(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월07일
(11) 등록번호 10-2792757
(24) 등록일자 2025년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/224 (2006.01) *C08J 9/36* (2006.01)
C08K 5/3435 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/224 (2013.01)
C08J 9/365 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7030036
(22) 출원일자(국제) 2021년12월21일
심사청구일자 2024년05월07일
(85) 번역문제출일자 2023년09월04일
(65) 공개번호 10-2023-0156906
(43) 공개일자 2023년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/047426
(87) 국제공개번호 WO 2022/190565
국제공개일자 2022년09월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-040849 2021년03월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2018162370 A*
KR1020150068295 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 제이에스피
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 3쵸메 4방 2고
(72) 발명자
노하라 도쿠노부
일본 미에켕 욧카이치시 오아자로쿠로미 653-2 가부시키가이샤 제이에스피 욧카이치겡큐쇼 나이
오데 야스타카
일본 도치기켕 가누마시 사츠키쵸 5 가부시키가이샤 제이에스피 가누마다이니고죠 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

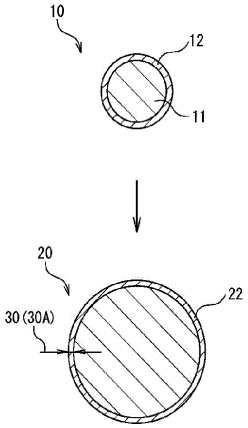
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 최정예

(54) 발명의 명칭 **폴리프로필렌계 수지 발포 입자 및 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법**

(57) 요 약

난연성이 우수함과 함께 발포 입자끼리의 융착성도 우수한 발포 입자 성형체를 제공할 수 있는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자, 및 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C08K 5/3435 (2013.01)
C08J 2323/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자로서,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하는 발포 입자 본체와, 발포 입자 본체를 피복하는 열가소성 폴리머층을 갖고,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 표면에 상기 열가소성 폴리머층을 갖고,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고,

상기 열가소성 폴리머층을 구성하는 기재 수지가 폴리올레핀계 수지이고,

상기 폴리올레핀계 수지의 융점 또는 연화점이 상기 폴리프로필렌계 수지의 융점보다 낮고,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 상기 열가소성 폴리머층의 비율이 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하이고,

상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지의 융점이 100 ℃ 이상 150 ℃ 이하인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지의 융점과 상기 폴리올레핀계 수지의 융점의 차이가 3 ℃ 이상 30 ℃ 이하인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.2 중량% 이하 (다만, 0 을 포함한다) 인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.06 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고,

상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.05 중량% 이하 (다만, 0 을 포함한다) 인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자가 카본 블랙을 함유하고,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 카본 블랙의 배합 비율이 0.5 중량% 이상 5 중량% 이하이고,

상기 열가소성 폴리머층 중의 카본 블랙의 배합 비율이 0.5 중량% 이상 5.0 중량% 이하인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.01 중량% 이상인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 부피 밀도가 10 kg/m³ 이상 500 kg/m³ 이하인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

청구항 9

폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 심층에, 열가소성 폴리머층을 피복하는 피복 공정, 및

상기 피복 공정에 의해 얻어진 상기 심층과 상기 열가소성 폴리머층을 갖는 수지 입자를 발포시켜 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 얻는 발포 공정을 포함하고,

상기 열가소성 폴리머층을 구성하는 기재 수지가 폴리올레핀계 수지이고,

상기 폴리올레핀계 수지의 융점 또는 연화점이 상기 폴리프로필렌계 수지의 융점보다 낮고,

상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 상기 열가소성 폴리머층의 비율이 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하이고, 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.06 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고,

상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.05 중량% 이하 (다만, 0 을 포함한다) 인, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자, 및 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 형내 (型內) 성형하여 이루어지는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 성형체는, 곤포 (梱包) 재나 자동차 부재, 건축 재료 등의 다양한 용도에 사용되고 있다. 이와 같은 발포 입자 성형체를 구성하는 발포 입자는, 예를 들어 다음과 같이 하여 제조된다.

[0003] 먼저, 용기 내의 무기 분산제를 함유하는 수성 매체 중에, 폴리프로필렌계 수지 입자를 분산시킨다. 이어서, 용기 내에서 상기 폴리프로필렌계 수지 입자에 발포제를 함침시킨다. 이어서, 발포제를 함유하는 당해 수지 입자 (발포성 수지 입자) 를 수성 매체와 함께 용기로부터 방출하여 발포시킨다. 이와 같이 하여

폴리프로필렌계 수지 발포 입자가 제조된다.

[0004] 상기 서술한 바와 같이 제조되는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 이것을 사용하여 제조되는 발포 입자 성형체의 난연성을 높이기 위해서, 힌더드 아민계 난연제를 함유하는 경우가 있다 (예를 들어, 특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-263033호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 원하는 난연성을 발휘시키기 위해서, 상기 서술하는 바와 같이 힌더드 아민계 난연제를 폴리프로필렌계 수지 발포 입자에 첨가한 경우, 이하의 점에 관해서 향상의 여지가 있었다.

[0007] 즉, 힌더드 아민계 난연제를 함유하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 사용하여 형내 성형을 실시한 경우, 발포 입자끼리의 융착성이 저하되는 경향이 있었다. 그래서, 발포 입자의 발포 배율이나, 형내 성형 조건 등에 따라서는 원하는 난연성을 가짐과 함께 발포 입자끼리의 융착성이 우수한 발포 입자 성형체를 얻는 것이 어려워지는 경우가 있었다.

[0008] 본 발명은, 이러한 배경을 감안하여 이루어진 것으로, 난연성이 우수함과 함께, 발포 입자끼리의 융착성도 우수한 발포 입자 성형체를 제공할 수 있는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자, 및 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자로서, 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 표면에 열가소성 폴리머층을 갖고, 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법은, 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 심층에, 열가소성 폴리머층을 피복하는 피복 공정, 및 상기 피복 공정에 의해 얻어진 상기 심층과 상기 열가소성 폴리머층을 갖는 수지 입자를 발포시켜 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 얻는 발포 공정을 포함하고, 상기 수지 입자에 있어서, 상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 또한 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 소정 범위의 NOR 형 힌더드 아민을 함유함과 함께, 당해 발포 입자의 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 전체에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적다. 이러한 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 양호한 난연성을 유지하면서 발포 입자끼리의 융착성도 우수한 발포 입자 성형체를 제공할 수 있다.

[0012] 또한 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법에 따르면, 양호한 난연성을 유지하면서 형내 성형시의 발포 입자끼리의 융착성도 우수한 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 양호하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1 은, 본 발명의 제조 방법의 일 실시형태에 관해서, 제조 방법의 일부를 설명하는 설명도이다.

도 2 는, 본 발명의 일 실시형태인 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 단면도이다.

도 3 은, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 다른 제조 방법의 일부를 설명하는 설명도이다.

도 4 는, 실시예에 있어서의 발포 입자의 전체 융해 열량 및 고온 피크 열량을 얻기 위한, JIS K7122 : 1987년에 기재된 플라스틱의 전이 열 측정 방법에 따라 얻은 DSC 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 및 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법에 대해서 차례로 설명한다. 또, 이하에 있어서 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법을, 간단히 본 발명의 제조 방법이라고 하는 경우가 있다. 본 발명의 설명에는, 적절히 도 1 ~ 도 3 을 사용한다.

[0015] 도 1 은, 본 발명의 제조 방법의 일 실시형태에 관해서, 제조 방법의 일부를 설명하는 설명도이다. 도 1 의 상단에는, 본 발명의 제조 방법의 일 실시형태에 있어서 사용되는 수지 입자 (10) 의 단면을 나타내고, 도 1 의 하단에는, 본 발명의 제조 방법의 일 실시형태에 있어서 제조된 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 의 단면을 나타내고 있다. 도 2 에는, 본 발명의 일 실시형태인 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 의 단면도이다. 도 3 은, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 의 다른 제조 방법의 일부를 설명하는 설명도이다.

[0016] 또, 본 발명에 관한 난연성은, FMVSS302 연소 시험에 의거하여 평가되는 성능을 가리킨다.

[0017] [폴리프로필렌계 수지 발포 입자]

[0018] 도 1 의 하단에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 는, 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는다. 또, 이하에서는, 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 를 간단히 발포 입자 (20) 라고 하는 경우가 있다.

[0019] 발포 입자 (20) 는, NOR 형 힌더드 아민을 함유하고 있다. 발포 입자 (20) 에 함유되는 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이다. 이와 같이 충분한 양의 NOR 형 힌더드 아민이 배합됨으로써, 발포 입자 (20) 는, 양호한 난연성을 발휘할 수 있다. 그리고, 발포 입자 (20) 를 사용하여 성형된 발포 입자 성형체는 양호한 난연성을 발휘할 수 있다.

[0020] 또한 발포 입자 (20) 는, 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적어지도록 구성되어 있다. 여기서 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 적다는 것은, 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서 NOR 형 힌더드 아민이 0 중량% 인 경우를 포함한다. 이러한 구성을 구비함으로써, 본 발명은, 양호한 난연성을 유지하면서, 융착성이 우수한 발포 입자 성형체를 형내 성형할 수 있는 발포 입자 (20) 를 제공할 수 있다.

[0021] 상기 서술하는 바와 같이, 종래, NOR 형 힌더드 아민을 난연제로서 함유하는 난연성 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (이하, 간단히 난연성 발포 입자라고도 한다) 가 알려져 있었다. 이러한 난연성 발포 입자는, 일반적으로 폴리프로필렌계 수지 등의 기재 수지와 NOR 형 힌더드 아민을 용융 혼련하여 용융 혼련물을 조제하고, 이것을 사용하여 수지 입자를 조립 (造粒) 하고, 이 수지 입자를 발포시킴으로써 제조된다. 이와 같이 제조된 종래의 난연성 발포 입자는, 발포 입자 전체에 있어서 NOR 형 힌더드 아민이 분산되어 있다. 요컨대, 종래의 난연성 발포 입자에 있어서는, 발포 입자의 표층에 배합되는 NOR 형 힌더드 아민과, 당해 표층보다 발포 입자의 중심측에 배합되는 NOR 형 힌더드 아민이, 동일 정도의 배합 비율로 되어 있었다.

[0022] 이러한 NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 종래의 난연성 발포 입자는, NOR 형 힌더드 아민을 함유하지 않은 발포 입자에 비해서, 발포 입자끼리의 융착성이 저하되는 경향이 있었다. 또한 이러한 경향은, 발포 입자를 구성하는 기재 수지가, 융점이 높은 폴리프로필렌계 수지인 경우, 또한 발포 입자의 부피 밀도가 낮은 경우 등에 현저한 것을 알 수 있었다. 이런 이유들은 명확하지 않지만, NOR 형 힌더드 아민이 발포 입자의 표층에 비교적 많이 존재함으로써, 형내 성형 시의 발포 입자끼리의 융착이 저해되어 있는 것으로 추측되었다. 그래서, 발포 입자의 표층의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 제어한다는 착상에 이르렀다. 그리고, 발포 입자의 표층에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을, 발포 입자 전체에 함유되는 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적게 함으로써, 양호한 난연성을 나타냄과 함께 융착성도 우수한 발포 입자 성형체를 제공하는 것을 가능하게 하였다.

[0023] 이하에 본 발명의 발포 입자 (20) 에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 발포 입자 (20) 는, 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는다. 또, 본 명세서에서는, 발포 입자 (20) 에 관해서, 후술하는 열가소성 폴리머층 (22) 을 제외한 부분을 발포 입자 본체라고 하는 경우가 있다.

[0025] 발포 입자 본체는, 폴리프로필렌계 수지를 주성분으로 하는 기재 수지에 의해 구성된다. 본 명세서에 있어서 기재 수지의 주성분이란, 기재 수지 중의 중량 비율이 50 중량% 이상인 성분을 말한다.

[0026] (발포 입자 본체)

[0027] 발포 입자 본체를 구성하는 기재 수지 :

[0028] 발포 입자 본체를 구성하는 기재 수지인 폴리프로필렌계 수지로는, 프로필렌 단독 중합체 또는 프로필렌에서 유래하는 구조 단위를, 50 중량% 를 초과하여 함유하는 폴리프로필렌계 공중합체가 예시된다.

[0029] 상기 폴리프로필렌 단독 중합체로는, 예를 들어 이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌 및 어택틱 폴리프로필렌 등의 폴리프로필렌 단독 중합체가 예시된다.

[0030] 또한 상기 폴리프로필렌계 공중합체로는, 예를 들어, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌-부텐 공중합체, 프로필렌-에틸렌-부텐 공중합체 등의 프로필렌과 에틸렌 또는 탄소수 4 이상의 α 올레핀의 공중합체나, 프로필렌-아크릴산 공중합체, 프로필렌-무수 말레산 공중합체 등을 예시할 수 있다. 또, 이들 공중합체는, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 중 어느 것이어도 된다. 또한 상기 서술하는 중합체는 가교된 것이어도 되지만, 가교되지 않는 것인 것이 바람직하다.

[0031] 기재 수지에는, 폴리프로필렌계 수지 외에, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 다른 수지나 엘라스토머 등의 그 밖의 중합체가 함유되어 있어도 된다.

[0032] 그 밖의 중합체로는, 폴리에틸렌계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 및 폴리에스테르계 수지 등의 폴리프로필렌계 수지 이외의 열가소성 수지, 그리고 올레핀계 열가소성 엘라스토머, 및 스티렌계 열가소성 엘라스토머 등의 엘라스토머 등에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 혼합 재료가 예시된다.

[0033] 기재 수지 중에 있어서의 폴리프로필렌계 수지의 비율은 50 중량% 이상이며, 70 중량% 이상인 것이 바람직하고, 80 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 중량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0034] 강성 등의 기계적 물성이 더 우수한 발포 입자 성형체를 얻는다는 관점에서는, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점은, 140 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 145 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 148 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 150 ℃ 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 폴리프로필렌계 수지의 융점의 상한은, 대체로 160 ℃ 인 것이 바람직하고, 158 ℃ 인 것이 보다 바람직하고, 155 ℃ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0035] 폴리프로필렌계 수지의 융점은, JIS K7121 : 1987 에 의거하여 구할 수 있다. 이 때, 시험편의 상태 조절로는, 「(2) 일정한 열 처리를 실시한 후, 융해 온도를 측정하는 경우」가 채용된다.

[0036] 보다 구체적으로는, 폴리프로필렌계 수지 혹은 발포 입자를 시험편으로 하고, JIS K7121 : 1987 에 기재되어 있는 열 유속 시차 주사 열량 측정법에 의거하여, 10 ℃/분의 승온 속도로 23 ℃ 에서부터 200 ℃ 까지 승온시킨 후에, 10 ℃/분의 냉각 속도로 23 ℃ 까지 강온시키고, 재차 10 ℃/분의 승온 속도로 23 ℃ 에서부터 200 ℃ 까지 승온시켰을 때에 얻어지는 DSC 곡선에 의해 정해지는 융해 피크의 정점 온도를 폴리프로필렌계 수지의 융점으로 한다. 또, DSC 곡선에 있어서 융해 피크가 2 개 이상 나타나는 경우에는, 가장 면적이 큰 융해 피크의 정점의 온도를 융점으로 한다. 이 때, 각 융해 피크의 정점 온도의 사이에 위치하는 DSC 곡선의 계곡의 온도를 경계로 하여 각 융해 피크를 구별하고 각 융해 피크의 면적 (융해 열량) 을 비교함으로써, 가장 큰 면적을 갖는 융해 피크를 판단할 수 있다. DSC 곡선의 계곡의 온도는, DSC 의 미분 곡선 (DDSC) 을 참조하여, 미분 곡선의 세로축의 값이 0 이 되는 온도로부터 판단할 수 있다.

[0037] 또한, 측정 장치로는, 열 유속 시차 주사 열량 측정 장치 (에스아이아이 · 나노테크놀로지 (주) 제조, 형번 : DSC7020) 등을 들 수 있다.

[0038] NOR 형 힌더드 아민 :

[0039] 발포 입자 (20) 는, NOR 형 힌더드 아민을 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하인 범위의 배합 비율로 함유한다. 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 지나치게 적은 경우, 이것을 사용하여 제조

되는 발포 입자 성형체의 난연성을 높이는 것이 곤란해진다. 한편, 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 지나치게 많은 경우, 발포 입자 (20) 에 있어서의 기포 직경이 불균일해지기 쉬워, 얻어지는 발포 입자 성형체의 난연성이나 표면성 등이 저하될 우려가 있다.

[0040] 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조되는 발포 입자 성형체에 흑색의 외관을 부여하기 위해서, 발포 입자 (20) 에 카본 블랙이 첨가되어도 된다. 다만, 일반적으로 카본 블랙을 함유하는 발포 입자는, 연소되기 쉬워지는 경향이 있다. 그래서, 흑색을 띨 수 있을 정도로 카본 블랙을 함유하고 있어도, 얻어지는 발포 입자 성형체를 연소하기 어렵게 한다는 관점에서, 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 0.05 중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.06 중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 발포 입자 (20) 의 형내 성형성을 높인다는 관점에서, 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 0.4 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 발포 입자 (20) 에 함유된 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위한 각 재료에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율 등으로부터 산출할 수 있다. 예를 들어, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위해서 조제된 수지 입자 (10) 에 착안하면 된다. 도 1 의 상단에 나타내는 바와 같이 수지 입자 (10) 는, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위한 재료로서, 심층 (11) 및 심층 (11) 의 표면을 피복하는 열가소성 폴리머층 (12) 을 구비한다. 이러한 수지 입자 (10) 에 발포제를 함침시켜 발포시킴으로써 발포 입자 (20) 를 얻을 수 있다.

[0042] 심층 (11) 과 열가소성 폴리머층 (12) 의 중량비, 심층 (11) 에 대한 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율, 및 열가소성 폴리머층 (12) 에 대한 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율의 관계로부터, 이것을 사용하여 제조된 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 산출할 수 있다.

[0043] 또 다른 방법으로서 발포 입자 (20) 에 함유된 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을, 당해 발포 입자 (20) 로부터 직접 측정해도 된다. 예를 들어 발포 입자 (20) 를, 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 등에 제공함으로써, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 구할 수 있다.

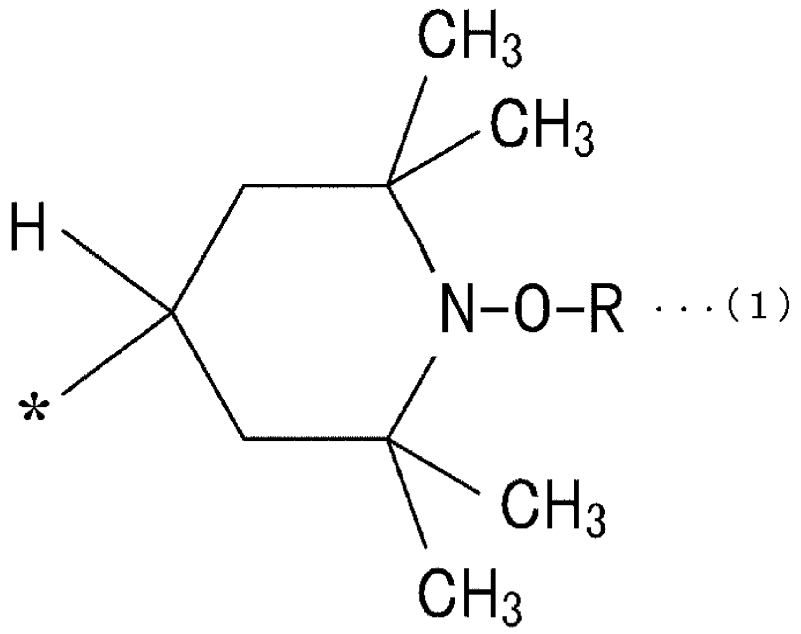
[0044] 또, 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 에 의해, NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 구하는 경우, 예를 들어 이하의 방법을 채용할 수 있다.

[0045] 먼저, 냉동 분쇄된 발포 입자에 대하여, 용매로서 클로로포름을 사용하며 속슬렛 추출을 실시하여, 클로로포름 불용부인 중합체 성분 등을 제거한다. 이어서, 속슬렛 추출에 의해 얻어진 클로로포름 가용부를 아세톤과 혼합하여, 아세톤 불용부를 제거한다. 아세톤 가용부로부터 용매를 제거하여 얻어진 고체를 측정 시료로서 사용하고, 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 에 의한 측정을 실시한다. 이 측정 결과와, 농도가 이미 알려진 표준품 (내부 표준 시료) 의 측정 결과의 관계로부터 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 구할 수 있다.

[0046] 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 에 의한 측정을 실시하기 위한 장치로는, 예를 들어 니혼 전자 주식회사 제조 AL-400 형을 사용할 수 있다. 또한, 용매 : $CDCl_3$, 내부 표준 시료 : 테트라클로로에탄 (TCE) 이라는 측정 조건을 채용할 수 있다.

[0047] 본 발명에 관해서, NOR 형 힌더드 아민이란, N-알콕실기 등의 [>N-OR] 의 구조를 갖는 화합물이다. NOR 형 힌더드 아민으로는, 예를 들어, 하기 일반식 (1) 의 골격을 적어도 1 개 구비하는 화합물을 들 수 있다. 일반식 (1) 에 있어서의 R 에는, 임의의 구조가 결합된다. 예를 들어, 일반식 (1) 에 있어서의 R 로서 알킬기, 시클로알킬기, 아르알킬기, 아릴기 등이 예시된다. 또한, 일반식 (1) 에 있어서의 OR 로는, 시클로헥실옥시기, 옥틸옥시기 등이 예시된다.

[0048] [화학식 1]



[0049]

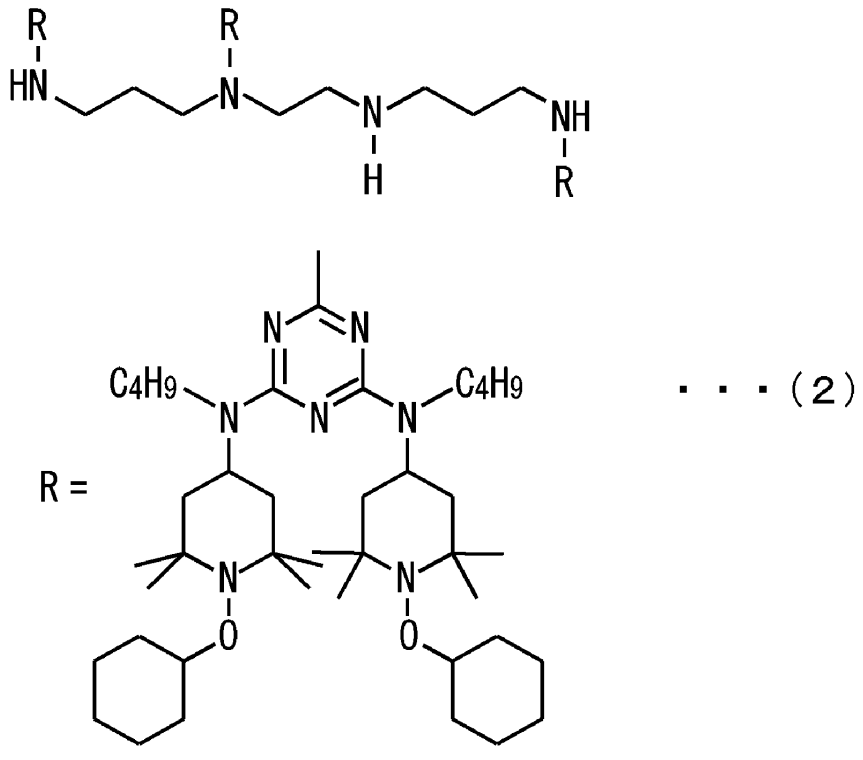
[0050] 식 중, * 로 나타내는 위치에는, 수소 원자 등의 원자 또는

[0051] 임의의 구조가 결합되고, R 에는 임의의 구조가 결합된다.

[0052] 본 발명에 사용되는 NOR 형 힌더드 아민의 바람직한 예로는, 예를 들어 하기 화학식 (2) ~ 화학식 (4) 로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

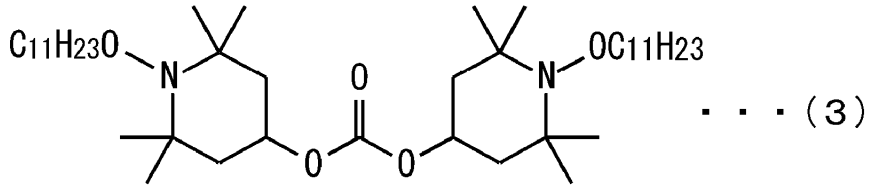
[0053] 화학식 (2) 는, 상품명 NOR116 (분자량 2261, BASF 사 제조), 화학식 (3) 은, 상품명 FP-T80 (분자량 681, 주식회사 ADEKA 제조), 화학식 (4) 는, 상품명 Tinuvin123 (분자량 737, BASF 사 제조) 이다.

[0054] [화학식 2]



[0055]

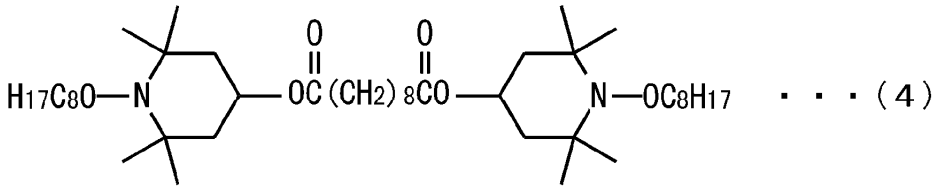
[0056] [화학식 3]



・・・(3)

[0057]

[0058] [화학식 4]



・・・(4)

[0059]

[0060] 또, 발포 입자 (20) 는, 1 종의 NOR 형 힌더드 아민을 함유해도 되고, 2 종 이상의 NOR 형 힌더드 아민을 함유해도 된다. 또한, 본 발명의 발포 입자는, NOR 형 힌더드 아민에 추가하여, NOR 형 힌더드 아민 이외의 다른 난연제를 함유해도 된다. 다른 난연제로는, 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 금속 수산화물, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 NOR 형 힌더드 아민 이외의 힌더드 아민이 예시된다.

[0061] 발포 입자 (20) 중에, 일반식 (1) 로 나타내는 NOR 형 힌더드 아민 이외의 다른 난연제가 함유되는 경우, 다른 난연제의 배합 비율은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 조정되면 된다.

[0062] 상기 NOR 형 힌더드 아민은, 분자량이 300 이상 3000 이하인 NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, NOR 형 힌더드 아민 중의 상기 분자량의 NOR 형 힌더드 아민의 비율이, 50 중량% 이상인 것이 바람직하고, 80 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 분자량의 NOR 형 힌더드 아민을 사용함으로써, 부피 밀도가 낮은 발포 입자나, 카본 블랙을 함유하는 발포 입자로 한 경우에도, 양호한 난연성을 안정적으로 발휘할 수 있는 발포 입자 성형체를 얻기 쉬움과 함께, 카본 블랙 등의 착색제를 함유하는 발포 입자를 성형하여 얻어지는 발포 입자 성형체에 있어서의 색조의 불균일 발생 등을 억제하기 쉬워진다.

[0063] 이러한 관점에서는, 상기 NOR 형 힌더드 아민의 분자량은 400 이상 1500 이하인 것이 바람직하고, 500 이상 1200 이하인 것이 보다 바람직하고, 600 이상 900 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 이런 효과들이 발현되는 이유는, 확실하지 않지만, 이하의 것이 생각될 수 있다. 상기 분자량의 NOR 형 힌더드 아민은, 발포 입자 (20) 를 구성하는 기재 수지에 혼합되기 쉬워, 기재 수지 중에서 응집되기 어렵다. 그래서, 기재 수지 중에서 NOR 형 힌더드 아민의 응집물이 발생하기 어려워, 응집물에서 유래하는 기포 핵의 형성이 억제된다. 이에 따라, 발포 입자에 있어서의 기포 직경의 편차가 더 저감되어, 얻어지는 성형체의 기포 막 두께가 균일해지기 쉬운 것이 생각된다. 그 결과, 발포 입자 성형체의 난연성이 더 우수한 것이 됨과 함께, 발포 입자 성형체의 색조의 불균일도 발생하기 어려운 것으로 생각된다.

[0064] 또, 상기 서술하는 NOR 형 힌더드 아민의 분자량은, 당해 NOR 형 힌더드 아민을 구성하는 원자의 원자량의 합계이다.

[0065] 카본 블랙 :

[0066] 흑색 외관을 갖는 발포 입자 성형체를 제공할 수 있다는 관점에서, 발포 입자 (20) 는 카본 블랙을 함유하는 것이 바람직하다. 양호한 흑색 외관을 갖는 발포 입자 성형체를 얻기 쉽다는 관점에서, 발포 입자 (20) 중의 카본 블랙의 배합 비율은, 0.5 중량% 이상인 것이 바람직하고, 1.0 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.0 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편, 얻어지는 발포 입자 성형체를 연소하기 어렵게 한다는 관점에서, 발포 입자 (20) 중의 카본 블랙의 배합 비율은, 5 중량% 이하인 것이 바람직하고, 4.0 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.5 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.2 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0067] 또, 발포 입자 (20) 혹은 후술하는 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 카본 블랙의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위해서 사용한 수지 입자 (10) 의 제조에 사용한 재료로부터 적절히 산출할 수 있다.

[0068] 또한, 발포 입자 (20) 혹은 후술하는 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 카본 블랙의 배합 비율을, 발포 입자 (20) 혹은 후술하는 열가소성 폴리머층 (22) 으로부터 잘라내어진 시험편으로부터 직접 측정해도 된다. 측정 방법으로는, 열 중량 시차 열 분석 장치 (요컨대, TG-DTA) 를 사용하여, 발포 입자 (20) 또는 상기 시험편에 대하여 JIS K7120 : 1987년에 의거한 측정을 실시하고, 얻어지는 TG 곡선에 있어서의 400 ℃ 에서부터 1000 ℃ 까지의 질량 감소율에 기초하여, 함유되는 카본 블랙의 배합 비율을 구할 수 있다.

[0069] 카본 블랙으로는, 예를 들어, 채널 블랙, 롤러 블랙, 퍼니스 블랙, 서멀 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 퍼니스 블랙은, 폴리프로필렌계 수지에 대한 분산성과 재료 비용의 밸런스가 우수하기 때문에, 본 발명에 사용되는 카본 블랙으로서 바람직하다.

[0070] 그 밖의 첨가제 :

[0071] 상기 서술하는 발포 입자 (20) 에는, 난연제, 난연 보조제, 기포 조정제, 활제, 결정 핵제, 착색제, 도전재, 대전 방지제 등의 임의의 첨가제가 함유되어도 된다.

[0072] (열가소성 폴리머층)

[0073] 발포 입자 (20) 는, 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는다. 도 1 에서는, 발포 입자 (20) 의 단면에 있어서, 열가소성 폴리머층 (22) 과 이로부터 발포 입자 중심측의 부분 (발포 입자 본체) 이 명확하게 확인 가능한 양태를 보였지만, 열가소성 폴리머층 (22) 은, 이로부터 중심측의 영역 (발포 입자 본체) 과의 경계가 명료하지 않거나, 불분명해도 된다.

[0074] 본 발명은, 발포 입자 (20) 의 표층에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 상대적으로 작게 함으로써, 형내 성형 시의 발포 입자 (20) 끼리의 융착성이 저해되는 것이 방지된다. 그래서, 열가소성 폴리머층 (22) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 전체에 함유되는 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적어지도록 조정된다. 요컨대, 열가소성 폴리머층 (22) 은 발포 입자 (20) 의 표층에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 작게 하기 위한 조정층의 역할을 한다.

[0075] 열가소성 폴리머층 (22) 은, NOR 형 힌더드 아민을 함유하지 않은 열가소성 수지 조성물, 혹은 발포 입자 (20) 전체에 함유되는 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 배합 비율의 NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 열가소성 수지 조성물에 의해 구성된다.

[0076] 열가소성 폴리머층을 구성하는 기재 수지 :

[0077] 상기 서술하는 열가소성 수지 조성물의 기재 수지로는, 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 등의 열가소성 수지 에서 선택된 1 종, 또는 2 종 이상의 조합이 예시된다. 그 중에서도 상기 서술하는 열가소성 수지 조성물을 구성하는 기재 수지가, 폴리올레핀계 수지인 것이 바람직하다.

[0078] 상기 폴리올레핀계 수지로는, 예를 들어, 폴리프로필렌계 수지, 폴리에틸렌계 수지를 들 수 있다. 폴리프로필렌계 수지로는, 상기 서술하는 발포 입자 본체를 구성하는 기재 수지로서 예시된 폴리프로필렌계 수지를 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌계 수지로는, 고밀도 폴리에틸렌, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 등을 들 수 있다.

[0079] 얻어지는 성형체의 기계적 물성을 안정적으로 높이기 쉬운 관점에서는, 열가소성 수지 조성물의 기재 수지로서 폴리프로필렌계 수지가 함유되는 것이 바람직하다. 또한, 동일한 관점에서, 폴리프로필렌계 수지가 폴리프로필렌계 공중합체인 것이 바람직하고, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌-부텐 공중합체 및 프로필렌-에틸렌-부텐 공중합체에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 폴리프로필렌계 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 그 경우, 기재 수지에 있어서의, 폴리프로필렌계 수지의 비율이 50 중량% 이상인 것이 바람직하고, 70 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 중량% 인 것이 특히 바람직하다.
또, 열가소성 폴리머층 (22) 에 함유되는 폴리프로필렌계 수지의 상세함은, 상기 서술하는 발포 입자 본체를 구성하기 위해서 사용되는 폴리프로필렌계 수지의 설명이 적절히 참조된다. 열가소성 폴리머층 (22) 이 폴리프로필렌계 수지를 함유하는 경우, 당해 폴리프로필렌계 수지는, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지와 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0080] 열가소성 폴리머층을 구성하는 기재 수지의 융점 :

[0081] 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하는 기재 수지의 융점은 특별히 한정되지 않고, 발포 입자 본체를 구성하는 기재 수지의 융점과 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0082] 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하는 기재 수지의 융점 또는 연화점이 발포 입자 본체를 구성하는 기재 수지의 융점보다 낮은 양태는 바람직하다. 이에 따라, 열가소성 폴리머층 (22) 이 형내 성형 시의 발포 입자끼리의 융착성을 높이는 융착층으로서의 기능도 발휘하여, 형내 성형 시의 발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 더욱 높일 수 있다. 융착층의 기능을 더 양호하게 발휘시키기 위해서, 열가소성 폴리머층 (22) 의 기재 수지는, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점보다 낮은 융점을 갖는 결정성 폴리올레핀계 수지, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점보다 낮은 연화점을 갖는 비정성 폴리올레핀계 수지나, 우레탄 수지 등의 접착성 수지 등을 함유하는 것이 바람직하다.

[0083] 열가소성 폴리머층 (22) 의 기재 수지가 폴리올레핀계 수지인 경우, 성형형에 대한 열가소성 폴리머층의 부착이 억제되기 쉬워지는 관점에서는, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점과, 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하는 폴리올레핀계 수지의 융점의 차이는, 30 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 25 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 발포 입자끼리의 융착성을 높이고, 낮은 성형 압력 조건에서의 형내 성형성을 더 높이는 관점에서는, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점과, 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하는 폴리올레핀계 수지의 융점의 차이는, 3 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 5 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0084] 또한, 상기 폴리올레핀계 수지의 융점은, 100 ℃ 이상 150 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 110 ℃ 이상 148 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 120 ℃ 이상 145 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 또, 수지의 연화점 (비카트 연화 온도) 은, JIS K7206 : 2016년의 A50 법에 의거하여 측정된다. 또한, 수지의 융점은, 발포 입자 본체를 구성하는 폴리프로필렌계 수지의 융점과 마찬가지로 JIS K7121 : 1987년에 의거하여 측정된다.

[0086] 열가소성 폴리머층 (22) 의 기재 수지의 융점은, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위해서 사용되는 수지 입자 (10) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (12) 의 기재 수지의 융점과 동등해진다. 따라서, 미리 수지 입자 (10) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (12) 의 기재 수지의 융점을, 상기 서술하는 발포 입자 본체의 기재 수지의 융점의 측정 방법에 따라 측정함으로써, 발포 입자 (20) 의 열가소성 폴리머층 (22) 의 기재 수지의 융점을 파악할 수 있다.

[0087] 상기 발포 입자 (20) 중의 상기 열가소성 폴리머층 (22) 의 비율이 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 열가소성 폴리머층 (22) 과 발포 입자 (20) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (22) 이외의 부분 (발포 입자 본체) 의 밸런스가 양호해지고, 이러한 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조된 발포 입자 성형체는, 융착성이 우수함과 함께, 기계적 물성이 우수한 것이 된다. 발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 보다 안정적으로 향상시키는 관점에서는, 발포 입자 (20) 중의 열가소성 폴리머층 (22) 의 비율이 1 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 발포 입자 성형체의 기계적 물성을 더 향상시키는 관점에서는, 발포 입자 (20) 중의 열가소성 폴리머층 (22) 의 비율이 8 중량% 이하인 것이 바람직하고, 6 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0088] 또, 본 발명에 있어서는, 발포 입자 성형체의 기계적 물성을 더 향상시키기 위해서, 발포 입자 (20) 를 구성하는 기재 수지를, 융점이 높은 폴리프로필렌계 수지로 구성함과 함께, 발포 입자 (20) 중의 열가소성 폴리머층 (22) 의 비율을 낮춘 경우에도, 성형체에 있어서의 난연성을 저해하지 않고, 발포 입자끼리의 융착성을 높일 수 있다. 본 발명의 소기의 과제가 달성될 수 있는 범위이면, 융착층의 기능 유무에 관계없이, 열가소성 폴리머층 (22) 은, 발포 입자 (20) 의 표면 전체에 형성되어 있어도 되고, 표면의 일부에 형성되어 있어도 된다.

[0089] 카본 블랙 :

[0090] 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조되는 발포 입자 성형체에 흑색의 외관을 양호하게 부여하기 위해서, 열가소성 폴리머층 (22) 에도 카본 블랙이 배합되어 있는 것이 바람직하다. 발포 입자 본체뿐만 아니라, 열가소성 폴리머층 (22) 에도 카본 블랙을 배합으로써, 색조의 불균일이 억제된 흑색의 발포 입자 성형체를 제공할 수 있다. 색조의 불균일이 충분히 억제되어 양호한 외관을 갖는 발포 입자 성형체가 얻어지기 쉽다는 관점에서, 열가소성 폴리머층 (22) 중의 카본 블랙의 배합 비율은, 0.5 중량% 이상인 것이 바람직하고, 1.0 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.0 중량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0091] 한편, 발포 입자 (20) 의 형내 성형성을 높임과 함께, 얻어지는 발포 입자 성형체를 연소하기 어렵게 한다는 관

점에서, 열가소성 폴리머층 (22) 중의 카본 블랙의 배합 비율은, 5.0 중량% 이하인 것이 바람직하고, 4.0 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.5 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.2 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0092] 그 밖의 첨가제 :

[0093] 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하는 수지 조성물은, 그 밖의 첨가제를 1 종 이상 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 예를 들어 난연제, 난연 보조제, 활제, 결정핵제, 착색제, 도전재, 대전 방지제 등이 예시된다.

[0094] (표층)

[0095] 다음으로 표층 (30) 에 대해서 설명한다.

[0096] 본 발명에 있어서 표층 (30) 은, 열가소성 폴리머층 (22) 에 의해 구성된다.

[0097] 이러한 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 (20) 전체에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적게 조정됨으로써, 본 발명의 소기의 과제가 달성될 수 있다. 이러한 조정은, 상기 서술한 바와 같이 열가소성 폴리머층 (22) 에 의해 이루어진다.

[0098] 표층 (30) (열가소성 폴리머층 (22)) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 를 구성하는 재료로부터 파악되는 수치를 토대로 산출할 수 있다. 또, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위해서 사용되는 수지 입자 (10) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (12) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율과, 표층 (30) (열가소성 폴리머층 (22)) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은 대응한다. 또한, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 를 제조하기 위해서 사용되는 수지 입자 (10) 전체에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율에 대응한다. 따라서, 수지 입자 (10) 의 제조 공정에 있어서의 각 재료의 배합 비율로부터, 발포 입자 (20) 전체 및 발포 입자 (20) 의 표층에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 알 수 있다.

[0099] 또한, 발포 입자 (20) 전체 및 발포 입자 (20) 의 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 발포 입자 (20) 전체 및 발포 입자 (20) 의 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율과 각각 대체로 대응한다. 그래서, 수지 입자 (10) 의 제조 공정에 있어서의 각 재료의 배합 비율이 불명확한 경우에는, 발포 입자 (20) 를 사용하며 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율을 측정함으로써, 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은지의 여부를 확인할 수 있다. 이 경우, 예를 들어, 발포 입자 (20) 전체를 측정 시료로 하여, 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 등에 제공함으로써, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율을 직접 측정해도 된다. 또한, 발포 입자 (20) 의 표층 (30) 의 일부를 측정 시료로 하여, 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 등에 제공함으로써, 표층 (30) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율을 직접 측정해도 된다.

[0100] 또, 발포 입자 (20) 로부터 열가소성 폴리머층 (22) 만을 잘라내는 것이 어려운 경우 또는 열가소성 폴리머층 (22) 만을 잘라냈는지의 여부가 불명확한 경우에는, 발포 입자 (20) 의 표층 (30) 을, 이하에 설명하는 도 1 의 하단 또는 도 2 와 같이 취급하고, 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은지의 여부를 확인할 수 있다. 또, 도 1 의 하단, 도 2 는 발포 입자 (20) 의 단면도이다.

[0101] 먼저, 발포 입자 (20) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (22) 이, 당해 부분만을 잘라낼 수 있을 정도로 충분한 두께를 갖는 층이면, 도 1 의 하단에 나타내는 바와 같이, 열가소성 폴리머층 (22) 으로 이루어지는 층을 표층 (30) (표층 (30A)) 으로 한다. 한편, 열가소성 폴리머층 (22) 이, 당해 부분만을 잘라낼 수 있을 정도의 두께를 갖지 않는 경우에는, 도 2 에 나타내는 바와 같이 열가소성 폴리머층 (22) 및 이로부터 발포 입자 중심측의 영역의 일부를 포함하는 층을 표층 (30) (표층 (30B)) 으로 한다.

[0102] 여기서, 표층 (30) 이, 표층 (30A) 및 표층 (30B) 중 어느 것에 해당해도, 발포 입자 (20) 로부터 표층 (30) 을 잘라내어 측정 시료를 제조하고, 당해 측정 시료를 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 등에 제공함으로써, 표층 (30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율을 구한다. 또한, 발포 입자 (20) 전체를 시료로 하여, 당해 시료를 프로톤 핵자기 공명 (^{1}H-NMR) 등에 제공함으로써, 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율을 구한다. 그리고, 발포 입자 (20) 전체에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율보다 표층

(30) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 함유 비율이 적으면, 표층 (30) 의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 것으로 판단될 수 있다.

[0103] 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 0.2 중량% 이하 (다만, 0 을 포함한다) 인 것이 바람직하고, 0.15 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.05 중량% 이하인 것이 더욱 더 바람직하고, 실질적으로 0 중량% 인 것이 특히 바람직하다. 이러한 배합 비율의 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는 발포 입자 (20) 는, 낮은 성형 압력 조건에 있어서도 우수한 형내 성형성을 나타낼 수 있다. 또한 발포 입자 (20) 의 부피 밀도가 충분히 낮은 경우나, 발포 입자 (20) 가 융점이 높은 폴리프로필렌계 수지 (예를 들어, 융점이 145 ℃ 이상인 폴리프로필렌계 수지) 를 기재 수지로 하는 경우일지라도, 이러한 배합 비율의 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는 발포 입자 (20) 는, 형내 성형 시의 발포 입자 (20) 끼리의 융착성이 양호하다.

[0104] 발포 입자 (20) 를 구성하는 기재 수지가, 융점이 높은 폴리프로필렌계 수지인 경우에도, 발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 안정적으로 높일 수 있다는 관점에서는, 발포 입자 (20) 의 열가소성 폴리머층 (22) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은 실질적으로 0 인 것이 바람직하다. 한편, 발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 양호하게 유지하면서, 더 높은 난연성을 발현시킨다는 관점에서는, 열가소성 폴리머층 (22) 의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율은, 0.01 중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.02 중량% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0105] [폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법]

[0106] 다음으로 본 발명의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 제조 방법은, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법의 바람직한 일 양태이다. 그러나, 본 발명의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 제조하는 방법은, 본 발명의 제조 방법에 전혀 한정되지 않는다.

[0107] 본 발명의 제조 방법은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 먼저 다층 입자 (수지 입자 (10)) 를 조립하고, 이것을 발포시킴으로써 발포 입자 (20) 를 얻는 방법이다.

[0108] 구체적으로는, 본 발명의 제조 방법은, 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 심층 (11) 에, 열가소성 폴리머층 (12) 을 피복하는 피복 공정, 및 피복 공정에 의해 얻어진 심층 (11) 과 열가소성 폴리머층 (12) 을 갖는 수지 입자 (10) 를 발포시켜, NOR 형 힌더드 아민을 함유함과 함께 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 를 얻는 발포 공정을 포함한다.

[0109] 상기 피복 공정에서 조립되는 수지 입자 (10) 는, 수지 입자 (10) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 또한 열가소성 폴리머층 (12) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 수지 입자 (10) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적어지도록 (다만, 0 을 포함한다) 조제된다.

[0110] 또, 심층 (11) 의 표면에 형성되는 열가소성 폴리머층 (12) 은, 수지 입자 (10) 를 발포시킴으로써, 발포 입자 (20) 의 표면에 형성되는 열가소성 폴리머층 (22) 이 된다. 그래서, 열가소성 폴리머층 (12) 을, 열가소성 폴리머층 (22) 에 대한 프레 열가소성 폴리머층이라고 바꿔 말할 수도 있다.

[0111] 상기 서술하는 피복 공정 및 발포 공정을 구비하고, 심층 (11) 및 열가소성 폴리머층 (12) 의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 적절한 범위로 조정함으로써, 본 발명의 발포 입자 (20) 를 양호하게 제조할 수 있다.

[0112] (피복 공정)

[0113] 피복 공정은, 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 심층 (11) 의 표면에, 열가소성 폴리머층 (12) 을 피복하는 공정이다.

[0114] 심층 (11) 에 열가소성 폴리머층 (12) 을 피복하는 방법으로는, 예를 들어, 이하에 서술하는 공 (共) 압출 방법 또는 혼합 방법 등을 들 수 있다.

[0115] 공압출 방법 :

[0116] 상기 공압출 방법은, 먼저, 심층 (11) 을 형성하기 위한 기재 수지와, 필요에 따라 첨가되는 기포 조정제 등을 심층 형성용 압출기에 공급하고, 그 압출기 내에서 기재 수지를 용융함과 함께, 용융물을 혼련함으로써, 심층 형성용 용융 혼련물을 얻는다. 한편, 열가소성 폴리머층 (12) 을 형성하기 위한 기재 수지 등을 열가소성 폴리머층 형성용 압출기에 공급하고, 그 압출기 내에서 기재 수지를 용융함과 함께, 용융물을 혼련함으로써, 열가소성 폴리머층 형성용 용융 혼련물을 얻는다. 이어서, 심층 형성용 압출기의 하류측에 형성된 공압출용 다이 내에서, 심층 형성용 용융 혼련물과 열가소성 폴리머층 형성용 용융 혼련물을 합류시키고, 다이 내에서 심

층 형성용 용융 혼련물의 외주에, 열가소성 폴리머층 형성용 용융 혼련물을 적층시켜 압출함으로써, 다층 구조의 스트랜드를 형성한다. 이어서, 펠릿타이저 등에 의해 스트랜드를 원하는 치수로 절단함으로써, 다층 구조의 수지 입자 (10) 가 얻어진다. 스트랜드는, 압출 방향과 직교하는 단면의 형상이 원 형상 등의 적층체이다. 이와 같이 하여 얻어진 수지 입자 (10) 는, 예를 들어, 원기둥 형상 등의 기둥 형상을 나타내고, 심층 (11) 이 중심에 형성됨과 함께, 양 단면에는 열가소성 폴리머층 (12) 을 갖지 않고, 양 단면 이외의 외주면에 열가소성 폴리머층 (12) 이 형성된다. 이와 같이 수지 입자 (10) 의 일부에 있어서 심층 (11) 이 노출되어 있어도 상관없다. 공압출 방법에 의해 심층 (11) 의 표면에 열가소성 폴리머층 (12) 을 적층시키는 방법은, 수지 입자 (10) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율을 조정하기 쉬운 점이나, 비교적 두께가 균일한 열가소성 폴리머층 (12) 을, 생산성 좋게 수지 입자 (10) 에 형성할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0117] 또, 상기 공압출 방법에 있어서, 다층 구조의 수지 입자 (10) 를 얻을 때에, 열가소성 폴리머층 (12) 의 기재 수지의 종류나, 수지 입자 (10) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율, 압출 조건이나 절단 조건 등을 조정하면 된다. 그리고, 예를 들어, 스트랜드가 충분히 연화된 상태에서, 스트랜드를 절단하는 방법 등을 채용함으로써, 심층 (11) 의 거의 전체면이 열가소성 폴리머층 (12) 에 의해 덮인 수지 입자 (10) 를 얻을 수 있다. 또한, 원기둥 형상의 수지 입자 (10) 를, 분산매 중에서 심층 (11) 을 구성하는 기재 수지의 융점 이상에서 소정 시간 가열하거나 하여, 수지 입자 (10) 에 구형화 처리를 실시함으로써, 대략 구 형상의 수지 입자 (10) 를 얻을 수 있다.

[0118] 혼합 방법 :

[0119] 상기 혼합 방법으로 수지 입자 (10) 를 조립하는 방법의 일례는, 이하와 같다. 먼저, 심층 (11) 을 형성하기 위한 기재 수지와, 필요에 따라 첨가되는 기포 조정제 등을 심층 형성용 압출기에 공급하고, 그 압출기 내에서 기재 수지를 용융함과 함께, 용융물을 혼련함으로써, 심층 형성용 용융 혼련물을 얻는다. 그 심층 형성용 용융 혼련물을 압출기로부터 압출하여 스트랜드를 형성한다. 이어서, 펠릿타이저 등에 의해 스트랜드를 원하는 치수로 절단함으로써, 입자 형상의 심층 (11) 을 조립한다. 이어서, 혼합 기능 및 가열 기능을 갖는 혼합 장치 등에, 입자 형상의 심층 (11) 을 투입하고 가열하여 심층 (11) 의 표층부를 가열한다. 이어서 열가소성 폴리머층 (12) 을 구성하기 위한 수지 조성물을 상기 혼합 장치 등에 투입하고, 가열된 입자 형상의 심층 (11) 과 열가소성 폴리머층용 수지 조성물을 혼합하고, 심층 (11) 의 표면에 열가소성 폴리머층용 수지 조성물을 피복시킴으로써 다층 구조의 수지 입자 (10) 가 얻어진다. 이러한 혼합 방법은, 심층 (11) 의 표면 전체면에 열가소성 폴리머층 (12) 을 형성하기 쉽다는 점에서 바람직하다.

[0120] 상기 서술하는 공압출 방법 또는 혼합 방법에 있어서, 심층 형성용 용융 혼련물은, 상기 서술하는 발포 입자 본체의 기재 수지인 폴리프로필렌계 수지와 NOR 형 힌더드 아민을 함유한다. 또한, 심층 형성용 용융 혼련물은, 임의로 카본 블랙 등의 다른 첨가제를 추가로 함유해도 된다. 심층 형성용 수지 용융물은, 수지 입자 (10) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하가 되도록 조정된다.

[0121] 또한 열가소성 폴리머층 형성용 용융 혼련물 또는 열가소성 폴리머층 형성용 수지 조성물은, 얻어지는 발포 입자 (20) 에 있어서의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 비율로 (다만 0 을 포함한다) NOR 형 힌더드 아민을 함유한다. 또한 임의로 카본 블랙 등의 다른 첨가제를 추가로 함유해도 된다.

[0122] 상기 서술하는 피복 공정에 있어서, 수지 입자 (10) 중의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율이 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하가 되도록 조정되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 열가소성 폴리머층 (22) 과, 발포 입자 (20) 에 있어서의 열가소성 폴리머층 (22) 이외의 부분 (발포 입자 본체) 의 밸런스가 양호해지고, 이러한 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조된 발포 입자 성형체는, 융착성이 우수함과 함께 기계적 물성이 우수한 것이 된다.

발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 더 안정적으로 향상시키는 관점에서는, 수지 입자 (10) 중의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율이 1 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 발포 입자 성형체의 기계적 물성을 더 향상시키는 관점에서는, 수지 입자 (10) 중의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율이 8 중량% 이하인 것이 바람직하고, 6 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 4 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0123] 또, 본 발명에 있어서는, 발포 입자 성형체의 기계적 물성을 더 향상시키기 위해서, 수지 입자 (10) 를 구성하는 기재 수지를, 융점이 높은 폴리프로필렌계 수지로 구성함과 함께, 수지 입자 (10) 중의 열가소성 폴리머층 (12) 의 비율을 낮춘 경우에도, 성형체에 있어서의 난연성을 저해하지 않고, 발포 입자 (20) 끼리의 융착성을 높일 수 있다.

[0124] 발포 입자의 결정성의 조정 :

[0125] 또, 얻어지는 발포 입자 (20) 의 결정 상태를 조정하기 위해서, 수지 입자 (10) 를 수성 매체에 분산시키고 있을 때, 혹은 수지 입자 (10) 에 발포제를 함침시키고 있을 때에, 밀폐 용기 내의 승온 속도의 조정이나, 밀폐 용기를 소정의 온도에서 소정 시간 유지하는 등의 조정을 실시해도 된다. 예를 들어, 열 유속 시차 주사 열량 측정에 의해 얻어지는 DSC 곡선에 있어서, 발포 입자 (20) 의 본체를 구성하는 기재 수지의 주성분의 흡열 피크 (고유 피크) 보다 고온측에 흡열 피크 (고온 피크) 가 나타나도록 조정하는 것이 가능하다. 이와 같이 고온 피크를 나타내는 발포 입자 (20) 는, 양호한 발포 입자 성형체를 얻을 수 있는 성형 조건 범위가 더 넓다는 관점에서 바람직하다. 상기 서술하는 고온 피크를 얻기 위한 온도 조정은, 예를 들어 일본 특허공보 제 4077745호에 있어서 참조된다.

[0126] 또, 얻어지는 발포 입자 (20) 에 있어서의 전체 융해 열량은, 50 J/g 이상 120 J/g 이하인 것이 바람직하고, 60 J/g 이상 100 J/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 얻어지는 발포 입자 (20) 에 있어서의 고온 피크의 흡열량 (고온 피크 열량) 은, 5 J/g 이상 50 J/g 이하인 것이 바람직하고, 8 J/g 이상 40 J/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 J/g 이상 30 J/g 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0127] 발포 입자 (20) 에 있어서의 전체 융해 열량 및 고온 피크 열량은, JIS K7122 : 1987 에 의거하여, 발포 입자 1 ~ 3 mg 을 시험편으로 하고, 10 ℃/분의 가열 속도로 23 ℃ 에서부터 시험편의 융해 피크 종료 시보다 30 ℃ 높은 온도까지 가열하여 얻어지는 DSC 곡선으로부터 구해진다.

[0128] (발포 공정)

[0129] 피복 공정에 의해 얻어진 수지 입자 (10) 를 사용하여 발포 공정이 실시된다. 발포 공정은, 수지 입자에 발포제를 함침시켜 발포시키는 공지된 발포 방법을 적절히 선택하여 실시할 수 있다.

[0130] 예를 들어, 발포 공정에서는, 먼저 수지 입자 (10) 를 밀폐 용기 내에서 수성 매체 중에 분산시킨다. 이 때, 밀폐 용기에는, 추가로 무기 분산제 및 그 밖의 첨가제가 함유되어 있어도 된다. 그리고 밀폐 용기 내에서 수지 입자 (10) 를 분산시키면서, 또는 분산 종료 후, 물리 발포제를 당해 밀폐 용기에 첨가하여 수지 입자 (10) 에 함침시켜 발포성 수지 입자를 얻는다. 밀폐 용기 내로의 물리 발포제의 첨가는, 수지 입자 (10) 를 발포시키기 전까지 실시되면 된다. 예를 들어 물리 발포제로서 이산화탄소가 사용되는 경우에는, 드라이 아이스의 형태로 수지 입자 (10) 와 함께 수성 매체에 첨가해도 되고, 기체 상태에서 밀폐 용기 내에 압입해도 된다. 수지 입자 (10) 에 대한 물리 발포제의 함침은, 가열 하 및/또는 가압 하에서 실시되는 것이 바람직하다.

[0131] 상기 서술한 바와 같이 얻은 발포성 수지 입자를, 수성 매체와 함께 밀폐 용기의 내압보다 낮은 압력 하에 방출함으로써 발포시키고, 이에 따라 발포 입자 (20) 를 얻을 수 있다.

[0132] 수성 매체 :

[0133] 상기 서술하는 수지 입자 (10) 를 분산시키기 위한 수성 매체로는, 통상적으로 물이 채용되지만, 예를 들어, 알코올류, 글리콜류, 글리세린 등을 채용할 수도 있다. 수지 입자 (10) 의 분산성 및 발포 입자 (20) 의 생산성을 양호하게 한다는 관점에서는, 수성 매체에 대한 수지 입자 (10) 의 첨가량은, 수성 매체 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 100 중량부 이하인 것이 바람직하고, 20 중량부 이상 80 중량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0134] 무기 분산제 :

[0135] 상기 무기 분산제로는, 예를 들어, 산화알루미늄, 제삼인산칼슘, 피로인산마그네슘, 산화아연, 카올린, 마이카 등의 무기 미립자를 사용할 수 있다. 이들 무기 미립자는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 블로킹 억제 효과가 우수하므로, 카올린을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 블로킹이란, 발포 공정 시에 발포 입자끼리가 합착되어 버리는 현상을 가리킨다.

[0136] 그 밖의 첨가제 :

[0137] 수성 매체는, 무기 분산제에 더하여, 추가로 분산 보조제 및 계면 활성제 등의 임의의 첨가제를 1 종 이상 함유하고 있어도 된다. 분산 보조제로는, 예를 들어, 황산알루미늄 등을 들 수 있다. 또한, 계면 활성제로는, 예를 들어, 알킬벤젠술폰산나트륨, 도데실벤젠술폰산나트륨, 알칸술폰산나트륨 등의 아니온계 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제는, 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0138] 물리 발포제 :

[0139] 물리 발포제로는, 무기 물리 발포제 및/또는 유기 물리 발포제를 사용할 수 있다. 무기 물리 발포제로는, 이산화탄소, 공기, 질소, 헬륨, 아르곤, 물 등을 들 수 있다. 유기 물리 발포제로는, 프로판, 부탄, 헥산 등의 지방족 탄화수소, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소, 및 메틸클로라이드, 에틸클로라이드, 메틸렌클로라이드, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 트랜스-1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 등의 할로겐화 탄화수소 등을 들 수 있다.

[0140] 이들 물리 발포제를 단독으로 사용하거나, 또는 2 종 이상 병용해도 된다. 이들 발포제 중, 바람직하게는 이산화탄소, 질소, 공기 등의 무기 물리 발포제를 주성분으로 하는 발포제가 사용되고, 보다 바람직하게는 이산화탄소가 사용된다. 본 발명에 있어서, 상기 무기 물리 발포제를 주성분으로 한다는 것은, 물리 발포제가 무기 물리 발포제를 50 몰% 이상 함유하고 있는 것을 의미한다. 물리 발포제가 무기 물리 발포제를 70 몰% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 90 몰% 이상 함유하고 있는 것이 보다 바람직하고, 물리 발포제가 무기 물리 발포제만으로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.

[0141] 물리 발포제의 첨가량은, 폴리올레핀계 수지의 종류나 발포제의 종류, 목적으로 하는 발포 입자의 부피 밀도 등에 따라 적절히 선택되는 것이다. 예를 들어, 물리 발포제로서 이산화탄소를 사용한 경우, 이산화탄소의 첨가량은, 수지 입자 (10), 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.1 중량부 이상 30 중량부 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량부 이상 15 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량부 이상 10 중량부 이하이다.

[0142] 발포 입자의 부피 밀도 :

[0143] 발포 입자 (20) 의 부피 밀도는, 특별히 한정되지 않지만, 발포 입자 성형체의 강성 등을 더 높인다는 관점에서는, 10 kg/m³ 이상인 것이 바람직하고, 15 kg/m³ 이상인 것이 보다 바람직하고, 18 kg/m³ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0144] 일반적으로는 발포 입자 (20) 의 부피 밀도가 낮은 경우, 발포 입자 (20) 중의 수지량이 적어지기 때문에 발포 입자 (20) 의 연소 속도가 상승하기 쉽다. 그러나 본 발명에서는, 발포 입자 (20) 중에 충분한 양의 NOR 형 힌더드 아민이 배합되어 있기 때문에, 부피 밀도가 작은 경우에도 양호한 난연성이 나타날 수 있다.

[0145] 또한, 발포 입자 성형체의 경량성을 더 향상시킨다는 관점에서는, 500 kg/m³ 이하인 것이 바람직하고, 100 kg/m³ 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 kg/m³ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40 kg/m³ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0146] 부피 밀도의 조정 :

[0147] 발포 입자 (20) 의 부피 밀도는, 예를 들어 발포 공정에 있어서, 밀폐 용기의 내용물을 방출할 때의, 밀폐 용기 내의 온도나 압력 등의 발포 조건의 적절한 변경에 의해 조정할 수 있다.

[0148] 또한, 부피 밀도가 더 낮은 발포 입자 (20) 를 원하는 경우, 이하에 나타내는 2 단 발포 공정과 같이 발포 입자를 다단적으로 발포시키는 공정을 실시해도 된다. 2 단 발포 공정은, 먼저, 상기 서술한 바와 같이 얻어진 발포 입자 (20) 를 가압할 수 있는 밀폐 용기에 저류시키고, 공기 등의 기체를 그 밀폐 용기 내에 압입함으로써 가압 처리를 하여 발포 입자 (20) 의 기포 내의 압력을 높이는 조작을 실시한다. 그 후, 그 발포 입자 (20) 를 밀폐 용기로부터 취출하고, 이것을 스팀이나 열풍을 사용하여 가열함으로써, 그 발포 입자 (20) 를 발포시킴으로써 2 단 발포가 실시된다. 이러한 2 단 발포 공정을 실시함으로써, 더 낮은 부피 밀도인 발포 입자 (20) (2 단 발포 입자) 를 얻는 것이 가능하다.

[0149] 또한, 한 번의 발포 공정에서 낮은 부피 밀도의 발포 입자 (20) 를 얻는 것에 비해, 2 단 발포 공정을 실시하여 낮은 부피 밀도의 발포 입자 (20) 를 얻는 것이, 최종적으로 얻어지는 발포 입자 (20) 의 기포 직경을 크게 하기 쉽다. 2 단 발포 공정을 실시하여 얻은 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조된 발포 입자 성형체는, 색조의 불균일 발생이 보다 효과적으로 억제될 수 있다.

[0150] 부피 밀도의 측정 방법 :

[0151] 발포 입자 (20) 의 부피 밀도는, 이하의 방법에 의해 측정된다. 먼저, 측정에 제공되는 발포 입자 (20) 를 기온 23 ℃, 상대 습도 50 %, 1 atm 의 환경 중에서 24 시간 이상 방치한다. 이와 같이 하여 얻어진 중량 W (g) 의 발포 입자군을 메스 실린더 내에 충전시키고, 메스 실린더 저면에서 플로어면을 수 회 가볍게 두드림으로써, 메스 실린더 내의 발포 입자군의 충전 높이를 안정시킨다. 메스 실린더의 눈금이 가리키는 발포 입

자군의 부피 체적 V (L) 를 판독하고, 발포 입자군의 중량 W 를 발포 입자군의 부피 체적 V 로 나눈다 (W/V). 이에 따라 구해지는 값을 kg/㎥ 로 단위 환산함으로써, 발포 입자 (20) 의 부피 밀도 (kg/㎥) 를 얻을 수 있다.

[0152] [발포 입자의 다른 제조 방법]

[0153] 발포 입자 (20) 는, 상기 서술하는 본 발명의 제조 방법과는 다른 제조 방법 (이하, 제 2 제조 방법이라고도 한다) 으로 제조되어도 된다.

[0154] 제 2 제조 방법은, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 먼저, 발포 입자 본체가 되는 수지 입자 본체 (101) 를 조립하고, 이것을 발포시켜 발포 입자 본체 (102) 를 얻은 후, 발포 입자 본체 (102) 의 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 피복함으로써, 발포 입자 (20) 를 얻는 방법이다.

[0155] 요컨대 제 2 제조 방법은, 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 수지 입자 본체 (101) 를 발포시켜 발포 입자 본체 (102) 를 얻는 발포 공정과, 발포 공정에 의해 얻어진 발포 입자 본체 (102) 에 열가소성 폴리머층 (22) 을 피복시켜, NOR 형 힌더드 아민을 함유함과 함께 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 (20) 를 얻는 피복 공정을 갖는다.

[0156] 제 2 제조 방법에 있어서도, 얻어지는 발포 입자 (20) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 또한 열가소성 폴리머층 (22) 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 당해 발포 입자 (20) 의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적어지도록 조정된다. 열가소성 폴리머층 (22) 은 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0 중량% 여도 된다.

[0157] 제 2 제조 방법에 있어서의 발포 공정에서는, 예를 들어 상기 서술하는 본 발명의 제조 방법에 있어서의 심층 형성용 용융 혼련물과 동일한 용융물을, 압출기로부터 압출함으로써 스트랜드를 제조하고, 이것을 원하는 치수로 절단함으로써, 수지 입자 본체 (101) 를 조립한다. 그리고 수지 입자 본체 (101) 를 공지된 발포 방법에 의해 발포시켜, 발포 입자 본체 (102) 를 얻는다.

[0158] 상기 서술한 바와 같이 얻은 발포 입자 본체 (102) 를 사용하여 제 2 제조 방법에 있어서의 피복 공정이 실시된다. 당해 피복 공정은, 본 발명의 제조 방법에 있어서의 혼합 방법이 적절히 참조된다. 일례로서는, 혼합 기능 및 가열 기능을 갖는 혼합 장치에, 발포 입자 본체 (102) 를 투입하여 가열한 후, 열가소성 폴리머층 (22) 을 구성하기 위한 분체 형상의 열가소성 폴리머층용 수지 조성물을 투입한다. 그리고 발포 입자 본체 (102) 와 열가소성 폴리머층용 수지 조성물을 혼합하고, 발포 입자 본체 (102) 의 표면에 열가소성 폴리머층용 수지 조성물을 피복시킴으로써, 표면에 열가소성 폴리머층 (22) 을 갖는 발포 입자 (20) 가 얻어진다.

[0159] [발포 입자 성형체]

[0160] 본 발명의 발포 입자 (20) 를 사용하여 형내 성형함으로써, 발포 입자 성형체를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 발포 입자 성형체는, 다음과 같이 하여 제조된다. 먼저, 원하는 발포 입자 성형체의 형상에 대응된 캐비티를 갖는 성형형 내에 발포 입자를 충전시키고, 스팀 등의 가열 매체에 의해 성형형 내에 충전된 발포 입자 (20) 를 가열한다. 캐비티 내의 발포 입자 (20) 는, 가열에 의해 연화되어, 서로 융착된다. 이에 따라, 발포 입자 (20) 끼리가 일체화되어, 캐비티의 형상에 따른 발포 입자 성형체가 얻어진다.

[0161] 발포 입자 (20) 를 사용하여 제조된 발포 입자 성형체는, 본 발명의 효과를 누리며, 양호한 난연성을 나타냄과 함께 융착성도 우수하다. 그래서, 곤포재나 자동차 부재, 건축 재료 등의 다양한 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

[0162] 난연성 :

[0163] 발포 입자 성형체의 난연성은, FMVSS (Federal Motor Vehicle Safety Standard) No.302 에 규정된 연소성 시험을 실시한 경우의 연소 종료 위치, 연소 계속 시간 및 연소 거리에 기초하여 평가할 수 있다. FMVSS No.302 에 규정된 연소성 시험 방법은, 구체적으로는 이하와 같다.

[0164] 먼저, 발포 입자 (20) 를 형내 성형한 후, 얻어진 발포 입자 성형체로부터 판 형상의 시험체를 잘라낸다. 다음으로, 시험체를 온도 23 ℃, 상대 습도 50 % 의 환경 하에서 24 시간 방치하고, 시험체의 상태를 조정한다. 상태를 조정한 후의 시험체에 있어서의, 길이 방향의 기단 (基端) 으로부터 38 ㎜ 떨어진 위치에 개시선을 그음과 함께, 기단으로부터 292 ㎜ 떨어진 위치에 종료선을 긋는다. 이어서, 시험체를 FMVSS No.302 전용 챔버의 U 자형 프레임에 장착한다.

[0165] 다음으로, 버너에 착화하고, 불꽃의 높이가 38 ㎜ 가 되도록 가스량 및 공기량 등을 조절한다. 이 상태에서 버너의 선단 중앙이 시험체의 기단에 있어서의 폭 방향의 중앙이 되도록 버너를 이동시키고, 버너의 불꽃을 시험체에 15 초간 접촉시킨다. 그 후, 버너의 불꽃을 시험체로부터 떼어 놓고, 시험체의 연소 위치가 개시선에 도달하고 나서 연소가 종료될 때까지의 연소 계속 시간을 계측한다.

[0166] 본 명세서에 있어서, 발포 입자 성형체의 난연성 정도는, 자기 소화성, 연소 지연성 및 연소 용이성의 3 단계 중 어느 것의 단계로 분류된다. 구체적으로는, 시험체의 연소가 개시선에 도달하기 전에 종료된 경우, 또는 시험체의 연소 종료 위치가 개시선으로부터 50 ㎜ 이내이며 또한 연소 계속 시간이 60 초 이내 인 경우에는, 발포 입자 성형체가 자기 소화성을 갖고 있는 것으로 판정된다. 또한, 전술한 자기 소화성에 해당되지 않는 경우이며, 개시선으로부터의 연소 거리를 연소 계속 시간으로 나눔으로써 얻어지는 연소 속도가 80 ㎜/분 미만인 경우에는, 발포 입자 성형체가 연소 지연성을 갖고 있는 것으로 판정된다. 그리고, 전술한 자기 소화성에 해당되지 않는 경우이며, 연소 속도가 80 ㎜/분 이상인 경우에는, 발포 입자 성형체가 연소 용이성을 갖고 있는 것으로 판정된다.

[0167] 발포 입자 성형체는, FMVSS No.302 에 규정된 연소성 시험을 실시한 경우에 연소 지연성을 갖는 것이 바람직하고, 자기 소화성을 갖는 것이 보다 바람직하다. 연소 지연성 또는 자기 소화성을 나타내는 발포 입자 성형체는, 높은 난연성이 요구되는 용도에 적합하게 사용될 수 있다. 특히, 자기 소화성을 갖는 발포 입자 성형체는, 예를 들어 자동차 부재나 건축 재료 등의 용도에 적합하다.

[0168] 겉보기 밀도 :

[0169] 발포 입자 (20) 를 사용하여 얻어지는 발포 입자 성형체의 겉보기 밀도는 특별히 한정되지 않지만, 경량성과 강성 등의 기계적 물성의 밸런스가 우수하다는 관점에서는, 10 kg/㎥ 이상 500 kg/㎥ 이하인 것이 바람직하고, 15 kg/㎥ 이상 100 kg/㎥ 이하인 것이 보다 바람직하다. 발포 입자 성형체의 겉보기 밀도는, 발포 입자 성형체의 중량을 치수에 기초하여 산출되는 체적으로 나눔으로써 산출된다.

[0170] 실시예

[0171] 이하에, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하되, 본 발명은 이것에 의해 한정되는 것은 아니다. 또, 이하와 같이 실시된 각 실시예 및 각 비교예에 관해서, 발포 입자의 부피 밀도 등을 측정함과 함께, 이것을 사용하여 제조된 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 성형체의 성형체 평가를 실시하였다. 측정 결과 및 평가 결과는, 표 1 에 나타낸다. 또한 상기 부피 밀도의 측정 방법 및 상기 평가의 방법은 후술한다. 표 중, 카본 블랙은 CB 라고 기재한다.

[0172] 또한, 발포 입자의 열가소성 폴리머층 중의 NOR 힌더드 아민의 배합 비율, 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율, 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율에 대한, 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율의 비는, 수지 입자의 제조에 사용한 각 재료의 배합 비율로부터 산출하여 표에 나타냈다. 또, 발포 입자의 열가소성 폴리머층 중의 카본 블랙의 배합 비율, 및 발포 입자 중의 카본 블랙의 배합 비율도, 수지 입자의 제조에 사용한 각 재료의 배합 비율로부터 적절히 산출된다.

[0173] <실시예 1>

[0174] (수지 입자의 조제)

[0175] 내경 50 ㎜ 의 심층 형성용 압출기, 그 심층 형성용 압출기의 하류측에 부설된 다층 스트랜드 형성용 다이 및 내경 30 ㎜ 의 피복층 형성용 압출기를 구비하는 제조 장치를 준비하였다. 또, 제조 장치는, 피복층 형성용 압출기의 하류측과 다층 스트랜드 형성용 다이가 접속되어 있고, 다이 내에서 각 층을 형성하기 위한 용융 혼련물의 적층이 가능함과 함께, 공압출이 가능한 구성으로 하였다.

[0176] 심층을 구성하는 기재 수지로서 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 사용하였다. 상기 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체로서 JIS K7121 : 1987년에 의거하여 측정된 융점 (융해 피크 온도) 이 153 ℃, JIS K7210-1 : 2014년에 의거하여 230 ℃, 하중 2.16 kg 의 조건에서 측정된 멜트 매스 플로 레이트가 7 g/10분인 폴리프로필렌계 수지를 사용하였다. 심층을 구성하는 심층 성형 재료로서 상기 서술하는 기재 수지에 추가하여, 기포 조정제로서 붕산아연을 심층 성형 재료 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 사용함과 함께, 카본 블랙 (퍼니스 블랙) 및 NOR 형 힌더드 아민 (BASF 사 제조, 상품명 NOR116 (분자량 2261)) 을 표 1 에 나타내는 배합 비율로 사용하고, 이것들을 심층 형성용 압출기에 공급하여 용융 혼련하였다.

[0177] 열가소성 폴리머층을 구성하는 기재 수지로서 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 사용하였다. 상기 프로필렌

-에틸렌 랜덤 공중합체로서 JIS K7121 : 1987년에 의거하여 측정된 융점이 143 ℃, JIS K7210-1 : 2014년에 의거하여 230 ℃, 하중 2.16 kg 의 조건에서 측정된 멜트 매스 플로 레이트가 8 g/10분인 폴리프로필렌계 수지를 사용하였다.

[0178] 열가소성 폴리머층을 구성하는 열가소성 폴리머층 형성 재료로서 상기 기재 수지에 추가하여, 카본 블랙 (퍼니스 블랙) 을 표 1 에 나타내는 배합 비율로 사용하며, 이것들을 열가소성 폴리머층 형성용 압출기에 공급하여 용융 혼련하였다.

[0179] 상기 서술한 바와 같이 용융 혼련하여 얻어진 각 층 형성용의 용융 혼련물을, 다층 스트랜드 형성용 다이에 도입하여 다이 내에서 합류시키고, 다이의 하류측에 장착한 구금의 가는 구멍으로부터 2 층 구조 (열가소성 폴리머층/심층 구조) 를 갖는 다층 스트랜드를 압출하였다. 압출된 스트랜드를 수랭시키고, 펠릿타이저로 절단하여, 1 개 당의 평균 중량이 1.6 mg 인 수지 입자를 얻었다.

[0180] (발포 입자의 조제)

[0181] 얻어진 수지 입자 1 kg 을, 수성 분산매인 물 3 L 와 함께, 내용량 5 L 의 밀폐 용기 내에 공급하였다. 또한, 수지 입자 100 중량부에 대하여 무기 분산제로서 카올린 0.3 중량부, 계면 활성제 (상품명 : 네오겐, 다이이치 공업 제약 주식회사 제조, 도데실벤젠술폰산나트륨) 0.004 중량부 (유효 성분으로서) 를 각각 첨가하였다.

[0182] 이어서, 밀폐 용기 내에 발포제로서 이산화탄소를 압입하고, 게이지압으로 2.0 MPa (G) 가 될 때까지 가압하였다. 또, (G) 를 부여한 압력은, 게이지압, 요컨대 대기압을 기준으로 한 압력의 값이다. 그 후, 밀폐 용기 내를 교반하면서 2 ℃/분의 승온 속도로 발포 온도 (162 ℃) 가 될 때까지 가열 승온시키며, 동 온도에서 15 분간 유지하였다. 이에 따라, 얻어지는 발포 입자의 DSC 측정에 의한 흡열 곡선에 고온 피크가 나타나도록 조정하였다.

[0183] 그 후, 밀폐 용기의 내용물 (수지 입자 및 물) 을 대기압 하에 방출하여, 부피 밀도 47 kg/㎥ 의 발포 입자 (1 단 발포 입자) 를 얻었다.

[0184] 상기 서술한 바와 같이 얻은 1 단 발포 입자를 기온 23 ℃, 상대 습도 50 %, 1 atm 의 환경에 24 시간 방치하며 양생을 실시하였다. 그리고 가압할 수 있는 밀폐 용기에 양생 후의 1 단 발포 입자를 충전시키고, 당해 밀폐 용기 내의 압력을 상압에서부터 상승시켜 발포 입자를 가압하였다. 발포 입자를 가압한 상태를 소정 시간 유지하며 공기를 발포 입자의 기포 내에 함침시켰다. 그 후, 밀폐 용기로부터 1 단 발포 입자를 취출하고, 발포 입자의 기포 내의 압력이 0.5 MPa (G) 인 1 단 발포 입자를 얻었다. 그 후, 이 1 단 발포 입자를 2 단 발포 장치에 공급하였다. 그 장치 내에, 스팀을 공급하여 1 단 발포 입자를 발포시켜, 부피 밀도 23 kg/㎥ 의 발포 입자를 얻었다. 2 단 발포에 의해 얻어진 당해 발포 입자를 이하의 측정이나 발포 입자 성형체의 제조 등에 사용하였다.

[0185] (발포 입자의 부피 밀도)

[0186] 측정에 제공되는 발포 입자를 기온 23 ℃, 상대 습도 50 %, 1 atm 의 환경 중에서 24 시간 이상 방치하며 양생하였다. 양생 후의 발포 입자군 (중량 W ; 30 g) 을, 메스 실린더 내에 충전시키고, 메스 실린더 저면에서 플로어면을 수 회 가볍게 두드림으로써, 메스 실린더 내의 발포 입자군의 충전 높이를 안정시켰다. 메스 실린더의 눈금이 가리키는 발포 입자군의 부피 체적 V (L) 를 판독하였다. 그리고 상기 발포 입자군의 중량 W 를 체적 V 로 나눴다 (W/V). 이에 따라 구해진 값을 kg/㎥ 로 단위 환산함으로써, 발포 입자의 부피 밀도 (kg/㎥) 를 산출하였다.

[0187] (발포 입자의 전체 융해 열량 및 고온 피크 열량)

[0188] 약 2 mg 의 발포 입자를 시험편으로 하였다. JIS K7122 : 1987년에 기재된 플라스틱의 전이 열 측정 방법에 따라 시험편을 가열 용융시키고, 이 때 DSC 곡선을 얻었다. 측정 온도 범위는 23 ℃ 에서부터 시험편의 융해 피크 종료 시보다 30 ℃ 높은 온도까지로 하고, 가열 시의 승온 속도는 10 ℃/분으로 하였다.

[0189] 이와 같이 하여 얻어진 DSC 곡선을 도 4 에 나타낸다. 당해 DSC 곡선에 있어서, DSC 곡선 상에 있어서의 80 ℃ 에 상당하는 점 I 과, 발포 입자의 융해 종료 온도에 상당하는 점 II 를 연결하는 직선을 그었다. 또, 융해 종료 온도는, 고온 피크 b 에 있어서의 고온측의 끝점이며, DSC 곡선에 있어서의 고온 피크 b 와 고온 피크 b 보다 고온측인 베이스 라인의 교점이다.

[0190] 도 4 에 나타내는 바와 같이, 점 I 과 점 II 를 연결하는 직선을 그은 후, 고유 피크 a 와 고온 피크 b 의 사이

에 존재하는 극대점 III 을 통과하고 그래프의 세로축에 평행한 직선과 점 I 과 점 II 를 연결한 직선의 교점을 IV 로 하였다.

[0191] 그리고, 점 I 과 점 IV 를 연결하는 직선, 점 III 과 점 IV 를 연결하는 직선, 및 점 I 과 점 III 을 연결하는 DSC 곡선의 면적을 고유 피크 a 의 면적으로 하였다. 또한 점 IV 와 점 II 를 연결하는 직선, 점 III 과 점 IV 를 연결하는 직선, 및 점 III 과 점 II 를 연결하는 DSC 곡선에 의해 둘러싸인 부분 (사선 부분) 의 면적을 고온 피크 b 의 면적으로 하였다. 상기 서술한 바와 같이 구한 고유 피크 a 의 면적과 고온 피크 b 의 면적의 합계로부터 발포 입자의 전체 융해 열량을 산출하고, 고온 피크 b 의 면적으로부터 발포 입자의 고온 피크 열량을 산출하였다.

[0192] (발포 입자 성형체의 제조)

[0193] 얻어진 발포 입자를, 가압할 수 있는 밀폐 용기에 충전시키고, 당해 밀폐 용기 내의 압력을 상압에서부터 상승시켜 발포 입자를 가압하였다. 발포 입자를 가압한 상태를 소정 시간 유지하며 공기를 발포 입자의 기포 내에 함침시켰다. 그 후, 밀폐 용기로부터 발포 입자를 취출하고, 발포 입자의 기포 내의 압력이 0.1 MPa (G) 인 발포 입자를 얻었다.

[0194] 얻어진 발포 입자를, 세로 350 ㎜ × 가로 200 ㎜ × 두께 50 ㎜ 의 평판 형상의 성형 캐비티를 갖는 성형형 (금형) 에 충전시켜 이하의 가열 방법으로 가열을 실시하였다. 가열 방법은, 금형의 양면에 형성된 드레인 밸브를 개방한 상태에서 당해 금형에 스팀을 공급하여 예비 가열 (배기 공정) 을 실시하였다. 그 후, 금형의 일방측으로부터 스팀을 공급하여 가열하고, 그리고 금형의 타방측으로부터 스팀을 공급하여 가열을 실시하였다. 계속해서, 금형의 양측으로부터 0.36 MPa (G) 의 스팀을 공급하여 가열하였다. 가열 종료 후, 금형의 성형면에 발생하는 압력이 0.04 MPa (G) 가 될 때까지 수랭시킨 후, 금형을 개방하고 발포 입자 성형체를 취출하였다. 얻어진 발포 입자 성형체를 80 ℃ 의 오븐에서 12 시간 양생한 후, 실온까지 서랭시켜 판 형상의 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0195] <실시예 2>

[0196] 열가소성 폴리머층 형성 재료에 NOR 형 힌더드 아민을 표 1 의 배합 비율로 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0197] <실시예 3, 4>

[0198] 심층 성형 재료에 첨가하는 NOR 형 힌더드 아민의 종류를 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다. 또, NOR 형 힌더드 아민으로서 실시예 3 에서는 「주식회사 ADEKA 제조, 상품명 FP-T80 (분자량 681)」을 사용하고, 실시예 4 에서는 「BASF 사 제조, 상품명 Tinuvin123 (분자량 737)」을 사용하였다.

[0199] <실시예 5>

[0200] 수지 입자에 있어서의 열가소성 폴리머층과 심층의 중량 비율을 표 1 에 나타내는 수치로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0201] <실시예 6>

[0202] 실시예 1 과 동일하게 발포 입자 (1 단 발포 입자) 를 얻었다. 이 1 단 발포 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 수순으로 표 1 에 나타내는 부피 밀도가 되도록 2 단 발포를 실시하여, 실시예 1 과는 발포 배율이 상이한 발포 입자를 조제하였다. 이 발포 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0203] <실시예 7>

[0204] 심층 형성 재료에 첨가하는 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율을 표 1 에 나타내는 수치로 바꾼 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0205] 어느 실시예에서도, 융착성 및 난연성이 우수한 발포 입자 성형체가 제조되었다. 또한 분자량이 더 작은

NOR 형 힌더드 아민을 사용한 실시예 3, 4 에서는, 색조의 불균일이 양호하게 억제되어, 특히 외관이 우수한 발포 입자 성형체가 제조되었다.

[0206] <비교예 1>

[0207] 열가소성 폴리머층을 형성하지 않고, 심층 형성 재료로 단층의 입자로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0208] 비교예 1 에서 제조된 발포 입자는, 열가소성 폴리머층을 갖지 않고, 표층의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 높으므로, 이것을 사용하여 제조된 발포 입자 성형체의 융착성이 불량하였다.

[0209] <비교예 2>

[0210] 열가소성 폴리머층 형성 재료에 NOR 형 힌더드 아민을 표 1 의 배합 비율로 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 조작에 의해 수지 입자를 조제하였다. 이 수지 입자를 사용하며, 실시예 1 과 동일한 방법으로 발포 입자 성형체를 얻었다.

[0211] 얻어진 발포 입자는, 열가소성 폴리머층의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 높으므로, 이것을 사용하여 제조된 발포 입자 성형체의 융착성이 불량하였다.

[0212] <성형체 평가>

[0213] 발포 입자 성형체의 겉보기 밀도 :

[0214] 발포 입자 성형체의 중량을, 치수에 기초하여 산출되는 체적으로 나눈 값을 발포 입자 성형체의 겉보기 밀도 (kg/㎥) 로 하였다.

[0215] 융착성 :

[0216] 발포 입자 성형체의 융착성을, 발포 입자 성형체를 파단했을 때의 파단면에 노출된 발포 입자 중, 재료가 파괴된 발포 입자의 수의 비율에 기초하여 구하였다. 구체적으로는, 먼저, 발포 입자 성형체로부터 시험편 (세로 100 ㎜ × 가로 100 ㎜ × 두께 : 성형체의 두께) 을 잘라내고, 커터 나이프로 각 시험편의 두께 방향으로 약 5 ㎜ 의 절입을 넣은 후, 절입부로부터 시험편을 파단시켰다. 다음으로, 발포 입자 성형체의 파단면에 존재하는 발포 입자의 개수 (n) 와 재료가 파괴된 발포 입자의 개수 (b) 를 측정하고, (b) 와 (n) 의 비 (b/n) 를 백분율로 나타내어 융착률 (%) 로 하고, 이하와 같이 평가하였다.

[0217] ○ (Good) : 융착률이 80 % 이상.

[0218] △ (Normal) : 융착률이 80 % 미만 40 % 이상.

[0219] × (Bad) : 융착률이 40 % 미만.

[0220] 연소성 :

[0221] FMVSS No.302 에 규정된 연소성 시험 방법에 준한 방법에 의해 발포 입자 성형체의 난연성 평가를 실시하였다. 구체적으로는, 먼저, 발포 입자 성형체를 절단함으로써, 폭 102 ㎜, 두께 12.7 ㎜ 의 판 형상을 나타내고, 길이 350 ㎜ 의 변과 폭 102 ㎜ 의 변에 둘러싸인 면의 일방이 스킨면인 시험체를 제조하였다. 이 시험체에 있어서의, 길이 방향의 기단으로부터 38 ㎜ 떨어진 위치에 개시선을 그음과 함께, 기단으로부터 292 ㎜ 떨어진 위치에 종료선을 그었다. 이 시험체를 사용하며 스킨면이 버너의 불꽃에 닿도록 하여 FMVSS No.302 와 동일한 방법에 의해 연소성 시험을 실시하였다. 그리고, 이하와 같이 평가하였다.

[0222] ◎ (Very Good) : 자기 소화성을 나타냈다.

[0223] ○ (Good) : 연소 속도가 80 ㎜/분 미만이었다.

[0224] × (Bad) : 연소 속도가 80 ㎜/분 이상이었다.

[0225] 색조의 불균일 (외관) :

[0226] 발포 입자 성형체의 판면으로부터 무작위로 30 개 지점의 측정 위치를 설정하였다. 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조 「CM-5」) 를 사용하여 이들 측정 위치의 색조를 측정하고, CIE 1976 L*a*b* 색 공간에 있어서의 색 좌표를 취득하였다. 또, 색조의 취득은 반사 측정으로 실시하고, 측정 직경은 φ8 ㎜ 로 하

고, 측정 방식은 SCE 방식으로 하였다.

[0227] 전술한 30 개 지점의 측정 위치에서 얻어진 색 좌표에 있어서의 L* 값의 최대값과 최소값의 차이를 이하의 기준으로 평가하였다.

[0228] 또, 각 비교예에 있어서의 발포 입자 성형체는, 모두 융착성 및 표면성의 일방이 불량하였기 때문에, 색조의 불균일에 대해서는 평가하지 않았다.

[0229] ◎ (Very Good) : L* 값의 최대값과 최소값의 차이가 5 미만

[0230] ○ (Normal) : L* 값의 최대값과 최소값의 차이가 5 이상

표 1

[0231]

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2
수지입자	심층	기재 수지 융점 (℃)	153	153	153	153	153	153	153	153	153
		종류	NOR116	NOR116	FP-T80	Tinuvin123	NOR116	NOR116	NOR116	NOR116	NOR116
		힌더드 아민	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형	NOR형
		배합 비율 (중량%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3
	CB	배합 비율 (중량%)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	열가소성 폴리머층	기재 수지 융점 (℃)	143	143	143	143	143	143	143	-	143
		종류	-	NOR116	-	-	-	-	-	-	NOR116
		힌더드 아민	-	NOR형	-	-	-	-	-	-	NOR형
		배합 비율 (중량%)	0	0.1	0	0	0	0	0	-	1
	CB	배합 비율 (중량%)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	-	3.1
	심층 (중량%) / 열가소성 폴리머층 (중량%)		95/5	95/5	95/5	95/5	98/2	95/5	95/5	- (단층)	95/5
발포입자	부피 밀도 (k g / m^3)		23	23	23	23	23	18	23	23	23
	전체 융해 열량 (J/g)		90	90	90	90	90	90	90	90	90
	고온 피크 열량 (J/g)		20	20	20	20	20	20	20	20	20
	열가소성 폴리머층 중의 힌더드 아민의 배합 비율 (중량%)		0	0.10	0	0	0	0	0	0.30	1.00
	발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율 (중량%)		0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.10	0.30	0.34
	발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율에 대한, 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율의 비		0	0.34	0	0	0	0	0	1.0	3.0
성형체 평가	겉보기 밀도 (k g / m^3)		25	25	25	25	25	20	25	25	25
	융착성		○	○	○	○	○	○	○	×	×
	난연성 (FMVSS)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	색조의 불균일 (외관)		○	○	◎	◎	○	○	○	-	-

[0232] 상기 실시형태는, 이하의 기술 사상을 포함하는 것이다.

[0233] (1) NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자로서,

[0234] 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자는, 표면에 열가소성 폴리머층을 갖고,

[0235] 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고,

[0236] 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 발포 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

[0237] (2) 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.2 중량% 이하 (다만, 0 을 포함한다) 인, 상기 (1) 에 기재된 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

[0238] (3) 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자 중의 상기 열가소성 폴리머층의 비율이 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하인, 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 폴리프로필렌계 수지 발포 입자.

[0239] (4) 상기 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 부피 밀도가 10 kg/m³ 이상 500 kg/m³ 이하인, 상기 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 폴리프로필렌계 수지 발포 입자

[0240] (5) 폴리프로필렌계 수지를 기재 수지로 하고, NOR 형 힌더드 아민을 함유하는 심층에, 열가소성 폴리머층을 피복하는 피복 공정, 및

[0241] 상기 피복 공정에 의해 얻어진 상기 심층과 상기 열가소성 폴리머층을 갖는 수지 입자를 발포시켜 폴리프로필렌계 수지 발포 입자를 얻는 발포 공정을 포함하고,

[0242] 상기 수지 입자에 있어서, 상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이 0.03 중량% 이상 0.5 중량% 이하이고, 또한 상기 열가소성 폴리머층 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율이, 상기 수지 입자 중의 NOR 형 힌더드 아민의 배합 비율보다 적은 (다만, 0 을 포함한다) 것을 특징으로 하는 폴리프로필렌계 수지 발포 입자의 제조 방법.

부호의 설명

[0243] 10 · · · 수지 입자

11 · · · 심층

12 · · · 열가소성 폴리머층

20 · · · 폴리프로필렌계 수지 발포 입자

22 · · · 열가소성 폴리머층

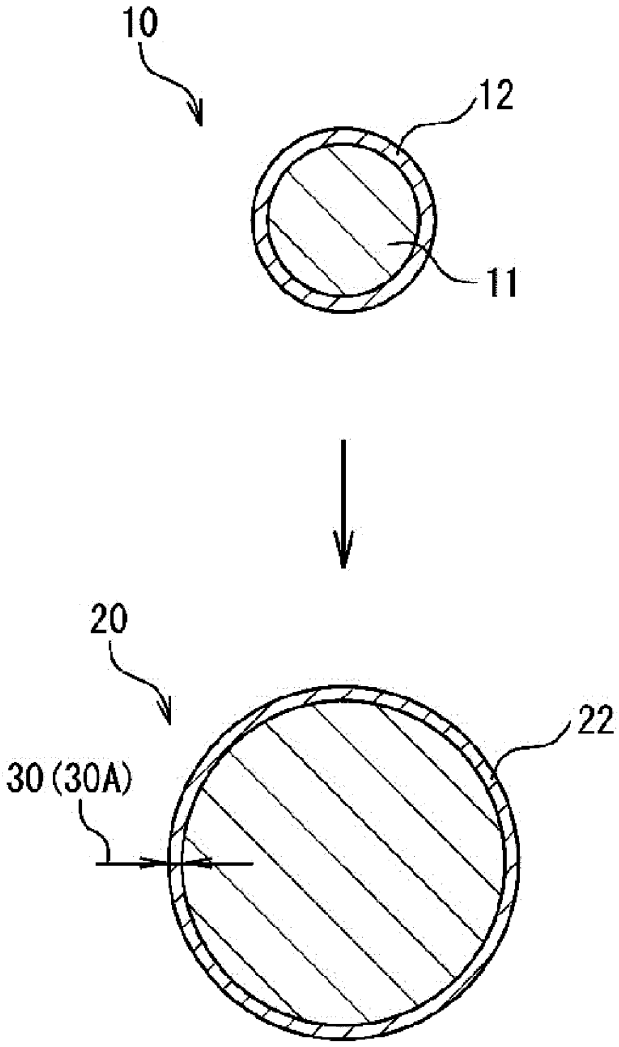
30, 30A, 30B · · · 표층

101 · · · 수지 입자 본체

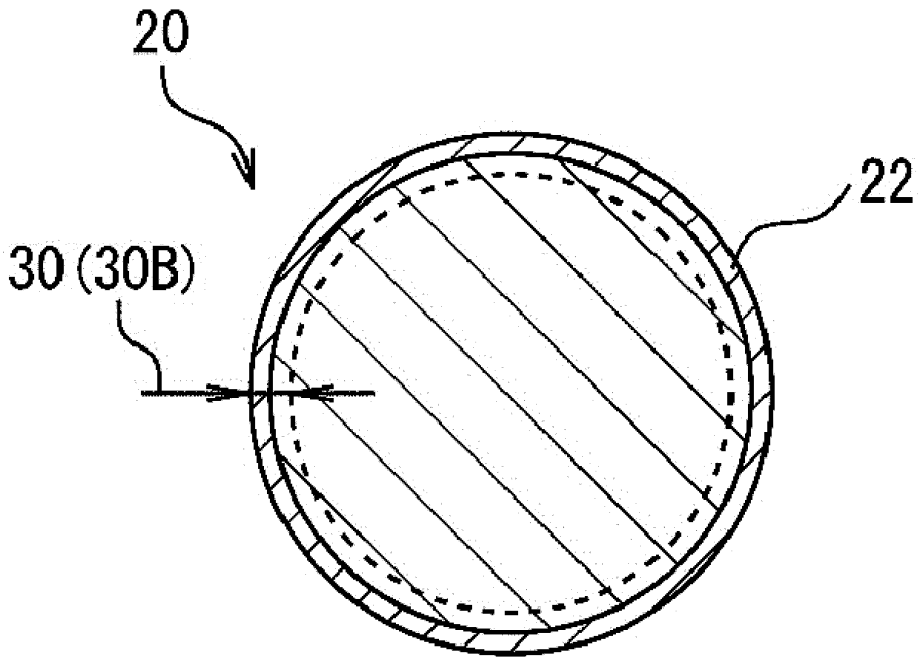
102 · · · 발포 입자 본체

도면

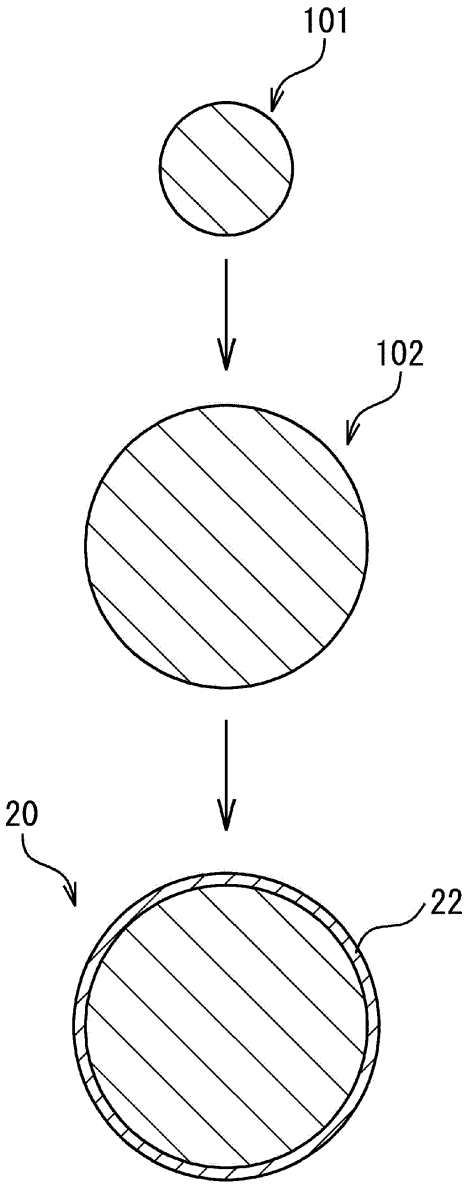
도면1



도면2



도면3



도면4

