

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4060206号
(P4060206)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	9/06	(2006.01)	CO8J	9/06	CES
HO1B	1/24	(2006.01)	HO1B	1/24	Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-37625 (P2003-37625)	(73) 特許権者	000119232
(22) 出願日	平成15年2月17日(2003.2.17)		株式会社イノアックコーポレーション
(65) 公開番号	特開2004-244559 (P2004-244559A)		愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番 4号
(43) 公開日	平成16年9月2日(2004.9.2)	(74) 代理人	100098752
審査請求日	平成17年10月21日(2005.10.21)		弁理士 吉田 吏規夫
		(72) 発明者	橋本 直樹
			愛知県安城市今池町3-1-36 株式会 社イノアックコーポレーション安城事業所 内
		審査官	内田 靖恵
		(56) 参考文献	特開平10-251428 (JP, A) 特開平10-251430 (JP, A) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン、架橋剤、発泡剤及び導電性カーボンを少なくとも含む発泡性組成物を、一次型の成形空間に充填し、加圧下加熱し、除圧して一次発泡させ前記一次型から一次発泡体を取り出す一次発泡工程と、前記一次発泡体を非密閉の二次型の成形空間に収容し、加熱して二次発泡させ前記二次型から導電性ポリオレフィン発泡体を取り出す二次発泡工程とよりなる、発泡倍率2.5倍以上の導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法において、前記二次型は、前記成形空間の高さが100mm以上であって前記一次型の成形空間の高さに対して3.1~3.8倍であることを特徴とする導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法。

【請求項2】

前記ポリオレフィンが、メルトフローレート6.0~13.0g/10minのポリオレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法。

【請求項3】

一次発泡倍率が4.0倍以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

この発明は、導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、導電性ポリオレフィン発泡体として、二段発泡されたものが利用されている。前記二段発泡は、ポリオレフィン、架橋剤、発泡剤及び導電性カーボンを少なくとも含む発泡性組成物を、一次型の成形空間に充填し、加圧下加熱して前記架橋剤及び発泡剤の一部を分解し、その後除圧して一次発泡させ一次型から一次発泡体を取り出す一次発泡工程と、前記一次発泡体を非密閉の二次型の成形空間に収容し、加熱して残りの架橋剤及び発泡体を分解させることにより二次発泡させ、前記二次型から導電性ポリオレフィン発泡体を取り出す二次発泡工程とで行われる（特許文献1参照。）。 10

【0003】

また、一次型の成形空間（高さ×長さ×幅）に対する二次型の成形空間の比を4.0倍×2.7倍×2.7倍にして約30倍のポリオレフィン発泡体を製造することが知られている（特許文献2参照。）。 10

【0004】

【特許文献1】

特開平2-20536号公報

【0005】

【特許文献2】

特開平5-345363号公報（段落0031、段落0032） 20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、二段発泡により製造された導電性ポリオレフィン発泡体（原反）は、所要厚みにスライスされて製品（電子部品の緩衝材等）にされる。その際、一つの導電性ポリオレフィン発泡体（原反）から得られる製品の取り数が多いほど製造効率がよく、製品を安価にすることができる。

【0007】

前記製品の取り数を多くするためには、二次型から取り出す導電性ポリオレフィン発泡体（原反）の厚みを大にすればよい。

しかし、従来の製造方法では、単に二次型の成形空間の高さ（導電性ポリウレタンフォームの高さにほぼ相当する。）を100mm以上（特には100mmを超える値）にして、導電性ポリオレフィン発泡体（原反）を製造しようとする、得られる導電性ポリオレフィン発泡体（原反）の表面に割れや疵が発生しやすくなり、良好な導電性ポリオレフィン発泡体（原反）を効率良く製造することができない問題がある。 30

【0008】

この発明は、前記の点に鑑みなされたもので、高厚みの導電性ポリオレフィン発泡体を、品質良く製造することができる導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、ポリオレフィン、架橋剤、発泡剤及び導電性カーボンを少なくとも含む発泡性組成物を、一次型の成形空間に充填し、加圧下加熱し、除圧して一次発泡させ前記一次型から一次発泡体を取り出す一次発泡工程と、前記一次発泡体を非密閉の二次型の成形空間に収容し、加熱して二次発泡させ前記二次型から導電性ポリオレフィン発泡体を取り出す二次発泡工程とよりなる、発泡倍率25倍以上の導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法において、前記二次型は、前記成形空間の高さが100mm以上であって前記一次型の成形空間の高さに対して3.1～3.8倍であることを特徴とする。 40

【0010】

請求項2の発明は、請求項1において、前記ポリオレフィンが、メルトフローレート6.0～13.0g/10minのポリオレフィンであることを特徴とする。

【0011】 50

請求項3の発明は、請求項1又は2において、一次発泡倍率が4.0倍以下であることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】

この発明で使用される発泡性組成物は、ポリオレフィン、架橋剤、発泡剤及び導電性カーボンを少なくとも含み、それらをニーダーあるいはロール等によって混練したものである。なお、前記発泡性組成物には、必要に応じて発泡助剤等の助剤が含まれる。

【0013】

この発明において使用されるポリオレフィンは、一つあるいは複数のものとされる。一つの場合、メルトフローレイトが6.0～13.0g/10minのポリオレフィンが好ましい。また複数の場合、メルトフローレイトの加重平均値が、6.0～13.0g/10minとなるようにポリオレフィンを組み合わせるのが好ましい。前記メルトフローレイトの加重平均値をM、ポリオレフィンの数をn、i番目のポリオレフィンの重量部をX_i、そのメルトフローレイトをM_iとすると、メルトフローレイトの加重平均値Mは、次の計算式で求められる。

10

【0014】

【数1】

$$M = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

20

【0015】

本発明において、使用可能なポリオレフィンとしては、通常市販されている高压法、中圧法又は低压法により製造されたポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンとメチル、エチル、プロピル若しくはブチルの各アクリル酸エステル（このエステルの含有量；45モル%以内）との共重合体、又はこれらのそれぞれ塩素含有率60重量%まで塩素化したもの等を挙げることができる。

30

【0016】

前記ポリオレフィンにおけるメルトフローレイト（複数のポリオレフィンを使用する場合にはメルトフローレイトの加重平均値）を6.0～13.0g/10minとすれば、前記ポリオレフィンの流動性が高くなるため、導電性カーボンの添加による樹脂の伸び低下を抑えることができる。その結果、導電性ポリオレフィン発泡体を製造する際に樹脂の伸びが良好となり、二次型の成形空間の高さ（深さ）を大にしても、得られる導電性ポリオレフィン発泡体の表面に割れや疵を生じにくくなり、また、内部にホール（空洞、穴）を生じにくくなる。さらに、混練時に樹脂に作用する剪断力が小さくなってカーボン連鎖の破壊が生じにくくなるため、カーボンの添加量を過剰に増加させなくてもポリオレフィン発泡体の導電性を高めることが可能になる。それに対して、前記メルトフローレイトが6.0g/10min未満では、前記二次型内での樹脂の伸びが不足して、導電性ポリオレフィン発泡体の表面に割れや疵を生じやすくなったり、内部にホールを生じやすくなったりする。また、前記混練時の剪断力によってカーボン連鎖の破壊を生じやすいため、導電性を高めるには多量のカーボンを添加する必要がある。それに対し、前記メルトフローレイトを13.0g/10minより大にすると、混練の際などに混練機（ニーダなど）へのベタツキが発生し、作業性に問題を生じるようになる。

40

【0017】

前記架橋剤としては、通常、ポリオレフィン発泡体の二段発泡に用いられている公知のものが使用される。例えば、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス-

50

ターシャリーブチルパーオキシヘキサシ、1,3-ビス-ターシャリーパーオキシ-イソプロピルベンゼンなどの有機過氧化物等を挙げることができる。前記架橋剤の配合量は、架橋度が小さすぎると発泡時に気泡の破裂が多発しやすく、また架橋度が大きすぎると発泡が困難になるため、通常は、ポリオレフィン100重量部に対し0.50~1.4重量部である。

【0018】

前記発泡剤としては、加熱により分解してガスを発生するものが用いられ、特に制限されるものではない。例えばアゾジカルボンアミド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼン-1,3-スルホニルヒドラジド、ジフェニルオキシド-4,4'-ジスルフォニルヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジド、パラトルエンスルフォニルヒドラジド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジニトロソ-N,N'-ジメチルフタルアミド、テレフタルアジド、p-t-ブチルベンズアジド、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム等の一種又は二種以上が用いられる。特にアゾジカルボンアミド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジドが好適である。添加量としては、通常、ポリオレフィン100重量部に対して、2~30重量部とされる。

10

【0019】

前記導電性カーボンとしては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックが好適である。前記導電性カーボンの添加量は、前記オレフィン100重量部に対して9.0~13重量部とされる。9.0重量部未満の場合には良好な導電性が得られず、13重量部を超えると、製品のコストアップになると共に、前記導電性ポリオレフィン発泡体の製造時における樹脂の伸びが低下し、良好な発泡体を得にくくなる。

20

【0020】

発泡助剤としては、酸化亜鉛、酸化鉛等の金属酸化物、低級又は高級脂肪酸あるいはそれらの金属塩等を挙げることができる。また、その他の助剤としては、重炭酸カルシウム等からなる造核剤を挙げることができる。

【0021】

この発明における導電性ポリオレフィン発泡体の製造方法は、前記発泡性組成物を用いる一次発泡工程と、それに続く二次発泡工程との二段発泡によって行われる。製造される導電性ポリオレフィン発泡体は、発泡倍率が25倍以上とされ、さらには100mm以上の厚み、好ましくは100mmを超える厚みとされる。発泡倍率を25倍以上とすることにより、製品を軽量かつ安価にすることができる。

30

【0022】

前記一次発泡工程では、前記発泡性組成物を一次型の成形空間に充填し、加圧下加熱し、それによって前記架橋剤及び発泡剤の一部を分解し、その後除圧し、一次発泡させて一次型から一次発泡体(中間発泡体)を取り出す。

【0023】

前記一次型の成形空間は適宜形状とされるが、高さ(深さ)については、目的とする導電性ポリオレフィン発泡体のサイズに応じて決定される二次型との関係において、次のように設定される。すなわち、前記一次型の成形空間の高さ(深さ)に対して二次型の成形空間の高さ(深さ)が3.1倍~3.8倍となるようにされる。

40

【0024】

前記一次発泡工程における一次型内の圧力は、通常 $4.9 \times 10^6 \sim 1.47 \times 10^7$ Pa ($50 \sim 150$ kg/cm²)、加熱温度は、通常130~150、加熱時間は通常25~50分の範囲で決定される。前記一次型から取り出された一次発泡体は、前記一次型内の形状とは略相似形に膨張している。前記一次発泡体の一次発泡倍率は、4.0倍以下が好ましい。4.0倍を超えて一次発泡させると、前記発泡剤の分解熱による内部蓄熱が多くなり、その後の二次発泡工程における加熱により発泡剤の分解が非常に速くなって、二次型内で樹脂の伸びが追従できず、得られる導電性ポリオレフィン発泡体の内部にホー

50

ルが多発するようになる。

【0025】

前記二次発泡工程では、前記一次発泡体（中間発泡体）を二次型の成形空間に配置し、常圧下加熱して二次発泡させ、前記二次型から導電性ポリオレフィン発泡体を取り出す。

【0026】

前記二次型は、公知の二段発泡に用いられる二次型と同様の非密閉の構造からなる。前記二次型の成形空間は、前記一次発泡体よりも大の寸法からなり、目的とする導電性ポリオレフィン発泡体の寸法とほぼ等しいものとされる。さらに、目的とする導電性ポリオレフィン発泡体の高さが100mm以上、好ましくは100mmを超えるものとされるのに合わせて、前記二次型は、成形空間の高さが、100mm以上、好ましくは100mmを超

10

【0027】

前記二次型の成形空間の高さを、前記一次型の成形空間の高さに対して3.1倍未満にすると、得られる導電性ポリオレフィン発泡体の最終発泡倍率が一定の場合、二次発泡時に樹脂を厚み（二次型の成形空間の高さ）方向へ伸ばすのに替えて、幅及び長さ方向へ、より大きく伸ばすことになるため、前記二次型の内面と樹脂との間で摩擦が長い時間続くことになり、得られる導電性ポリオレフィン発泡体の表面に前記摩擦に起因する割れや疵が発生しやすくなる。また、二次発泡時に樹脂を幅及び長さ方向へ大きく伸ばすことになるため、樹脂が前記二次型の幅及び長さ方向の起立面と衝突するのが遅れ、樹脂の伸びが前記起立面に沿って厚み方向へ向けられるのが遅れることになり、導電性ポリオレフィン発泡体の厚みを大にし難くなる。

20

【0028】

それに対して3.8倍より大にすると、前記二次発泡時に、樹脂の伸びが厚み（二次型の成形空間の高さ）方向に追従できず、樹脂が途中でちぎれて導電ポリオレフィンフォーム内にホールが発生するようになる。

【0029】

【実施例】

ポリオレフィンとしてA～Eの5種類の低密度度ポリオレフィン（LDPE-A～E）を用いて表1及び2の配合にした混合物をニーダーにて混練し、その後ロールにて混練し、比較例1～2、実施例1～7及び参考例1～3の発泡性組成物を得た。LDPE-Aは品番；#186、東ソー株式会社製、MFR：3.0、LDPE-Bは品番；#221、東ソー株式会社製、MFR：6.0、LDPE-Cは品番；#207、東ソー株式会社製、MFR：8.0、LDPE-Dは品番；#349、東ソー株式会社製、MFR：13.0、LDPE-Eは品番；#350、東ソー株式会社製、MFR：16.0である。なお、前記低密度ポリオレフィン（LDPE）A～Eにおけるメルトフローレート（MFR）は、JIS K 6992-1に従う測定値である。

30

【0030】

【表1】

	比較例 (重量部)		実施例 (重量部)						
	1	2	1	2	3	4	5	6	7
LDPE -A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LDPE -B	100	100	-	-	-	-	-	100	-
LDPE -C	-	-	100	100	100	100	100	-	-
LDPE -D	-	-	-	-	-	-	-	-	100
LDPE -E	-	-	-	-	-	-	-	-	-
導電性カー ボン	10.5	←	10.5	←	←	←	←	←	←
発泡剤	15.5	←	15.5	←	←	←	←	←	←
発泡助剤	0.44	←	0.44	←	←	←	←	←	←
架橋剤	0.53 ~ 0.68	←	0.53 ~ 0.68	←	←	←	←	←	←
造核剤	11.1	←	11.1	←	←	←	←	←	←
MFR (g/10min)	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0	13.0
一次発泡 倍率	1.9倍	1.9倍	1.9倍	1.9倍	1.9倍	1.1倍	3.8倍	1.9倍	1.9倍

10

20

30

【 0 0 3 1 】

【 表 2 】

	参考例 (重量部)		
	1	2	3
LDPE -A	—	100	—
LDPE -B	—	—	—
LDPE -C	100	—	—
LDPE -D	—	—	—
LDPE -E	—	—	100
導電性カー ボン	10.5	12.2	10.5
発泡剤	15.5	←	←
発泡助剤	0.44	←	←
架橋剤	0.53 ～ 0.68	1.1 ～ 1.3	0.53 ～ 0.68
造核剤	11.1	←	←
MFR (g/10min)	8.0	3.0	16.0
一次発泡 倍率	4.5倍	1.9倍	1.9倍

10

20

30

【0032】

表1及び表2中、導電性カーボンは品番：ケッチェンブラックEC、ケッチェン・ブラックインターナショナル株式会社製、発泡剤はアゾジカルボンアミド、品番：AC#3、永和化成工業株式会社製、発泡助剤は尿素系発泡助剤、品番；セルフォーマーSB、共栄ケミカル株式会社製、架橋剤はジクミルパーオキサイド、品番：パーミクルD、化薬アクゾ株式会社製、造核剤は重炭酸カルシウム、丸尾カルシウム株式会社製である。

40

【0033】

前記比較例、実施例及び参考例における混練は、まず、1Lニーダーを用いて100の温度で15分間行い、その後10インチミキシングロールにて100の温度で5分間行った。

【0034】

前記混練後の発泡組成物を、一次型に充填して加圧下一次加熱し、除圧して一次発泡させて一次型から一次発泡体を得る一次発泡工程を行い、得られた一次発泡体を二次型に収容し、常圧下二次加熱による二次発泡を行って、二次型から導電性ポリオレフィン発泡体を取り出した。

50

【0035】

一次型の成形空間は、比較例1：高さ29mm、容積9182734mm²、比較例2：高さ40mm、容積9586320mm²、実施例1：高さ31mm、容積9462750mm²、実施例2：高さ33mm、容積9726750mm²、実施例3：高さ38mm、容積9441442mm²、実施例4～7：高さ33mm、容積9726750mm²、参考例1～3：高さ33mm、容積9726750mm²である。二次型の成形空間は、各比較例、各実施例及び各参考例のいずれも高さ119mm、容積27489×10⁴mm²である。

【0036】

前記一次発泡工程は、7.84×10⁶Pa(80kg/cm²)の加圧下、140で45分間加熱することにより行った。また、前記二次発泡工程は、常圧下、160で160分間加熱することにより行った。

【0037】

各比較例、各実施例及び各参考例における一次発泡倍率を、[一次発泡体の体積/一次型の成形空間容積]により計算した。また、各比較例、各実施例及び各参考例の導電性ポリオレフィン発泡体に対して、抵抗値の測定、見掛け密度の測定、発泡倍率の測定、成形性の判定を行った。抵抗値の測定は、前記各比較例、各実施例及び各参考例の導電性ポリオレフィン発泡体の中央から、100mm×100mm×5mmの試験片を切り出し、各試験片について端子間距離を10mmとして絶縁抵抗計(横河電機株式会社製、TYPE3213、500V/100M)で抵抗値を測定することにより行った。見掛け密度は、JIS K 6767に従い測定し、発泡倍率は、見掛け密度の逆数とした。成形性は、前記各比較例、各実施例及び各参考例の導電性ポリオレフィン発泡体を中央位置で切断し、その切断面についてホール(穴)があるか否か、及び表面の疵の有無等を目視で判断した。それらの結果は表3～5に示す通りである。

【0038】

【表3】

	一次型に対する二次型の高さ(深さ)の違いについて				
	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
一次型に対する二次型の成形空間の比(高さ×幅×長さ)	4.0×2.7× 2.7倍	3.8×2.7× 2.8倍	3.6×2.8× 2.8倍	3.1×3.0× 3.1倍	3.0×3.1× 3.1倍
一次発泡倍率	1.9倍	1.9倍	1.9倍	1.9倍	1.9倍
抵抗値(Ω)	7×10 ⁵	7×10 ⁵	5×10 ⁵	5×10 ⁵	5×10 ⁵
見掛け密度(g/cm ³)	0.032	0.035	0.033	0.032	0.031
発泡倍率	30倍	30倍	30倍	30倍	30倍
成形性	× (ホール多発)	○ (良好)	○ (良好)	○ (良好)	× (表面疵有り)

【0039】

【表4】

	一次発泡倍率の違いについて		
	実施例 4	実施例 5	参考例 1
一次型に対する二次型の成形空間の比 (高さ×幅×長さ)	3.6×2.8×2.8 倍		3.6×2.8×2.8 倍
一次発泡倍率	1.1 倍	3.8 倍	4.5 倍
抵抗値 (Ω)	7×10^5	1×10^6	1×10^6
見掛け密度 (g/cm ³)	0.033	0.031	0.035
発泡倍率	30 倍	30 倍	30 倍
成形性	○ (良好)	○ (良好)	△ (ホール発生)

10

【 0 0 4 0 】

20

【 表 5 】

	MFRについて			
	参考例 2 (MFR 3.0)	実施例 6 (MFR 6.0)	実施例 7 (MFR 13.0)	参考例 3 (MFR 16.0)
一次型に対する二次型の成形空間の比 (高さ×幅×長さ)	3.6×2.8×2.8 倍			
一次発泡倍率	1.9 倍	1.9 倍	1.9 倍	作業困難
抵抗値 (Ω)	5×10^6	5×10^5	3×10^5	
見掛け密度 (g/cm ³)	0.035	0.035	0.035	
発泡倍率	30 倍	30 倍	30 倍	
成形性	△ (ホール発生)	○ (良好)	○ (良好)	

30

40

【 0 0 4 1 】

表 3 ~ 表 5 に示すように、実施例 1 ~ 7 の導電性ポリオレフィン発泡体は、抵抗値が 3×10^5 ~ 1×10^6 であり、良好な導電性を発揮した。しかも、表 3 に示すように、ホールのない成形性の良好なものであった。それに対し、一次型の成形空間の高さに対して二次型の成形空間の高さが本発明の範囲外である比較例 1 ~ 2 の導電性ポリオレフィン発泡体は、内部にホールが多発していたり、表面に疵があったりして、成形性が不良であった。

【 0 0 4 2 】

50

また、一次発泡倍率の違いによる成形性をみると、表4に示すように、一次発泡倍率が1.1倍の実施例4及び一次発泡倍率が3.8倍の実施例5については成形性が良好であったが、一次発泡倍率が4.5倍の参考例1については、導電性ポリオレフィン発泡体内にホールがわずかに発生していた。このことから、成形性については、一次発泡倍率が4.0倍以下であるのが、より好ましい。

【0043】

メルトフローレイト(MFR)の違いによる成形性をみると、表5に示すように、メルトフローレイトが6.0の実施例6及び13.0の実施例7については成形性が良好であったが、メルトフローレイトが3.0の参考例2については、導電性ポリオレフィン発泡体内にホールがわずかに発生していた。また、メルトフローレイトが16.0の参考例3については、混練の際に機械へのべたつきが著しく、作業が困難であった。このことから、成形性については、ポリオレフィンのメルトフローレイトが6.0~13.0であるのが、より好ましい。

【0044】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、発泡倍率が2.5倍以上で、しかも厚みが100mm以上の導電性ポリオレフィン発泡体を成形性よく製造することができ、その後に所要の厚みにスライスする場合に効率がよく、安価な製品を得ることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08J 9/04-9/14

H01B 1/24