト１）、０．１８重量％（テスト２）、０．３６重量％（テスト３）添加し、同様にヘンシェルミキサーで混合付着させた。

【００５９】

この発泡剤を添加したＬＤＰＥ樹脂ペレットを用い、図１、図２、図３に示す押出機により発泡フィルムをインフレーション法により作製した。押出機の各種設定を以下に示す。

＜シリンダーサイズ＞　　６５ｍｍΦ、Ｌ／Ｄ＝２５
＜第１及び２ステージの圧力＞　１７ＭＰａ
＜第１ステージの温度＞　　１４０～１９０℃
＜第２ステージの温度＞　　１８０℃

＜加圧窒素ガス注入量＞　　２９ｍｌ（大気圧換算）
＜ヘッド部温度＞　　１７０℃
＜ジョイント温度＞　　１７０℃
＜ダイス温調部温度＞　　１６０～１５０℃
＜丸ダイスサイズ＞　　２００ｍｍΦ
＜バブル引取速度＞　　６ｍ／ｍｉｎ
＜リップギャップ＞　　０．８ｍｍ

得られた発泡フィルムの評価結果を表１に、電子顕微鏡写真を図６（断面）、図７（断面）、図８（断面）、図９（平面）に示す。

【００６０】

［比較例１］

ＭＦＲが０．３ｇ／１０ｍｉｎ、密度０．９２ｇ／ｃｍ^3、融点が１１１℃である実施例１と同じＬＤＰＥ樹脂ペレットを用い、タルク（核剤）の添加０（テスト４）、平均粒径１２μｍのタルク７０重量％含有したＬＤＰＥマスターバッチをドラブレドで混合し、タルク分として２．５重量％（テスト５）、５．０重量％（テスト６）、７．０重量％（テスト７）を添加した。その他の条件は、実施例１と全く同様に行なって、発泡フイルムを作製した。

【００６１】

得られた発泡フイルムの評価結果を表１に、電子顕微鏡写真を図１０（断面）、図１１（断面）、図１２（断面）、図１３（断面）、図１４（平面）に示す。

[評価方法]

評価方法を以下に示す。

＜発泡核剤（クエン酸ナトリウム）の生成量＞　添加した炭酸水素ナトリウム及びクエン酸の添加量より算出した。すなわち、当量関係より、炭酸水素ナトリウム３モルとクエン酸１モルから、クエン酸ナトリウムは１モル生成されるので、２５２ｇの炭酸水素ナトリウムと２１０ｇのクエン酸とから、２５８ｇのクエン酸ナトリウムが生成されることになり、炭酸水素ナトリウムとクエン酸との添加量（０．０６重量％）より算出（×２５８／（２５２＋２１０））する。

【００６２】

＜厚み；（μｍ）＞　電子顕微鏡写真の断面から概略推定

＜比重＞　発泡フイルムを１０ｃｍ角の正方形に裁断して試験片を作製する。試験片の４辺の厚みをマイクロメーターで測定するとともに、その厚みの平均値と表面積とから体積を算出する。試験片の重量を測定し、この重量を前記体積で除して比重を算出する。なお、試験片は３枚作製し、その平均値より求めた。

＜発泡倍率＞　プラスチック樹脂の密度（０．９２）を比重で除して算出する。

＜発泡セル密度；（個／ｃｍ^3）＞　発泡フイルムをミクロトームで断面方向と平面方向に裁断し、拡大写真より夫々方向のセル数を測定し、断面方向における単位面積（１ｃｍ^2）当りのセル数と、平面方向における単位面積（１ｃｍ^2）当りのセル数を乗じて求める。

＜発泡セルサイズ；（μｍ）＞　電子顕微鏡写真の断面から平均的な平面方向と厚み方向を概略測定。

【００６３】

【表１】

	項目 / テスト	発泡剤（生成核剤）添加量（重量%）	タルク添加量（重量%）	N_2ガス注入量（ml）	厚み（μm）	比重	発泡倍率	発泡セル密度（個／cm^3）	発泡セルサイズ（μm）平面方向×断面方向
実施例1	テスト1	0.06（0.034）	—	29	330	0.73	1.26	5.3×10^7	110×20
	〃 2	0.18（0.101）	—	29	320	0.69	1.33	1.5×10^8	105×15
	〃 3	0.36（0.201）	—	29	350	0.60	1.53	2.8×10^8	95×10
比較例1	〃 4	—	—	29	—	0.90	1.02	5	1300×330
	〃 5	—	2.5	29	210	0.70	1.36	4.4×10^5	320×38
	〃 6	—	5.0	29	270	0.71	1.37	8.5×10^5	270×38
	〃 7	—	7.0	29	280	0.72	1.37	3.2×10^6	160×25

【００６４】

以上の結果より、以下の点が確認できる。
Ａ．発泡剤からの生成核剤（テスト１、２、３、図６、７、８）は、タルク核剤（テスト５、６、７、図１１、１２、１３）に比べ、はるかに少ない添加量で大きな発泡セル密度を得ることができる。例えば、テスト１の生成核剤の量（０．０３４重量％）は、テスト７のタルク添加量（７．０重量％）の約１／２００（７．０／０．０３４＝２０５）の量であるが、発泡セル密度は１０倍以上（５．３×10^{7}／３．２×10^{6}）である。
Ｂ．テスト１～３の結果より、発泡セル密度は、発泡剤（生成核剤）の添加量に略正比例しているので、生成核剤がプラスチック樹脂中に均一に分散していることが解る。
Ｃ．生成核剤（テスト３）の表面電子顕微鏡写真図９は平滑であるが、タルク核剤（テスト７）の表面電子顕微鏡写真図１４は破泡が見受けられる。
Ｄ．核剤のないN_2ガスのみでは（テスト４、図１０）発泡フイルムを得ることはできない。
Ｅ．以上のような結果から、本実施例においては、極めて少ない発泡剤の添加量で、均一かつ微細な発泡セルを形成することが出来、また、発泡セルが破泡することもない。

【００６５】

実施例１のテスト１、２、３の結果から、プラスチック樹脂に溶解させたガス量（炭酸ガス及び窒素ガス）と発泡に寄与したガス量とを計算し、その差から有効に使用されたガス量を求めた。結果を表２に示す。

【００６６】

【数１】

$$\text{溶解されたガス量；炭酸ガスの発生量} = \frac{\text{使用した発泡剤量}}{3\times\text{炭酸水素ナトリウムの分子量}+\text{クエン酸の分子量}}\times 3\text{モルの炭酸ガス量}$$

$$= \frac{\text{使用発泡剤量}}{3\times 84+210}\times 3\times 22.4\,\ell$$

窒素ガスの注入量＝２９ｍℓ／樹脂１００ｇ

発泡に寄与したガス量；
（樹脂１００ｇが発泡した体積）－（樹脂１００ｇの体積）

$$\left\{100\times\frac{1}{\text{比重}(0.92)}\times\text{発泡倍率}\right\}-\left(100\times\frac{1}{0.92}\right)$$

【００６７】

【表２】

テスト	樹脂に溶解させたガス量				発泡に寄与したガス量		差
ＮＯ.	発泡剤使用量	CO_2発生量	N_2注入量	合計	発泡倍率	寄与したガス量	
１	０．０６ｇ	８．９ｍｌ	２９ｍｌ	３７．９ｍｌ	１．２６	２８．４ｍｌ	９．５ｍｌ
２	０．１８ｇ	２６．６ｍｌ	２９ｍｌ	５５．６ｍｌ	１．３３	３５．８ｍｌ	１９．８ｍｌ
３	０．３６ｇ	５３．１ｍｌ	２９ｍｌ	８２．１ｍｌ	１．５３	５７．６ｍｌ	２４．５ｍｌ

【００６８】

発泡に寄与したガス量は溶解させたガス量の約７０％前後であり、約３０％前後のガスの大部分は、第１ステージで樹脂が溶ける前か樹脂圧が昇圧する前に生成された炭酸ガス

が投入口から逃げたものと考えられる。したがって発泡倍率を変える場合は、安定している窒素ガスでコントロールした方が良いと考えられる。

【００６９】

[実施例２]

ＭＦＲが０．８ｇ／１０ｍｉｎ、密度が０．９０ｇ／ｃｍ^3、融点が１６２℃のポリプロピレン樹脂ペレットを用い、実施例１と同様に発泡剤を０．３６重量％添加し、押出機の設定条件を下記の通り変更した他は、実施例１と全く同様に行なって発泡フイルムを作製した。

＜第１ステージの温度＞　１８０～２４０℃
＜第２ステージの温度＞　２２５℃
＜ヘッド部温度＞　２２０℃
＜ジョイント温度＞　２１０℃
＜ダイス温調部温度＞　２００～１９０℃

得られた発泡フイルムの発泡セル密度と発泡倍率を実施例１と同様にして求めた。結果を以下に示す。

発泡セル密度；　２．０×１０^{8}個／ｃｍ^3
発泡倍率；　１．５１倍

【００７０】

[実施例３]

ＭＦＲが２．２ｇ／１０ｍｉｎ、密度が１．０５ｇ／ｃｍ^3、ビカット軟化点が１０３℃のポリスチレン樹脂ペレットを用い、実施例１と同様に発泡剤を０．３６重量％添加し、押出機の設定条件を下記の通り変更した他は、実施例１と全く同様に行なって発泡フイルムを作製した。

＜第１ステージの温度＞　１６５～２００℃
＜第２ステージの温度＞　１８０℃
＜ヘッド部温度＞　１７０℃
＜ジョイント温度＞　１７０℃
＜ダイス温調部温度＞　１６０～１５０℃

得られた発泡フイルムの発泡セル密度と発泡倍率を実施例１と同様にして求めた。結果を以下に示す。

発泡セル密度；　２．５×１０^{8}個／ｃｍ^3
発泡倍率；　１．５２倍

【００７１】

[実施例４]

溶解温度が３００００ポアズ、硬度６４Ｄ、比重が１．１７のポリウレタン樹脂ペレットを用い、実施例１と同様に発泡剤を０．３６重量％添加し、押出機の設定条件を下記の通り変更した他は、実施例１と全く同様に行なって発泡フイルムを作製した。

＜第１ステージの温度＞　１４５～１８０℃
＜第２ステージの温度＞　１７０℃
＜ヘッド部温度＞　１７０℃
＜ジョイント温度＞　１６５℃
＜ダイス温調部温度＞　１６０～１５０℃

得られた発泡フイルムの発泡セル密度と発泡倍率を実施例１と同様にして求めた。結果を以下に示す。

発泡セル密度；　３．０×１０^{8}個／ｃｍ^3
発泡倍率；　１．６０倍

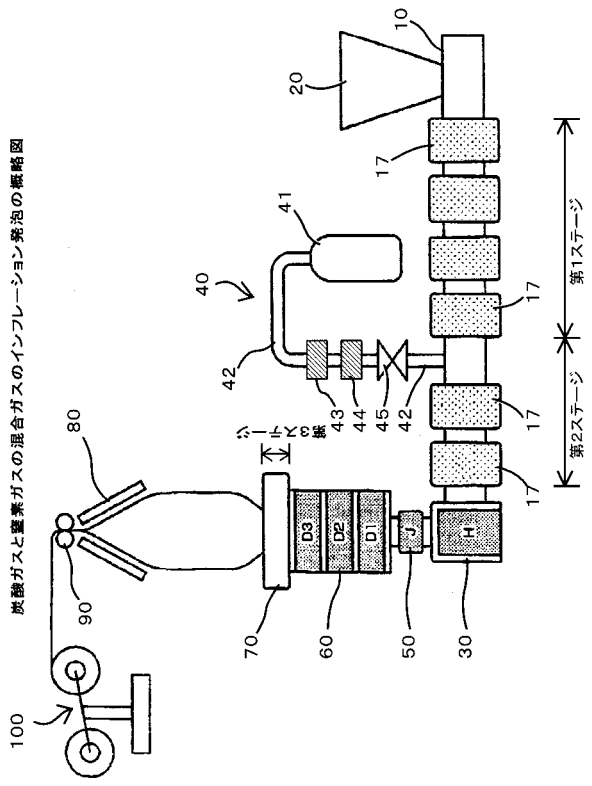
【符号の説明】

【００７２】

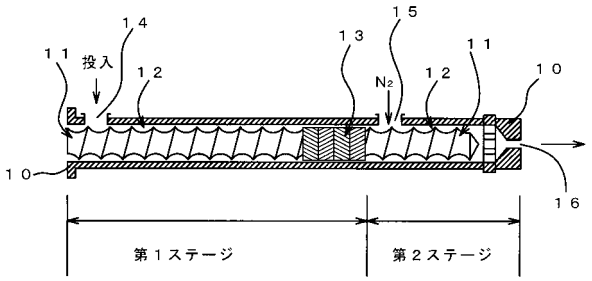
１０　シリンダー
１１　スクリュー

１２　加圧圧縮部
１３　ニーダー部
２０　ホッパー
３０　ヘッド
４０　窒素ガス圧入機構
５０　ジョイント
６０　ダイス温調部
７０　丸ダイス

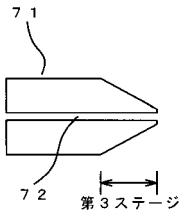
【図１】



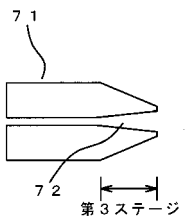
【図２】



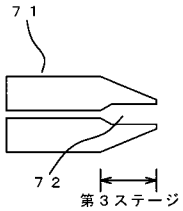
【図３】



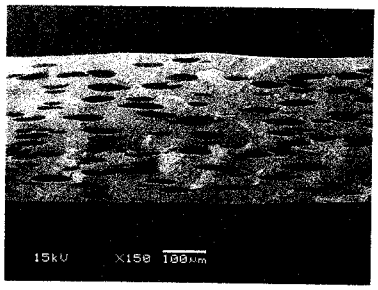
【図４】



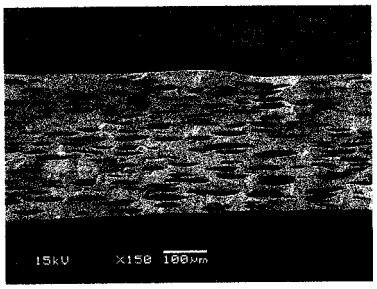
【図５】



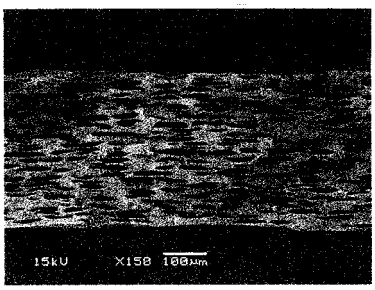
【図６】



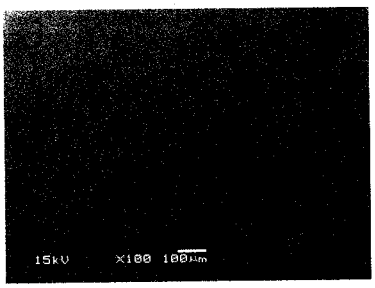
【図７】



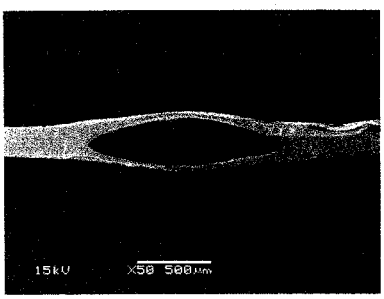
【図８】



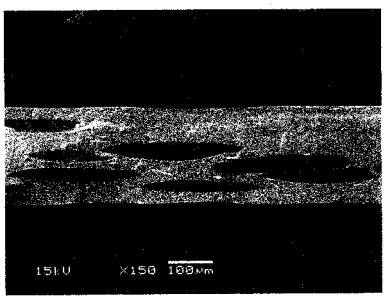
【図９】



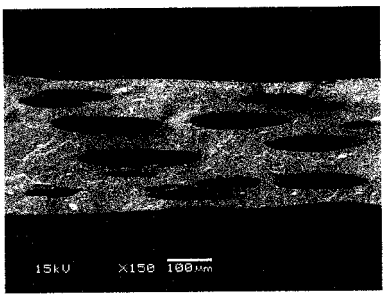
【図１０】



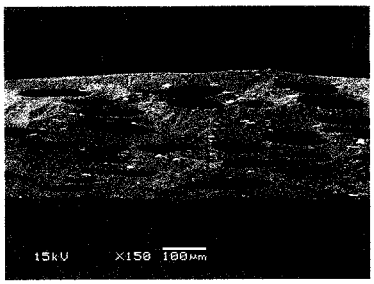
【図１１】



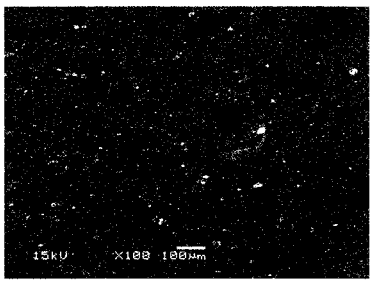
【図１２】



【図１３】



【図１４】



【手続補正書】
【提出日】平成23年3月4日(2011.3.4)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】
以上のように、炭酸ガス及び窒素ガスを超臨界流体にする必要があるので、シリンダー内は臨界温度及び臨界圧力以上としなければならない。したがって、炭酸ガスの臨界点を採用し、臨界温度３１．１℃以上の温度、臨界圧力７．３９ＭＰａ以上の圧力に設定する。また、反応生成物が溶融又は分解しない温度に設定するものである。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２５】
本発明のプラスチック樹脂発泡体の製造方法は、押出機のシリンダーにプラスチック樹脂と共に炭酸塩及び酸性化合物を投入して炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に維持した状態で溶融・混練するとともに、シリンダーの中間部において加圧窒素ガスを該溶融プラスチック樹脂に圧入し、その後、溶融プラスチック樹脂をダイスより押出すものである。プラスチック樹脂としては、特殊な樹脂である必要は無く、最も一般的に使われているポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂を用いることができるが、ＭＦＲが０．１～５．０であることが好ましく、０．１～３．０がより

好ましい。すなわち、ＭＦＲが小さい程、溶融樹脂の溶融張力が大きいので、安定した発泡セルを得るためにはＭＦＲが小さい方が好ましい。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】
押出機のシリンダーは、基端側から、第１ステージ、第２ステージとなっており、第１ステージは、炭酸塩と酸性化合物との中和反応により生成反応物及び炭酸ガスが生成され、生成反応物が均一に分散混練されるとともに、炭酸ガスが溶解混練されるものである。したがって、第１ステージにおいては、生成反応物が溶融又は分解しない温度以下に設定するとともに、また、炭酸ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に設定するものである。第２ステージは、第１ステージの生成反応物及び炭酸ガスの状態を維持しつつ、窒素ガスが圧入され、溶解混練されるものである。したがって、窒素ガスの臨界温度及び臨界圧力以上に設定するものであるが、臨界圧力は炭酸ガスより小さいので、炭酸ガスの臨界圧力を基準とし、また臨界温度は炭酸ガスより低いので、炭酸ガスの臨界温度を基準とすればよい。
【手続補正書】
【提出日】平成23年3月4日(2011.3.4)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００７１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００７１】
[実施例４]
溶融粘度が３００００ポアズ、硬度６４Ｄ、比重が１．１７のポリウレタン樹脂ペレットを用い、実施例１と同様に発泡剤を０．３６重量％添加し、押出機の設定条件を下記の通り変更した他は、実施例１と全く同様に行なって発泡フイルムを作製した。
＜第１ステージの温度＞　１４５～１８０℃
＜第２ステージの温度＞　１７０℃
＜ヘッド部温度＞　１７０℃
＜ジョイント温度＞　１６５℃
＜ダイス温調部温度＞　１６０～１５０℃
得られた発泡フイルムの発泡セル密度と発泡倍率を実施例１と同様にして求めた。結果を以下に示す。
発泡セル密度；　３．０×１０^{8}個／ｃｍ^{3}
発泡倍率；　１．６０倍

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F074 AA13 AA16 AA78 BA03 BA08 BA33 BC11 CA22 CC04X CC04Y
CC05Z DA02 DA03 DA12 DA23 DA33