

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6696902号
(P6696902)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月27日 (2020.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/10 (2006.01)

C O 8 J 9/10 C E R

C O 8 L 23/10 (2006.01)

C O 8 L 23/10

C O 8 L 23/04 (2006.01)

C O 8 L 23/04

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

C O 8 K 5/23 (2006.01)

C O 8 K 5/23

請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-541449 (P2016-541449)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月24日 (2016.3.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/059487
 (87) 国際公開番号 W02016/158701
 (87) 国際公開日 平成28年10月6日 (2016.10.6)
 審査請求日 平成30年11月1日 (2018.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-73817 (P2015-73817)
 (32) 優先日 平成27年3月31日 (2015.3.31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100207756
 弁理士 田口 昌浩
 (74) 代理人 100129746
 弁理士 虎山 滋郎
 (72) 発明者 宇野 拓明
 埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学
 工業株式会社内
 (72) 発明者 三上 洋輝
 埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学
 工業株式会社内

審査官 相田 元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂を含む樹脂 (A) と、アゾジカルボンアミド (B) と、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種以上の塩基性マグネシウム (C) とを含むポリオレフィン系樹脂組成物を架橋及び発泡してなる架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体であって、

前記ポリオレフィン系樹脂組成物において、前記塩基性マグネシウム (C) が、前記樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.05 ~ 0.5 質量部配合されるとともに、
 前記塩基性マグネシウム (C) の平均粒径が 0.1 ~ 1.5 μm であり、自動車用内装材に用いられる、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系樹脂組成物において、アゾジカルボンアミド (B) が、前記樹脂 (A) 100 質量部に対して、3 ~ 12 質量部配合される請求項 1 に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【請求項 3】

前記樹脂 (A) が、前記ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレン系樹脂を 50 質量 % 以上含む請求項 1 又は 2 に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【請求項 4】

前記樹脂 (A) が、前記ポリオレフィン系樹脂として、さらに、ポリエチレン系樹脂を 1 ~ 50 質量 % 含む請求項 3 に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【請求項 5】

密度が $0.02 \sim 0.20 \text{ g/cm}^3$ である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体をさらに成形することで得られる自動車用内装材。

【請求項 7】

ポリオレフィン系樹脂を含む樹脂 (A) と、アゾジカルボンアミド (B) と、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種以上の塩基性マグネシウム (C) とを含むポリオレフィン系樹脂組成物を押出機により押し出して、その押し出したポリオレフィン系樹脂組成物を架橋及び発泡して、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体を得る架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法であって、

前記ポリオレフィン系樹脂組成物において、前記塩基性マグネシウム (C) が、前記樹脂 (A) 100 質量部に対して $0.05 \sim 0.5$ 質量部配合されるとともに、前記塩基性マグネシウム (C) の平均粒径が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、自動車用内装材に用いられる、架橋ポリオレフィン系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、樹脂組成物を架橋し、かつ発泡してなる架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、天井材、ドア、インストルメントパネル等の自動車用内装材には、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体を二次加工したものが広く使用されている。架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造には、一般的にアゾジカルボンアミドが発泡剤として使用される。アゾジカルボンアミドは、発泡後に微量の分解残渣物を樹脂中に残存させるが、その分解残渣物の一部は昇華性があるため、フォギングの原因となることがある。フォギングとは、内装材として用いられる樹脂材料や樹脂発泡体から発生する微量の昇華物がフロントガラス等の内面に付着して曇りを生じさせる現象である。

【0003】

アゾジカルボンアミドを原因とするフォギングを防止するために、例えば、特許文献 1 には、アゾジカルボンアミドとともに、塩基性マグネシウム化合物及び/又は塩基性カルシウム化合物を樹脂に配合することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3532791 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、ポリオレフィン系樹脂発泡体は、押出機を使った連続生産により製造されることがある。押出機で生産した場合、樹脂の劣化により生じた滞留物が押出機内部に溜まるがあるが、滞留物が発泡体組成物に混入されると、滞留物付近で破泡が引き起こり、巨大気泡が生じることがある。このような巨大気泡の発生は、特許文献 1 のように、塩基性マグネシウム化合物や塩基性カルシウム化合物等を配合した場合、特に起こりやすくなる。樹脂発泡体は、巨大気泡があると、外観が悪化して、自動車用内装材用に使用することが困難になる。

【0006】

本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、押出機等を使

10

20

30

40

50

用して発泡体を製造するような場合であっても、フォギングの発生を適切に防止しつつ、破泡による巨大気泡の発生を抑制することが可能なポリオレフィン系樹脂発泡体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、粒径が小さい特定の塩基性マグネシウムを所定量使用することで、アゾジカルボンアミドによるフォギングを防止しつつも、巨大気泡の発生が抑制できることを見出し、以下の本発明を完成させた。

(1) ポリオレフィン系樹脂を含む樹脂(A)と、アゾジカルボンアミド(B)と、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種以上の塩基性マグネシウム(C)とを含むポリオレフィン系樹脂組成物を架橋及び発泡してなる架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体であって、

10

前記ポリオレフィン系樹脂組成物において、前記塩基性マグネシウム(C)が、前記樹脂(A)100質量部に対して0.05~0.5質量部配合されるとともに、

前記塩基性マグネシウム(C)の平均粒径が0.1~15 μm である架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

(2) 前記ポリオレフィン系樹脂組成物において、アゾジカルボンアミド(B)が、前記樹脂(A)100質量部に対して、3~12質量部配合される上記(1)に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

(3) 前記樹脂(A)が、前記ポリオレフィン系樹脂として、ポリプロピレン系樹脂を50質量%以上含む上記(1)又は(2)に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

20

(4) 前記樹脂(A)が、前記ポリオレフィン系樹脂として、さらに、ポリエチレン系樹脂を1~50質量%含む上記(3)に記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

(5) 密度が0.02~0.20 g/cm^3 である上記(1)~(4)のいずれかに記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかに記載の架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体をさらに成形することで得られる自動車用内装材。

(7) ポリオレフィン系樹脂を含む樹脂(A)と、アゾジカルボンアミド(B)と、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種以上の塩基性マグネシウム(C)とを含むポリオレフィン系樹脂組成物を押出機により押し出して、その押し出したポリオレフィン系樹脂組成物を架橋及び発泡して、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体を得る架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法であって、

30

前記ポリオレフィン系樹脂組成物に、前記塩基性マグネシウム(C)が、前記樹脂(A)100質量部に対して、0.05~0.5質量部配合されるとともに、

前記塩基性マグネシウム(C)の平均粒径が0.1~15 μm である架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体において、アゾジカルボンアミドによるフォギングを防止しつつ、巨大気泡の発生も抑制することが可能になる。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明について実施形態を用いてより詳細に説明する。

本発明におけるポリオレフィン系樹脂発泡体(以下、単に「発泡体」ということがある。)は、ポリオレフィン系樹脂を含む樹脂(A)と、アゾジカルボンアミド(B)と、塩基性マグネシウム(C)とを含むポリオレフィン系樹脂組成物(以下、単に「樹脂組成物」ということがある。)を架橋及び発泡してなるものである。以下、樹脂組成物に含有される各成分について詳細に説明する。

【0010】

[樹脂(A)]

50

樹脂(A)としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂を含む樹脂が挙げられる。

(ポリプロピレン系樹脂)

ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンの単独重合体であるホモポリプロピレンや、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとの共重合体としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、ランダムブロック共重合体が挙げられるが、ランダム共重合体(すなわち、ランダムポリプロピレン)が好ましい。

プロピレン以外の α -オレフィンとしては、炭素数2のエチレン、又は、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどの炭素数4~10程度の α -オレフィンが挙げられるが、これらの中では、成形性及び耐熱性の観点から、エチレンが好ましい。なお、共重合体において、これら α -オレフィンは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、ポリプロピレン系樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上のものを併用してもよい。

【0011】

また、ランダムポリプロピレンは、プロピレン50質量%以上100質量%未満と、プロピレン以外の α -オレフィン50質量%以下とを共重合させて得られることが好ましい。ここで、共重合体を構成する全モノマー成分に対して、プロピレンが80~99.9質量%、プロピレン以外の α -オレフィンが0.1~20質量%であることがより好ましく、プロピレンが90~99.5質量%、プロピレン以外の α -オレフィンが0.5~10質量%であることが更に好ましく、プロピレンが95~99質量%、プロピレン以外の α -オレフィンが1~5質量%であることがより更に好ましい。

【0012】

(ポリエチレン系樹脂)

ポリエチレン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン系樹脂、中密度ポリエチレン系樹脂、高密度ポリエチレン系樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂が挙げられるが、これらの中では直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂(LLDPE)が好ましい。

直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂は、密度が 0.910 g/cm^3 以上 0.950 g/cm^3 未満のポリエチレンであり、好ましくは密度が $0.910\sim 0.930\text{ g/cm}^3$ のものである。発泡体は、密度が低い直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂を含有することで、樹脂組成物を発泡体に加工する際の加工性や、発泡体を成形体に成形する際の成形性等が良好になりやすい。なお、上記樹脂の密度はJIS K7112に準拠して測定したものである。

直鎖状低密度ポリエチレンは、通常、エチレンを主成分(全モノマーの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上)とした、エチレンと少量の α -オレフィンの共重合体である。ここで、 α -オレフィンとしては、炭素数3~12、好ましくは炭素数4~10のものが挙げられ、具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。なお、共重合体において、これら α -オレフィンは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

また、ポリエチレン系樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上のものを併用してもよい。

【0013】

樹脂(A)は、ポリオレフィン系樹脂を含有するものである。樹脂(A)は、上記したポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、又はこれらの混合物からなるものでもよいが、上記した樹脂以外のポリオレフィン系樹脂成分を含んでいてもよい。

そのような樹脂成分は、具体的には、エチレン-プロピレン-ゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アルキルアクリレート共重合体、又はこれらに

無水マレイン酸を共重合した変性共重合体等が挙げられる。

また、樹脂（Ａ）は、ポリオレフィン系樹脂単独で構成されてもよいが、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、ポリオレフィン系樹脂以外の樹脂成分を含んでもよい。

ポリオレフィン系樹脂は、樹脂組成物に含有される樹脂（Ａ）全量に対して、通常７０質量％以上含有されるものであり、好ましくは８０～１００質量％、より好ましくは９０～１００質量％含有される。

【００１４】

また、樹脂（Ａ）は、上記したポリプロピレン系樹脂を、樹脂組成物に含有される樹脂（Ａ）全量基準で、５０質量％以上含有することが好ましく、５５～９０質量％含有することがより好ましい。

10

ここで、ポリプロピレン系樹脂は、ランダムポリプロピレンであることが好ましいが、ホモポリプロピレンとランダムポリプロピレンの混合物であってもよい。

発泡体は、このように、ポリプロピレン系樹脂を主成分とすることで、発泡体の機械的強度、耐熱性等を良好にすることが可能になる。また、ポリプロピレン系樹脂を主成分として使用することで、後述する押出機内部における樹脂温度が高くなり、押出機内部で樹脂が劣化して滞留物が発生しやすくなる。そのような滞留物は、樹脂組成物に混入されると、巨大気泡の要因となりやすいが、本発明では、フォギングを防止するための（Ｃ）成分を、小粒径とし、かつ配合量も一定範囲とすることで、巨大気泡の発生を防止している。

【００１５】

20

さらに、樹脂（Ａ）は、ポリオレフィン系樹脂として上記ポリプロピレン系樹脂に加えて、上記したポリエチレン系樹脂を含有することが好ましい。この場合、ポリエチレン系樹脂は、樹脂組成物に含有される樹脂（Ａ）全量に対して、１～５０質量％であることが好ましく、１０～４５質量％含有されることがより好ましい。

樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂に加えてポリエチレン系樹脂を含有することで、機械的強度、耐熱性等を高めつつ、加工性、成形性も良好にしやすくなる。なお、ポリエチレン系樹脂は、上記したように直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂であることが好ましい。

【００１６】

[アゾジカルボンアミド（Ｂ）]

本発明の樹脂組成物は、アゾジカルボンアミド（Ｂ）を含有する。アゾジカルボンアミド（Ｂ）は、加熱されることで分解して発泡する熱分解型発泡剤であり、例えば後述する工程（３）にて分解して樹脂組成物を発泡させるものである。

30

樹脂組成物においてアゾジカルボンアミド（Ｂ）は、樹脂（Ａ）１００質量部に対して、２～２０質量部配合されることが好ましく、３～１２質量部配合されることがより好ましい。

（Ｂ）成分の配合量を上記範囲内とすることで、発泡体の気泡を破裂させずに適切に発泡しやすくなる。また、比較的発泡倍率が高い（すなわち、密度が低い）発泡体を成形することも可能になる。

【００１７】

また、樹脂組成物が、ポリプロピレン系樹脂を主成分として含有する場合、樹脂組成物の発泡（すなわち、（Ｂ）成分の分解）は、比較的高温環境下で行われる。そのため、（Ｂ）成分の分解残渣が昇華物として発生しやすくなるが、そのような場合であっても、後述する所定の（Ｃ）成分を一定量使用することで、（Ｂ）成分の昇華物が要因となって発生するフォギングが防止されやすくなる。

40

【００１８】

[塩基性マグネシウム（Ｃ）]

本発明で使用される塩基性マグネシウム（Ｃ）は、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも１種以上である。本発明の樹脂組成物は、（Ｃ）成分として、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムのいずれか一方のみを含有してもよいし、両方を含有してもよい。

50

本発明では、上記したように、アゾジカルボンアミド (B) が加熱により分解されると、その一部が昇華物になるが、(C) 成分を含有することでそのような昇華物によるフォギングの発生が防止される。また、(C) 成分が小粒径であることで、巨大気泡の発生が抑制される。

【0019】

塩基性マグネシウム (C) の平均粒径は、具体的には、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ となるものである。平均粒径を上記範囲内とすることで、発泡体中に巨大気泡が形成されにくく、フォギングの発生も抑制できる。これら観点から、塩基性マグネシウム (C) の平均粒径は、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

なお、塩基性マグネシウム (C) の平均粒径は、メディアン径 (D50) であり、具体的には実施例記載の方法で測定されるものである。

10

【0020】

樹脂組成物において塩基性マグネシウム (C) は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、 $0.05 \sim 0.5$ 質量部配合されるものである。(C) 成分の配合量を上記範囲内とすることで、発泡体中の巨大気泡の発生を防止でき、フォギングの発生も十分に抑制できる。

以上の観点から、塩基性マグネシウム (C) は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、 $0.05 \sim 0.4$ 質量部配合されることが好ましく、 $0.05 \sim 0.3$ 質量部配合されることがより好ましい。

【0021】

本発明の樹脂組成物は、上記の (A)、(B)、及び (C) 成分以外にも添加剤を含有していてもよい。樹脂組成物に含有される好ましい添加剤としては、架橋助剤及び酸化防止剤が挙げられる。これらは、両方とも含有されていてもよいし、一方のみが含有されていてもよい。

20

【0022】

(架橋助剤)

架橋助剤としては、多官能モノマーを使用することができる。例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の3官能(メタ)アクリレート系化合物；トリメリット酸トリアリルエステル、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート等の1分子中に3個の官能基を持つ化合物；1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート等の2官能(メタ)アクリレート系化合物、ジビニルベンゼン等の1分子中に2個の官能基を持つ化合物；フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、エチルビニルベンゼン、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。架橋助剤は、単独で又は2以上を組み合わせで使用することができる。これらの中では、3官能(メタ)アクリレート系化合物がより好ましい。

30

架橋助剤を樹脂組成物に添加することによって、少ない電離性放射線量で樹脂組成物を架橋することが可能になる。そのため、電離性放射線の照射に伴う各樹脂分子の切断、劣化を防止することができる。

架橋助剤の含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して $0.2 \sim 10$ 質量部が好ましく、 $0.5 \sim 7$ 質量部がより好ましく、 $1 \sim 5$ 質量部が更に好ましい。この含有量が 0.2 質量部以上であると樹脂組成物を発泡する際、所望する架橋度に調整しやすくなる。また、 10 質量部以下であると樹脂組成物に付与する架橋度の制御が容易となる。

40

【0023】

(酸化防止剤)

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられるが、これらの中では、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましく、フェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤とを組み合わせ使用することがより好ましい。

例えば、フェノール系酸化防止剤としては、2, 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレ

50

ゾール、*n*-オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2-*tert*-ブチル-6-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等が挙げられる。これらのフェノール系酸化防止剤は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

また、硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)等が挙げられる。これらの硫黄系酸化防止剤は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

酸化防止剤の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.2~5質量部がより好ましい。

【0024】

また、樹脂組成物は、必要に応じて、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、尿素等の分解温度調整剤、難燃剤、金属害防止剤、帯電防止剤、安定剤、充填剤、顔料等の上記以外の添加剤を含有してもよい。さらに、樹脂組成物は、(B)成分以外の発泡剤を含有していてもよい。

【0025】

<発泡体>

本発明の発泡体は、上記した樹脂組成物を架橋し、かつ発泡してなるものである。発泡体の架橋度は、30~55%が好ましく、32~50%がより好ましい。

発泡体の架橋度が上記の範囲となることで、機械強度、柔軟性、成形性をバランスよく向上させることができる。なお、発泡体の架橋度の測定方法は、後述する実施例に記載されるとおりである。

発泡体は、シート状であることが好ましい。また、発泡体の厚みは、特に限定されないが、0.5~10mmであることが好ましく、より好ましくは0.8~8mmである。

このような厚みを有する発泡体は、自動車用内装材に適切に成形することが可能である。

【0026】

発泡体の密度(見かけ密度)は、特に限定されないが、柔軟性と強度をバランスよく良好にするために、0.02~0.20g/cm³が好ましく、より好ましくは0.03~0.15g/cm³である。

発泡体は、高倍率で発泡されることで、このように比較的低密度となると、一般的に、破泡が引き起こって巨大気泡が生じやすくなるが、本発明では、上記したように、フォング防止のための(C)成分が、小粒径でありかつ使用量も一定量であるため、巨大気泡が生じにくくなる。

【0027】

<発泡体の製造方法>

本発明の一実施形態に係る発泡体の製造方法は、少なくとも(A)、(B)、及び(C)成分を含有する樹脂組成物を、押出機により押し出して、その押し出した樹脂組成物を架橋及び発泡して、架橋ポリオレフィン系樹脂発泡体を得るものである。本製造方法は、具体的には、以下の工程(1)~(3)を有することが好ましい。

工程(1): 上記(A)、(B)、(C)成分、及び必要に応じて配合されるその他添加剤を押出機に供給して、(B)成分であるアゾジカルボンアミドの分解温度未満の温度で溶解、混練した後、押出機から押し出してシート状等の所定形状の樹脂組成物を得る工程

工程(2): 工程(1)で得た樹脂組成物に電離性放射線を照射して、架橋する工程

工程(3): 工程(2)で架橋した樹脂組成物を、アゾジカルボンアミド(B)の分解温度以上に加熱して発泡させ、発泡体を得る工程

【0028】

本製造方法で使用される押出機としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。また、押し出し機内部の樹脂温度は、好ましくは130～195、より好ましくは160～195である。

また、工程(2)において使用される電離性放射線としては、線、線、線、電子線等を挙げることができるが、電子線が好ましい。電離性放射線の照射量は、所望の架橋度を得ることができればよいが、0.1～10Mradが好ましく、0.2～5Mradがより好ましい。電離性放射線の照射量は、(A)、(B)、(C)成分、及びその他の添加剤等の影響があるため、通常は架橋度を測定しながら照射量を調整する。

工程(3)において、樹脂組成物を加熱発泡させる温度は、通常200～290、好ましくは220～280である。

また、工程(3)においては、発泡体は、発泡後、又は発泡されつつMD方向又はCD方向の何れか一方又は双方に延伸されてもよい。

なお、以上説明した製造方法は、本発明の製造方法の一実施形態であり、発泡体は他の製造方法で製造されてもよい。

【0029】

[成形体]

本発明においては、上記発泡体は、発泡体単体で、又は必要に応じて異種材料と重ね合わせたうえで、公知の方法で成形されて、成形体とすることが好ましい。成形方法としては、真空成形、圧縮成形、スタンピング成形等が挙げられるが、これらの中では真空成形が好ましい。また、真空成形には雄引き真空成形、雌引き真空成形があるが、雌引き真空成形であることが好ましい。また、異種材料としては、樹脂シート、熱可塑性エラストマーシート、布帛等のシート状のものが挙げられる。

成形体は、各種用途に使用可能であるが、好ましくは、自動車の天井材、ドア、インストルメントパネル等の自動車用内装材として使用される。

【実施例】

【0030】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0031】

各物性の測定方法、及び発泡体の評価方法は以下のとおりである。

(1) 平均粒径

塩基性マグネシウムの平均粒径は、HELOS(H2731)により、分散圧：2.00bar、引圧：72.00mbarで測定したメディアン径(D50)である。

(2) 架橋度

発泡体から約100mgの試験片を採取し、試験片の質量A(mg)を精秤する。次に、この試験片を120のキシレン30cm³中に浸漬して24時間放置した後、200メッシュの金網で濾過して金網上の不溶解分を採取、真空乾燥し、不溶解分の質量B(mg)を精秤する。得られた値から、下記式により架橋度(質量%)を算出した。

架橋度(質量%) = 100 × (B / A)

(3) 密度

発泡体の密度(見かけ密度)はJIS K 7222に準拠して測定したものである。

(4) 発泡体の厚み

ダイヤルゲージで計測した。

(5) フォギング評価

フォギング評価は、ISO 6452に準拠した設備で、発泡体を100 × 20時間養生後、ヘーズを測定することで行った。なお、ヘーズは日本電色工業社製NDH-300Aを用いて測定した。ヘーズが15%以下であるものを合格とした。

(6) 巨大気泡

得られた発泡体に巨大気泡があるかどうかを目視により観察した。目視観察は、実施例、比較例で得られたシート厚み4mmの発泡体に照度3,000lxの光を透過させて行い、巨大気泡が1個以下/3m²であったものを“A”とし、1個/3m²より多かった

10

20

30

40

50

ものを“B”とした。

【0032】

実施例1～8、比較例1～7

各実施例、比較例において、表1、2に示す各成分を、表1、2に示した部数で単軸押出機に投入して、樹脂温度190にて熔融混練して押し出し、厚さ2.0mmのシート状の樹脂組成物を得た。このシート状の樹脂組成物の両面に加速電圧800kVで電子線を1Mradの照射量で照射することにより樹脂組成物を架橋した。その後、架橋した樹脂組成物を熱風オープンによって250で5分間加熱し、その加熱により発泡させて厚み4mmの発泡シート（発泡体）とした。各実施例、比較例の発泡体の評価結果を表1、2に示す。

【0033】

【表1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合 (質量部)	ランダムPP	70	70	70	70	90	60	60	90
	LLDPE	30	30	30	30	10	40	40	10
	アゾジカルボンアミド	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	塩基性マグネシウム	0.08	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.5
	架橋助剤	3	3	3	3	4	3	3	4
	酸化防止剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	1	0.3
	酸化防止剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	1	0.3
塩基性 マグネシウム	種類	酸化	酸化	酸化	水酸化	酸化	酸化	酸化	酸化
	粒径(D50)(μm)	4	4	0.5	0.8	4	5	5	4
	架橋度(質量%)	45%	45%	45%	45%	42%	50%	51%	43%
発泡体 評価結果	密度(g/cm^3)	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
	厚み(mm)	4	4	4	4	4	4	4	4
	フォギング(ISO)	14%	11%	11%	11%	12%	14%	8%	5%
	巨大気泡(目視)	A	A	A	A	A	A	A	A

【表2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合 (質量部)	ランダムPP	70	70	70	70	60	90	90
	LLDPE	30	30	30	30	40	10	10
	アゾジカルボンアミド	8.5	8.5	8.5	8.5	1	8.5	8.5
	塩基性マグネシウム	0.02	0.6	0.2	—	0.04	0.2	0.02
	架橋助剤	3	3	3	3	3	4	4
	酸化防止剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	3	0.3	0.3
	酸化防止剤2	0.3	0.3	0.3	0.3	3	0.3	0.3
塩基性 マグネシウム	種類	酸化	酸化	酸化	—	酸化	酸化	水酸化
	粒径(D50)(μm)	4	4	17	—	4	16	2
	架橋度(質量%)	45%	45%	45%	45%	50%	42%	44%
発泡体 評価結果	密度(g/cm^3)	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
	厚み(mm)	4	4	4	4	4	4	4
	フォギング(ISO)	19%	9%	17%	25%	23%	21%	23%
	巨大気泡(目視)	A	B	B	A	A	B	A

なお、表1、2において、“酸化”は、塩基性マグネシウムが酸化マグネシウムであることを、“水酸化”は、塩基性マグネシウムが水酸化マグネシウムであることを示す。

【0034】

表1、2における樹脂及び添加剤は以下のとおりである。

ランダムPP：エチレン-プロピレンランダム共重合体 製品名：EG7F、日本ポリプロ社製、MFR=1.3g/10分、エチレン量：3質量%

LLDPE：直鎖状低密度ポリエチレン、製品名：5220G、ダウケミカル日本社製、密度：0.915g/cm³

架橋助剤：トリメチロールプロパントリメタクリレート

酸化防止剤1：2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

酸化防止剤2：ジラウリルチオジプロピオネート

【 0 0 3 5 】

以上の実施例 1 ～ 8 では、小粒径の塩基性マグネシウムを所定量配合したことで、フォギングの発生を防止しつつ、巨大気泡の発生が抑制され、自動車用内装材として好適に使用可能な発泡体を得ることができた。

それに対して、比較例 1、4、5、7 では、塩基性マグネシウムが配合されず、また配合量が少なかったため、フォギングを十分に抑制することができなかった。一方で、比較例 2 では、フォギングを抑制できたが、塩基性マグネシウムの配合量が多すぎたため、巨大気泡が見られ外観が悪化した。さらに、比較例 3、6 では、塩基性マグネシウムの粒径が大きかったため、配合量が適切であるにもかかわらず、フォギングが十分に抑制できず、さらには、巨大気泡が見られて外観も悪化した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 23/00 (2006.01) C 0 8 L 23/00

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 4 5 2 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 8 0 8 3 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 1 9 0 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
B 2 9 C 4 7 / 0 0
C 0 8 K 3 / 2 2
C 0 8 K 5 / 2 3
C 0 8 L 2 3 / 0 0
C 0 8 L 2 3 / 0 4
B 2 9 K 2 3 / 0 0
B 2 9 K 1 0 5 / 0 4
C 0 8 L 2 3 / 1 0