

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5873098号
(P5873098)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 9/18 (2006.01)	CO8J 9/18 CES
CO8L 25/06 (2006.01)	CO8L 9/18 CET
CO8L 23/02 (2006.01)	CO8L 25/06
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8L 23/02
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8L 53/00

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-538139 (P2013-538139)
(86) (22) 出願日	平成23年11月7日 (2011.11.7)
(65) 公表番号	特表2013-542302 (P2013-542302A)
(43) 公表日	平成25年11月21日 (2013.11.21)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/069489
(87) 國際公開番号	W02012/062682
(87) 國際公開日	平成24年5月18日 (2012.5.18)
審査請求日	平成26年10月31日 (2014.10.31)
(31) 優先権主張番号	10190893.7
(32) 優先日	平成22年11月11日 (2010.11.11)
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	ルックデシェル, ホルガー ドイツ、6 7 4 8 7 ザンクト マルティ ン、イム バンホルツ 1 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発泡性の改善された発泡性熱可塑性ビーズの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡剤含有ポリマー溶融物を、ダイプレートを経由して押出し、1.5~15 bar の範囲の圧力下で、液体含有チャンバー内でペレット化する、気孔を含む発泡性熱可塑性ポリマービーズの製造方法であって、

発泡剤含有ポリマー溶融物を用い、

該溶融物が、

発泡剤含有ポリマー溶融物に対して

0.1~5 質量% の核剤 D) と、

2~6 質量% の、実質的に該ポリマービーズ中に残留する発泡剤 E) と、

0.05~1 質量% の気孔形成用の共発泡剤 F) とを含み、

核剤 D) は、タルク、二酸化ケイ素、マイカ、粘土、ゼオライト、炭酸カルシウムまたはポリエチレンワックスであり、

発泡剤 E) は、脂肪族の C₃ - C₇ - 炭化水素またはこれらの混合物であり、

気孔形成用の共発泡剤 F) は、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウムまたはこれらの混合物である、

発泡性熱可塑性ポリマービーズの製造方法。

【請求項 2】

上記発泡剤含有ポリマー溶融物が、0.5 質量% 未満の水を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

上記液体含有チャンバーが、20～80の範囲の温度で運転される請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

上記発泡剤含有ポリマー溶融物が、上記発泡剤含有ポリマー溶融物に対して、

A) 45～97.79質量%のスチレンポリマーと、

B) 1～45質量%の、融点が105～140の範囲にあるポリオレフィンと、

C) 0.1～25質量%の、融点が105未満であるポリオレフィンと、

C) 0.1～25質量%のスチレン-ブタジエンブロックコポリマーまたはスチレン-イソブレンブロックコポリマーと、10

C) 0～10質量%のスチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマーと、

D) 0.1～5質量%の核剤と、

E) 2～6質量%の、実質的にポリマービーズ中に残留する発泡剤と、

F) 0.05～1質量%の気孔形成用の共発泡剤とを含む

請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡剤含有ポリマー溶融物をダイプレートを経由して押出成型し、1.5～15barの範囲の圧力の液体を含むチャンバー内でペレット化することを特徴とする気孔を含有する発泡性熱可塑性ポリマービーズの製造方法に関する。20

【背景技術】

【0002】

発泡性成型用発泡体は、懸濁プロセスで、ポリマーペレットの後含浸で、あるいは溶融押出プロセスで製造できる。出発原料と添加物の可能性の面から、溶融押出プロセスが特に融通性が高い。

【0003】

溶融含浸プロセスによる発泡性ポリマーの製造方法は既知である。いろいろなポリマー系に応用可能なことが多くの材料で実証されており、例えばアクリロニトリル含有スチレンコポリマー(WO2009/000872)や可塑化発泡性成型用発泡体(WO2009/112549)で実証されている。30

【0004】

成型用発泡体の性質はそのセル構造に大きく依存し、例えばセルのサイズまたはセルサイズ分布に大きく依存する。したがって、例えば熱的性質や機械的性質、光学的特性、感触をセルサイズを調整して変化させることができる。

【0005】

応用可能なプロセス上のまた技術上のパラメーターが少ないため、材料組成を変更することなくセル構造を変化させることは難しい。したがって、セルサイズを、核剤を用いて、例えば無機添加物やワックスなどの有機核剤を用いて制御することが多いが、これらは、この系に対して界面を形成し、ポリマーと核剤の間の境界相で不均一な核生成へのエネルギー障壁を低下させる40

【0006】

しかしながら、この種の核剤は効率が低いことがありまた発泡体の機械的性質や燃焼特性に悪影響を与えることがあるため、適当であるとはいがたい。例えばタルクなどの粒子状無機核剤を添加すると、曲げエネルギーや割れ耐性などの韌性を低下させことがある。無機核剤の結合を強化して機械的性質を向上させるために相溶化剤や表面改質された充填材を使用することもできるが、今度はこれらが低い核生成効率を示す。

【0007】

また、無機核剤が相分離を起こすためには、核生成が必要なポリマー中で低溶解度である必要がある。したがって、例えばオレフィン系ワックスは、オレフィン系ポリマー中で50

は使用できない。オレフィン系ワックス、例えばルワックス(R)などの有機核剤は、全ての材料に適しているのではない。また、強化スチレン発泡体は、オレフィン系核剤を使用できない。これは、これらがこの材料中で相分離を起こさず、ポリオレフィン相中に移動するためである。こうなると効果的な核生成を引き起こすことができない。セル密度の増加も、同様に低溶解度の発泡剤を使用して達成できる。しかしながら、この種の発泡剤は、非常に高い溶液圧力が必要であるとともに、前発泡されたビーズまたは完全発泡後の成型物中で長い滞留時間を示す。即ち、そのプロセスと用途に特異的な欠点を有している。

【0008】

現在まで、発泡性ポリマーの発泡体構造と発泡体性能の制御に有機発泡剤と不活性ガスを使用することについては、記載があまりない。いくつかの関連特許明細書を以下に示すが、これらは発泡体押出だけでなく、発泡性ビーズと発泡後のビーズに関するものである。

【0009】

WO 2004 / 022636 には、水を発泡剤とする発泡体ビーズの製造が記述されている。水との相溶性を向上させるために、エタノールやアセトンなどの可溶化剤が用いられている。また、ペンタン、ブタン及び/又はCO₂などの他の発泡剤も使用されている。水添加の主な目的は、発泡性ペレット中の有機発泡剤の量の削減であり、セルサイズへの効果については記載が無い。

【0010】

DE 19819058 には、低レベルで初期発泡させた発泡性スチレンポリマーの製造と利用が記述されている。非発泡材料の嵩密度よりは0.1~20%小さな嵩密度への初期発泡が、発泡剤としてペンタンを使用する懸濁重合プロセスあるいは溶融含浸プロセスのプロセスパラメーターの変更で達成できる。この初期発泡の目的は、比較的に粗大なセルをもつ発泡体の製造するためである。しかしながら、材料の均一な初期発泡が可能かどうかは、選ばれるプロセス条件に大きく依存し、許容変動範囲は小さい。

【0011】

WO 2005 / 092959 には、多相ポリマー系での複数の発泡剤の利用が記述されている。この発明の目的は、ナノスケール構造に発泡剤を選択的に含浸させ、続いて発泡してナノ多孔性発泡体を製造することである。微細セル構造を得るのに必要な前提条件は、多相ブレンド構造である。

【0012】

例えば、EP - A 8 4 6 1 4 1 には、発泡剤混合物の使用が記載されている。発泡性スチレンポリマーの製造プロセスを連続的に行う場合、発泡剤としてC₃ - C₇炭化水素が、単独あるいはCO₂との混合物として添加される。このプロセスは、スチレンポリマーを一定の変換率までバルク重合し、得られたプレポリマーを液体状で懸濁安定剤とともに水相に溶解させ、次いで最後まで重合させることからなる。このプロセスの工程のいずれででも発泡剤を添加することができる。CO₂を使用する場合、CO₂吸収剤を使用することがより好ましい。このCO₂の製造工程中あるいは製造後の具体的な機能についてはなんら説明がない。

【0013】

EP - A 9 8 7 2 9 2 には、ビニル芳香族ポリマーを前膨張させて嵩密度を200~600g/1とし、続いて無機ガスで、具体的にはO₂含有ガスまたはN₂含有ガスで含浸させ、その後でこの材料を後膨張させることができ。この前膨張行程と後含浸工程は、異なる時間で進行する。全ての場合の膨張に、この後含浸工程が必要である。

【0014】

EP - B 1 0 0 0 1 1 5 には、発泡性のポリマーペレットの、具体的にはポリスチレン系の発泡性ポリマーペレットの製造方法が記述されている。ポリマーを適当な発泡剤で含浸させた後、得られるペレットのアトマイゼーションプロセスとこれに続く冷却が進行する。ここに記述された利用可能な発泡剤は、特に炭化水素、クロロフルオロカーボン、CO

10

20

30

40

50

N_2 、空気、または希ガスである。 CO_2 や N_2 、空気を使用した場合の効果については特に記述は無い。

【0015】

U.S. 2,864,778 には、発泡性スチレンポリマーの製造の際の、脂肪族炭化水素に加えて小量の CO_2 の使用が記述されている。懸濁プロセスでの重合反応の前に、あるいは重合反応中に CO_2 を添加すると、比較的に微細なセルをもつ発泡体が製造できる。

【0016】

このために必要な量は、非常に小量であると記述されている。実施例中では、0.4 質量%以下の量でも効果的である。微細なセルをもつ製品を得るための他の方法、または発泡性スチレンポリマーを製造するための他の方法についての記述は無い。

10

【0017】

U.S. 3,28,497 には、発泡性スチレンポリマーと共に重合体からの発泡体の製造の際のガスの利用、具体的には N_2 と空気の利用が記述されている。この方法は、沸点が 80 未満である有機発泡剤を含む発泡性のポリマーの部分的な膨張と、高ガス圧で低温の雰囲気中への高速な移動とからなる。最後の工程で高温の閉鎖金型中でさらなる膨張を行って、この発泡体が得られる。ペレットへのガスの吸収は、材料の前膨張の後に、E.P. 987292 と同様に行われ、セル構造への効果については特に記載されていない。

【0018】

U.S. 3,91,581 には、エチレン系樹脂の発泡体ビーズの製造における脂肪族炭化水素あるいは脂環炭化水素と CO_2 からなる発泡剤混合物の使用が記述されている。発泡後のペレット中のセルサイズは、 CO_2 と無機核剤の併用で均一とすることができますが、発泡性ビーズとは異なり、成型物製造前のさらなる膨張はできない。

20

【0019】

U.S. 2,006,002,236 6 には、複数の発泡剤を用いる、スチレンポリマー系の発泡シート (XPS) の押出が記述されている。イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、またはこれらの混合物とともに発泡剤として用いられる材料は、水、 CO_2 、エーテル、または沸点が 140 未満のジアルキルカーボネートであることが好ましい。上記発泡剤を使用し、また空気と較べてより高速な透過プロセスを使用すると、発泡プロセス後に減圧が発生するが、これは他の成形プロセスに好都合である。

【0020】

30

U.S. 2,007,004,964 9 には、微細気孔を含む発泡ポリマービーズの製造方法であって、該ポリマーが、エクストルーダー中で高圧状態のガスで、あるいは超臨界状態の液体で処理されて均一な単相混合物を与える、これが押し出される方法が記述されている。

【0021】

E.P.-A 0761729 には、過硫酸塩と電解質の存在下での懸濁重合で得られる、直徑が約 0.1 ~ 30 μm の微細気孔の数が 100 個未満である発泡性スチレン樹脂ビーズが記述されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

40

- 【特許文献 1】 WO 2,009,000,872
- 【特許文献 2】 WO 2,009,112,549
- 【特許文献 3】 WO 2,004,022,636
- 【特許文献 4】 DE 1,981,905,8
- 【特許文献 5】 WO 2,005,092,959
- 【特許文献 6】 E.P.-A 846,141
- 【特許文献 7】 E.P.-A 987,292
- 【特許文献 8】 E.P.-B 1,000,115
- 【特許文献 9】 U.S. 2,864,778
- 【特許文献 10】 U.S. 3,28,497

50

【特許文献 11】 U S 5, 391, 581
【特許文献 12】 U S 2006 / 0022366
【特許文献 13】 U S 2007 / 0049649
【特許文献 14】 E P - A 0761729

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明の目的は、発泡性の改善された発泡性熱可塑性ポリマービーズの製造方法であつて、その溶融物中の発泡剤が、少量であるにもかかわらず、高速の前発泡を可能とし、セル構造の正確な調整が可能とする方法を見出すことである。

10

【課題を解決するための手段】

【0024】

したがつて、発泡剤含有ポリマー溶融物をダイプレートを通して押出し、1.5~1.5
bar の範囲の圧力下である液体を含有するチャンバー内でペレット化して気孔を含む発泡性熱可塑性ポリマービーズの製造方法であつて、

該溶融物が：

発泡剤含有ポリマー溶融物に対して 0.1~5 質量 % の、好ましくは 0.3~1.0 質量 % の核剤 D) と、

1~10 質量 % の、好ましくは 2~6 質量 % の、実質的にポリマービーズ中に残留することとなる発泡剤 E) と、

気孔を形成する 0.01~5 質量 % の、好ましくは 0.05~1 質量 % の共発泡剤 F) とを含む方法が提供が見出された。

20

【0025】

驚くべきことに、気孔形成用の揮発性で液体 / ガス状の共発泡剤 F) の使用により、発泡性ペレット中にセル構造を形成でき、その結果、続く発泡作業が改善され、セルサイズがコントロールされることが明らかとなった。

【0026】

適当な核剤 D) は、無機または有機の核剤である。適当な無機核剤の例は、タルク、二酸化ケイ素、マイカ、粘土、ゼオライト、または炭酸カルシウムである。適当な有機核剤の例は、ルワックス (R) のようなポリエチレンワックスなどのワックスである。タルクを使用することが好ましい。

30

【0027】

用いる発泡剤 (成分 E) は、発泡剤含有ポリマー溶融物の成分 A) ~ F) の総量に対して、1~10 質量 % 、好ましくは 3~8 質量 % の量の物理発泡剤である。これらの発泡剤は、室温 (20~30) 大気圧下でガス状であつても液体であつてもよい。これらの沸点は、ポリマー混合物の軟化点より低い必要があり、通常 -40~80 の範囲、好ましくは -10~40 の範囲である。適当な発泡剤の例は、ハロゲン含有またはハロゲン非含有発泡剤であり、例えば脂肪族の C₃ ~ C₈ - 炭化水素、アルコール、ケトン、またはエーテルである。適当な脂肪族発泡剤の例は、n - プロパンや n - ブタン、イソブタン、n - ペンタン、イソペンタン、n - ヘキサン、ネオペンタンなどの脂肪族の C₃ ~ C₈ - 炭化水素、シクロブタンやシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、塩化メチルや塩化エチル、塩化メチレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素、これらの混合物である。以下のハロゲン非含有発泡剤 (イソブタンと n - ブタン、イソペンタン、n - ペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン) 、あるいはこれらの混合物が好ましい。

40

【0028】

この発泡剤が、好ましくはこの発泡剤に対して 25~100 質量 % の、特に好ましくは 35~95 質量 % のイソペンタンまたはシクロペンタンを含む場合に、保存後の発泡剤保持能力が改善され、最小の嵩密度が得られる。30~98 質量 % の、特に 35~95 質量

50

%のイソペンタンと70~2質量%の、特に65~5質量%のn-ペンタンからなる混合物の使用が特に好ましい。

【0029】

使用する発泡剤E)は、脂肪族のC₃~C₇-炭化水素類またはこれらの混合物を含むことが好ましく、イソブタン、イソペンタン、n-ペンタンまたはこれらの混合物を含むことが特に好ましい。この発泡剤含有ポリマー溶融物が、水を0.5質量%未満の量で含むことが好ましい。

【0030】

上記の気孔構造を調整する方法は、前核生成と呼ぶこともでき、これらの気孔は、実質的に共発泡剤F)により形成される。

10

【0031】

この気孔を形成する共発泡剤F)は、実際の発泡剤E)とはポリマー中への溶解度で異なる。製造工程中では、発泡剤E)と共発泡剤F)は、最初、十分な高圧下でポリマー中に完全に溶解される。次いでこの圧力を低下させると、好ましくは短期間で低下させると、共発泡剤F)の溶解度が低下する。この結果、ポリマーマトリックス中で相分離が起こり、多核構造が形成される。実際の発泡剤E)は比較的高い溶解度及び/又は低い拡散速度をもつため、ほとんどがポリマー中に溶解して残留する。系の過度の核生成を防止するため、また実際の発泡剤E)の材料からの拡散を抑えるため、温度を低下させ、また同時に圧力を低下させること好ましい。これは、理想的なペレット化条件と併せて、共発泡剤F)を用いて行われる。

20

【0032】

25で大気圧、50%相対湿度で保管した場合、少なくとも80質量%の共発泡剤F)が、24時間以内に発泡性熱可塑性ビーズから遊離することが好ましい。発泡性熱可塑性ビーズ中の共発泡剤F)の溶解度は、0.1質量%であることが好ましい。

【0033】

実際の発泡剤E)と比較して高い拡散速度及び/又は高い浸透性及び/又は高い蒸気圧をもつ共発泡剤F)を使用することがより好ましい。共発泡剤F)が、これらの性質を複数もっていることが特に好ましい。この核生成プロセスをさらに円滑にするために、少量の従来の核剤を、例えばタルク等の無機粒子を添加することができる。

30

【0034】

いずれの場合も、前核生成プロセス中で用いる共発泡剤F)の添加量は、当該プロセス条件下での最大溶解度を越えている必要がある。したがって、ポリマー中で低いながら適当な溶解度をもつ共発泡剤F)を使用することが好ましい。これらの中には、特に窒素や二酸化炭素、空気、希ガスなどのガスが含まれ、多くのポリマー中の溶解度が低温または低圧力で低下する窒素が特に好ましい。しかしながら、他の液体添加物を使用することも可能である。

【0035】

窒素や二酸化炭素などの不活性ガスを使用することが特に好ましい。これら二つのガスは、適当な物性に加えて、低コストで入手が容易で取扱いが容易であり、非反応性または不活性な挙動を示す。例えば、これらの二つのガスの存在下では、ほとんどすべての場合で、ポリマーの劣化が起こらない。これらのガスは大気から得られるものであり、環境に悪影響を示さない。

40

【0036】

共発泡剤F)の使用量は、(i)ペレット化までの溶融含浸の間に与えられた溶融温度と与えられた溶融圧力で溶解させるのに十分に少量であり；(II)、ペレット化に用いられる水圧と温度でポリマーから脱離して核生成を可能とするのに十分に多量である必要がある。ある好ましい実施様態においては、用いる発泡剤の少なくとも一つが、室温大気圧下でガス状である。

【0037】

前核生成の後で短時間で発泡性ペレットから完全に離脱し、このため他の発泡プロセス

50

に影響を与えない共発泡剤 F)を使用することがさらに好ましい。窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、またはこれらの混合物を共発泡剤 F)として使用することが特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

核剤 D)としてのタルクを、共発泡剤 F)としての窒素と共に使用することが特に好ましい。

【 0 0 3 9 】

発泡性ペレットの輸送と保管に金属製のドラムや箱を使用できる。ドラムを使用する場合、ドラム内圧が増加する場合があることに注意が必要である。したがって好ましくは、使用する包装材は、ドラムからガスを透過させて圧力を放散させることのできる、箱やドラムなどの開放容器である。共発泡剤 F)の拡散離散は可能であるが、実際の発泡剤 E)の拡散離散を最小に抑えるあるいは防止するドラムが特に好ましい。例えば発泡剤または共発泡剤 F)に適するようにシール材を選択することで、これが可能となる。シール材中の共発泡剤 F)への透過性が、シール材中の発泡剤 E)への透過性より少なくとも 20 倍高いことが好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

前核生成により、例えば少量の窒素と二酸化炭素を添加しての前核生成により、発泡剤含有発泡性ペレット内にセル構造が形成される。ビーズ中心部での平均セルサイズは周辺部より大きく、密度はビーズの周辺部で大きくなることがある。このようにして、発泡剤の損失が可能な限り少なくされる。

20

【 0 0 4 1 】

この前核生成により、セルサイズの分布が大幅に改善され、前発泡後のセルサイズが小さくなる。最小の嵩密度を得るのに必要な発泡剤の量も小さくなり、この材料の貯蔵安定性も改善する。溶融物に少量の窒素または二酸化炭素を加えると、一定の発泡剤含量では前発泡時間が大幅に短縮するか、一定の発泡時間と最小の発泡体密度では発泡剤量が大幅に低下する。この前核生成はまた、生成物の均一性とプロセスの安定性を向上させる。

【 0 0 4 2 】

本発明のポリマーペレットの発泡剤での再含浸は、同組成で、よりコンパクトな、即ち非セル状構造を有するペレットを使用する場合より高速で実施できる。第一に拡散時間が短くなり、また第二に、直接含浸系と同様に、より少量の発泡剤が発泡に必要となる。

30

【 0 0 4 3 】

最終的に、この前核生成により、一定の密度を達成するのに必要な発泡剤含量を低下させることができ、また成型物またはスラブの製造時の成型物取出時間を短縮することができる。この結果、加工コストがさらに低下し、製品品質が向上する。

【 0 0 4 4 】

この前核生成プロセスは、一般的には全ての発泡性ビーズに用いることができる。機械的性質に厳しい要件を持つ材料に使用することが好ましく、また通常用いられる核剤の効果が小さい系に使用することが好ましい。例えば、軟質発泡体の場合では、窒素または二酸化炭素の添加で微細セル構造を大幅に改善することができる。

【 0 0 4 5 】

40

この前核生成の原理は、発泡性ビーズ製造のための懸濁技術だけでなく、溶融含浸技術にも利用できる。発泡剤を吸収した溶融物を吐出後に高圧水中ペレット化でペレット化される溶融押出プロセス中で、共発泡剤 F)を添加し使用することが好ましい。上述のように、ペレットの微細構造は、ペレット化パラメーターと共に発泡剤 F)を選択することによりコントロールできる。

【 0 0 4 6 】

発泡剤 E)と共発泡剤 F)のポリマー溶融物への混合は、エクストルーダーやスタチックミキサーなどのダイナミックミキサーで実施可能である。

【 0 0 4 7 】

比較的に多量の共発泡剤 F)を使用する場合、例えばこの発泡剤含有ポリマー溶融物に

50

対して 1 ~ 10 質量 % の範囲の共発泡剤 F) を使用する場合、溶融温度を低下させることができ、または溶融粘度を低下させることができ、この結果、大幅に収率が増加する。したがって、熱的に分解しやすい添加物（例えば、難燃剤）を、過酷でない条件下でポリマー溶融物に投入することができる。共発泡剤は実質的に溶融押出プロセス中で消失するため、発泡性熱可塑性ビーズの組成に変化が起こることはない。上記効果を利用するためには、CO₂ の使用が好ましい。N₂ を用いると、粘度への影響が小さくなる。したがって、窒素は主に所望のセル構造に調整するのに用いられる。

【 0 0 4 8 】

発泡性熱可塑性ポリマービーズのペレット化に用いる液体含有チャンバーは、20 ~ 80 の範囲の温度で運転するが好ましく、30 ~ 60 の範囲の温度で運転することが特に好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

使用可能な熱可塑性ポリマーの例には、ステレンポリマーやポリアミド（PA）、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）などのポリオレフィン、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）などのポリアクリレート、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリエステル、ポリエーテルスルフォン（PES）、ポリエーテルケトン（PEK）、またはポリエーテルスルフイド（PES）、またはこれらの混合物があげられる。

【 0 0 5 0 】

ステレン - ブタジエンブロックコポリマー、ステレン - - メチルステレンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン（ABS）、ステレン - アクリロニトリル（SAN）、アクリロニトリル - スチレン - アクリレート（ASA）、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン（MBS）、メチルメタクリレート - アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン（MABS）ポリマー、衝撃性の改善されたポリスチレン（HIPS）またはフリーラジカル重合による無色透明ポリスチレン（GPPS）、またはアニオン重合ポリスチレン（APS）またはアニオン重合耐衝撃性ポリスチレン（AIPS）などのスチレンコポリマーが好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

成形発泡体の望ましい性質に合わせて、このポリマーペレットの組成を選択することができる。スチレンコポリマー成分としてのスチレン - ブタジエンブロックコポリマーは、特に成形発泡体の伸縮性と弾力性の改善に適している。耐油性また耐溶剤性、特に芳香族溶媒に対する耐溶剤性と、耐熱性は、アクリロニトリル含有スチレンコポリマー、例えば SAN や ABS を使用することで改善できる。

30

【 0 0 5 2 】

本発明の方法では、発泡剤含有ポリマー溶融物であって、さらに、発泡剤含有ポリマー溶融物に対して

- A) 45 ~ 97 . 79 質量 % のスチレンポリマーと、
 - B 1) 1 ~ 45 質量 % の、融点が 105 ~ 140 の範囲にあるポリオレフィンと、
 - B 2) 0 ~ 25 質量 % の、融点が 105 未満であるポリオレフィンと、
 - C 1) 0 . 1 ~ 25 質量 % のスチレン - ブタジエンブロックコポリマーまたはスチレン - イソブレンブロックコポリマーと、
 - C 2) 0 ~ 10 質量 % のスチレン - エチレン - ブチレンブロックコポリマーと、
 - D) 0 . 1 ~ 5 質量 % の核剤と、
 - E) 1 ~ 10 質量 % の発泡剤（実質的にポリマービーズ中に残留する）と、
 - F) 0 . 01 ~ 5 質量 % の気孔形成用の共発泡剤
- を含むポリマー溶融物を使用することが好ましい。

40

【 0 0 5 3 】

成分 A

本ポリマービーズは、45 ~ 97 . 8 質量 % の、特に好ましくは 55 ~ 78 . 1 質量 % のスチレンポリマー A) を含み、具体的には標準ポリスチレン（GPPS）、または耐衝

50

擊性ポリスチレン(HIPS)、またはスチレン - アクリロニトリルコポリマー(SAN)、またはアクリロニトリル - ブタジエン - スチレンコポリマー(ABS)、またはこれらの混合物を含む。発泡体ビーズ P 1 の製造に用いられる発泡性熱可塑性ポリマービーズは、スチレンポリマー A)として、標準ポリスチレン(GPPS)を含むことが好ましい。特に好ましくは、ゲル浸透クロマトグラフィーで求めた重量平均モル質量が 120000 ~ 300000 g / mol の範囲、特に 190000 ~ 280000 g / mol の範囲であり、 ISO113 によるメルトボリュームレート MVR (200 / 5 kg)が 1 ~ 10 cm³ / 10 分の範囲にある標準ポリスチレングレードであり、例えば、 BASF 社の PS158K や 168N 、または 148G である。成型物を得るために処理中の発泡体ビーズの融解を改善するために、エンペラ(R) 156L (イノビーン社)などの自由流動グレードを加えることもできる。

【 0054 】

成分 B

本熱可塑性ポリマービーズは、成分 B)として、融点が 105 ~ 140 の範囲であるポリオレフィン B 1)と融点が 105 未満であるポリオレフィン B 2)を含む。この融点は、 DSC (動的走査熱分析) により加熱速度が 10 / 分で測定した融解ピークである。

【 0055 】

この熱可塑性ポリマービーズは、 1 ~ 45 質量 % の、好ましくは 4 ~ 35 質量 % 、特に好ましくは 7 ~ 15 質量 % のポリオレフィン B 1)を含む。用いるポリオレフィン B 1)は、好ましくは密度(ASTM - D792 による)が 0.91 ~ 0.98 g / 1 の範囲であるエチレン及び / 又はプロピレンの、ホモポリマーまたはコポリマーを含み、特にポリエチレンを含む。使用可能なポリプロピレンは特に射出成型グレードのものである。使用可能なポリエチレンは、市販のエチレンホモポリマー(例えば、 LDPE (射出成型グレード) 、 LLDPE 、 HDPE)、またはエチレンとプロピレンのコポリマー(例えば、バセル社のモブレン(R) RP220 とモブレン(R) RP320 、またはダウ社のバーシファイ(R) グレード)、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エチレンアクリレート(EA)またはエチレン - プチレンアクリレート(EBA)である。このポリエチレンのメルトボリュームインデックス MVI (190 / 2.16 kg)は、通常 0.5 ~ 4.0 g / 10 分の範囲であり、密度は 0.91 ~ 0.95 g / cm³ の範囲である。ポリイソブテン(PIB) (例えば、 BASF 社のオパノール(R) B150)とのブレンドを使用することもできる。融点が 110 ~ 125 の範囲で、密度が 0.92 ~ 0.94 g / 1 の範囲である LLDPE を使用することが特に好ましい。

【 0056 】

他の適当な成分 B 1)は、例えば WO2006/099631 に記載の、ポリオレフィンブロック PB1 (硬いブロック) とポリオレフィンブロック PB2 (軟らかいブロック) からなるオレフィンブロックコポリマーである。ポリオレフィンブロック PB1 は、 95 ~ 100 質量 % のエチレンからなることが好ましい。 PB2 ブロックは、エチレンと - オレフィンからなることが好ましい。なお、 - オレフィンとしては、スチレン、プロピレン、 1 - ブテン、 1 - ヘキセン、 1 - オクテン、 4 - メチル - 1 - ペンテン、ノルボルネン、 1 - デセン、 1,5 - ヘキサジエン、またはこれらの混合物が使用できる。 PB2 ブロックとして、 5 ~ 60 質量 % の - オレフィンを含むエチレン - - オレフィンコポリマーブロック、特にエチレン - オクテンコポリマーブロックを使用することが好ましい。式(PB1 - PB2) n (式中、 n は 1 ~ 100 の整数である) で示される多ブロックコポリマーが好ましい。ブロック PB1 と PB2 は、実質的には線状の分子鎖を形成し、好ましくは交互のあるいはランダムな分布をもつ。 PB2 ブロックの比率は、このオレフィンブロックコポリマーに対して 40 ~ 60 質量 % であることが好ましい。硬い PB1 ブロックと軟らかい弾性のある PB2 ブロックが交互につながったオレフィンブロックコポリマーが特に好ましいなお、これらは、インヒューズ(R)という商標で購入可能である。

10

20

30

40

50

【0057】

ポリオレフィンB1)の比率が比較的小さくなると発泡剤保持能力が大幅に増加する。これにより、この発泡性熱可塑性ポリマービーズの貯蔵安定性と加工性が大幅に増加する。ポリオレフィンが4~20質量%の範囲にある場合に、それから製造される成型発泡体の弾性をなんら低下させること無く優れた貯蔵性をもつ発泡性熱可塑性ポリマービーズを得ることができる。これは、例えば比較的低い、25~35%の範囲の圧縮永久ひずみ()から明らかである。

【0058】

この発泡性熱可塑性ポリマービーズは、ポリオレフィンB2)として、0~25質量%の、好ましくは1~15質量%、特に好ましくは5~10質量%の融点が105未満のポリオレフィンB2)を含む。このポリオレフィンB2)の密度は、0.86~0.90g/1(ASTM-D792により測定)の範囲であることが好ましい。オレフィン(TPO)系熱可塑性エラストマーが、この目的に特に好適である。エチレン-オクテンコポリマーが、例えば、ダウ社からエンゲージ(R)8411という商標で購入可能なものが特に好ましい。発泡体成型物への加工後、成分B2)を含む発泡性熱可塑性ポリマービーズは、大きく改善された曲げエネルギーと極限引張強さを示す。

10

【0059】

成分C

多相ポリマー系の分野では、ほとんどのポリマーに相互混和性が無いか、あっても非常に少なく(Florey)、このためそれぞれの層への分離が温度や圧力、化学組成の関数として起こることが知られている。不相溶性のポリマーを相互に共有結合すると、この相分離が巨視的には起こらず、微視的にのみ起こり、例えば単一ポリマー鎖の長さのスケールで起こる。したがってこの場合には、微細相分離という言葉が使用される。極めていろいろな構造が、例えば板状や六方晶型、立方晶型、二連続的な形態が存在し、これらの構造は、親液性相と強い関係を持っている。

20

【0060】

所望の形態へ制御された調整を行うために相溶化剤(成分C)が用いられる。本発明では、成分C1)としてスチレン-ブタジエンブロックコポリマーまたはスチレン-イソブレンブロックコポリマーの混合物を使用し、成分C2)としてのスチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマー(SEBS)を使用して相溶性を改善させている。

30

【0061】

これらの相溶化剤により、ポリオレフィンの多い相とスチレンポリマーの多い相の間の接着が改善され、小量であっても、従来のEPS発泡体と較べると発泡体の伸縮性を向上させる。ポリオレフィンの多い相のドメインの大きさの測定から、この相溶化剤が表面張力を低下させて小さな液滴を安定化させていることが分った。

【0062】

本発泡性熱可塑性ポリマービーズは、特に好ましくは、発泡剤を含み、少なくとも一種の連続相とこの連続相中に分散した少なくとも二種の分散相P1とP2を有し、

a)該連続相が実質的に成分Aからなり、

b)第一の分散相P1が実質的に成分B1とB2とからなり、

c)第二の分散相P2が実質的に成分C1からなる多相ポリマー混合物である。

40

【0063】

成分C2)は、好ましくは分散相P1と連続相の間の相境界を形成する。

【0064】

上記の追加の分散相により、柔軟相含量が比較的高くても、分散相のドメインの大きさを<2μmとすることができます。この結果、同じ発泡性では、成型発泡体に比較的高い曲げエネルギーをもたらすことができる。

【0065】

発泡性熱可塑性ポリマービーズ中の成分C1)とC2)の総量は、好ましくは3.5~30質量%の範囲であり、特に好ましくは6.8~18質量%の範囲である。

50

【0066】

発泡性熱可塑性ポリマービーズ中の成分B1)とB2)の総量と成分C2)の質量比は、好ましくは5~70の範囲である。

発泡性熱可塑性ポリマービーズ中の成分C1)と成分C2)の質量比は、好ましくは2~5の範囲である。

【0067】

この発泡性熱可塑性ポリマービーズは、成分C1)として、0.1~25質量%の、好ましくは1~15質量%で、特に6~9.9質量%のスチレン-ブタジエンブロックコポリマーまたはスチレン-イソブレンブロックコポリマーを含む。

【0068】

この目的のために適当な材料は、例えば、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーまたはスチレン-イソブレンブロックコポリマーである。総ジエン含量は、好ましくは20~60質量%の範囲、特に好ましくは30~50質量%の範囲であり、したがって総スチレン含量は、好ましくは40~80質量%の範囲であり、特に好ましくは50~70質量%の範囲である。

【0069】

ブタジエン含量が20~60質量%、好ましくは30~50質量%であるスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)三ブロックコポリマーであって、ある程度水素化されたものあるいは水素化されていないものを、相溶化剤として使用することが好ましい。これらは、例えばスチロフレックス(R)2G66、スチロラックス(R)3G55、スチロクリア(R)GH62、クラトン(R)D1101、クラトン(R)D1155、タフテック(R)H1043、またはユーロブレン(R)ゾルT6414などの商標で購入可能である。これらには、SBSブロックコポリマーで、BブロックとSブロックの間の急激な変化があるものが含まれる。

【0070】

本発泡性熱可塑性ポリマービーズは、成分C2)として、0.1~10質量%の、好ましくは1~9.9質量%、特に0.8~5質量%のスチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマー(SEBS)を含む。適当なスチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマー(SEBS)は、例えばブロックコポリマーC1)のオレフィン系二重結合を水素化して得られるものである。適当なスチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマーは、例えば市販のクラトン(R)Gグレード、特にクラトン(R)G1650である。

【0071】

本発明の方法は、平均径が0.1~50μmの範囲、好ましくは1~30μmの範囲にある気孔をもつ発泡性熱可塑性ポリマービーズ材料を与えることができる。

【0072】

この発泡性熱可塑性ポリマービーズ材料が、0.2~2.5mmの範囲の平均径をもち、1mm²の断面積当たり50~300個の気孔をもつ、好ましくは70~150気孔s/mm²の気孔をもつことが好ましい。気孔数は、例えば光学顕微鏡下で薄層のポリマービーズ材料中の気孔を数えることで決定できる。

【0073】

この材料の嵩密度は、好ましくは500~590kg/m³の範囲であり、好ましくは520~580kg/m³の範囲である。

【0074】

この発泡性ペレットの多核構造のため、発泡性が向上し、セルサイズの制御された調整が可能となり、このため発泡体の加工特性と性質が大きく改善される。

【0075】

加工性を改善するために、最後の発泡性熱可塑性ポリマービーズを、グリセロールエステル、静電防止剤または固化防止剤で覆うことができる。

【0076】

得られる球状または卵状のビーズは、好ましくは0.2~10mmの範囲の径にまで発

10

20

30

40

50

泡させられる。これらの嵩密度は 10 ~ 100 g / l の範囲であることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

この発泡性熱可塑性ポリマービーズにグリセロールステアレートを塗布すると、この前発泡された発泡体ビーズの融解成型性と得られる成型物の機械的性質が特に改善される。

【 0 0 7 8 】

50 ~ 100 質量 % のグリセロールトリステアレート (G T S) と 0 ~ 50 質量 % のグリセロールモノステアレート (G M S) と 0 ~ 20 質量 % のシリカからなる塗膜を使用することが特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

この発泡性熱可塑性ポリマービーズは、熱風または水蒸気により前発泡して密度が範囲 10 8 ~ 200 kg / m³ の範囲にある、好ましくは 10 ~ 80 kg / m³ の範囲、特に 10 ~ 50 kg / m³ の範囲にある発泡体ビーズとし、次いで閉鎖金型中で溶融して発泡体成型物とすることができます。通常 0.5 ~ 1.5 bar の範囲のゲージ圧が、特に 0.7 ~ 1.0 bar の範囲のゲージ圧が用いられる。

【 0 0 8 0 】

この概念を用いることで、標準 E P S と較べて同等な密度を達成するのに必要な発泡剤の量を大幅に低下させることができ、このため温室効果を引き起こす発泡剤の使用量を減らすことができる。これにより、同じ発泡剤含量で最小の嵩密度が達成できる。また、例えば貯蔵または輸送中に発泡剤が損失したとしても、多核ペレットを発泡剤で再含浸させることはかなり容易である。この前核生成プロセスでは、大気から得られる窒素または他の不活性ガスを使用できるため、熱可塑性成型用発泡体の膨張性能の改善とセル構造の調整の改善のためのこの概念は、環境を保護すると共に省資源である。 20

【 0 0 8 1 】

用いる気孔形成用の共発泡剤 F) は、その量が比較的多い場合、一般的には大きな可塑化作用をもつ。したがって、共発泡剤 F) の粘度低下効果により、ある調合物に対して他の条件と同じとして、同じ温度プロファイルなら収量の増加が起こり、あるいは同じ収量なら低い溶融温度が可能となる。この材料は同じ溶融粘度を持つため加圧装置 (例えば、ペレット化ダイヤミキサー) 中の圧力損失は同じままである。したがって、例えば、材料に加わる熱的ストレスが減少するため、感熱材料を、例えば難燃剤を投入できるようになる。他の例では、同じ工場設備 / 装置圧力で得られる収率が増加するため、より経済的な発泡性ビーズの生産が可能となる。 30

【 0 0 8 2 】

もう一つの側面は、溶融粘度を変えることなく、また工場の収量またはプロセスの運転を変更する必要なく、実際の発泡剤の量を低下させることができることである。可塑化共発泡剤 F) としては二酸化炭素が好ましい。これはポリマー中で比較的に高い溶解度をもつためである。

【 0 0 8 3 】

本発明の方法で得られる発泡性熱可塑性ポリマービーズを加工して、比較的にセル数の高い発泡体、即ち微細なセル構造をもつ発泡体を得ることができる。その均一な発泡体構造は、発泡体の機械的性質と断熱性能を向上させる。 40

【 0 0 8 4 】

もう一つの効果は、発泡体加工のためのエネルギーコストの削減である。この高速前発泡プロセスにより高収率が可能となる。この前核生成プロセスでは発泡剤含量が低いため、成型物の取出時間が大幅に短縮され、完全発泡プロセスのサイクル時間を短縮することができる。

【 0 0 8 5 】

実施例

出発原料 :

成分 A :

溶融粘度指数 M V I (200 / 5 kg) が 2.9 cm³ / 10 分のポリスチレン

10

20

30

40

50

(BASF社製PS158K、Mw = 280000 g/mol、固有粘度IV = 9.8 ml/g)

【0086】

成分B：

B1：LLDPEポリエチレン(LL1201XV、エクソンモービル、密度 = 0.925 g/ml、MVI = 0.7 g/10分、融点 = 123)

B2：エチレン-オクテンコポリマー-ポリエチレン(ダウ社製エンゲージ(R)8402、密度 = 0.880 g/ml、MVI = 1.8 g/10分、融点 = 72)

【0087】

成分C：

C1.1：スチロラックス(R)3G55、BASF社製スチレン-ブタジエンブロックコポリマー

C1.2：スチロフレックス(R)2G66、BASF社製熱可塑性弾性スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(STPE)

C2：クラトンG1651、クラトンポリマーズ社製スチレン-エチレン-ブチレンブロックコポリマー

【0088】

成分D：

D 核剤：タルク

【0089】

成分E：

E 9.5質量%のイソペンタンと5質量%のn-ペンタンからなる発泡剤混合物

【0090】

成分F：

F 窒素共発泡剤(実施例E1～E17)、二酸化炭素共発泡剤(実施例E19～E36)

【0091】

発泡性ペレットE1～E11の製造

静的混合装置を用いる溶融含浸プロセスにより発泡性ペレットを製造した。このために、ポリマーを先ずエクストルーダー中で可塑化させ、溶融物ポンプで一連のスタチックミキサーと熱交換器に輸送した。第一のスタチックミキサーの入口で、工業グレードのイソペンタン(9.5%のイソペンタン/5%のn-ペンタン)と共に発泡剤F)とを添加して、この溶融物に含浸させた。相当する調合物を、表1に示す。次いで、熱交換器により溶融物温度を下げ、もう一台のスタチックミキサーにより溶融物温度を均一にさせた。もう一台の溶融物ポンプにより圧力をかけ、加圧水中ペレット化(水圧 = 12 bar、水温 = 50)によりペレット化ダイ(49個の0.60mmの穴)を通して材料をペレット化させた。平均ビーズ径は約1.25mmであった。総生産速度は、70kg/hであった。ダイ出口の溶融物温度は約203であった。

【0092】

10

20

30

【表 1】

表 1：発泡性ペレット E 1 ~ E 11 の組成 (重量部)

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
成分 A	70.2	70.25	70.2	70.15	70.1	70.05	70	70.1	70.1	71.3	71.2
成分 B1	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
成分 B2	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
成分 C1.1								7.8	7.8	7.8	7.8
成分 C1.2	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8				
成分 C2									1.0	1.0	1.0
成分 D (タルク)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成分 E (発泡剤)	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	4.8	4.8
成分 F (窒素)		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.20	0.20	0.05	0.10

【0093】

発泡性ペレットの分析

透過型電子顕微鏡写真 (TEM) は、発泡剤含有ペレットの、球状セルの形の (暗い領域、図 1) セル構造を示す。これらの構造は、次いで発泡体中で高い膨張性能と微細なセル構造に寄与する。吸収された発泡剤を含有するペレットのセルサイズの程度は $50 \mu\text{m}$ 未満であり、 $1 \mu\text{m}$ までのセルサイズが、記録された画像中に認められる。

【0094】

発泡性ペレットの加工と特性評価

用いた塗布成分は、70 質量 % のグリセロールトリステアレート (GTS) と 30 質量 % のグリセロールモノステアレート (GMS) である。

【0095】

この発泡剤を含むペレットを、EPS 前発泡装置中で前発泡させて低密度 (15 ~ 25 g / l) の発泡体ビーズとし、ゲージ圧が 0.7 ~ 1.1 bar の自動 EPS 成型機で成型して成型物とする。

【0096】

これらの成型物を、いろいろな機械的試験にかけた。本発明の実施例では、純粋な EPS と比較して、顕著な可塑化が観測され、また非常に高い弾性が観測される。圧縮強度は、DIN - EN 826 により 10 % 圧縮で測定し、曲げ強さは DIN - EN 12089 により測定した。曲げエネルギーは、曲げ強さで測定された数値から求めた。

【0097】

表 2 に、前発泡時間や成型物の取出時間などの加工パラメーターを示す。これから、窒素の添加により前発泡時間と成型物取出時間が減少することが明らかである。また、セルサイズを大幅に減少させることができた。また、参考例と比較して発泡剤量を大幅に低下させることができた。

【0098】

【表2】

表2：実施例E 1 ~ E 15 から得られる発泡体ビーズの加工と性質

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11
ビーズの堆密度 [g/l]	615	605	600	560	550	530	520	530	530	560	540
ビーズの大きさ d' [mm]	1.26	1.27	1.26	1.28	1.26	1.27	1.28	1.29	1.27	1.26	1.27
0.1 bar での前発泡時間 [s]	218	178	154	119	108	89	90	92	85	193	157
発泡ビーズの堆密度 [g/l]	21.3	20.8	20.6	21.3	20.5	20.8	20.5	20.4	20.8	20.5	20.9
最小堆密度のための時間 [s]	660	650	630	540	360	300	240	290	250	360	420
最小堆密度 [g/l]	20.0	19.2	17.9	17.5	17.2	17.2	16.7	17.2	17.2	19.2	17.9
成型物の密度 [g/l]	22.2	20.9	20.5	22.0	20.4	21.3	21.0	22.1	21.2	21.4	21.1
成型物の取出時間 [s]	454	426	402	370	344	297	236	289	273	219	195
セルの数 [1/mm]	1.5	1.7	2.1	4.8	5.6	6.0	7.2	6.1	6.0	4.5	5.0
曲げ強さ [kPa]	295	291	270	268	265	252	261	283	292	279	268
曲げエネルギー [Nm]	5.3	5.1	4.8	4.5	4.8	4	4.2	4.5	4.9	5.3	5.1
圧縮強度 (s = 10%) [kPa]	103	99	9	96	92	93	90	100	98	92	91
圧縮永久ひずみ [%]	23	23	23	31	31	30	39	28	25	32	34

10

20

30

【0099】

発泡性ペレット E 12 ~ E 17 の製造

溶融含浸法で発泡性ペレットを製造した。このために、ポリスチレン158K（成分A）を先ずエクストルーダー中で可塑化させた。このエクストルーダー中で、溶融物に工業グレードのイソペンタン（95%のイソペンタン / 5%のn-ペンタン）と共に発泡剤F）とを投入し、均一化させた。相当する調合物を、表3に示す。エクストルーダーの頭頂部にある溶融物ポンプにより圧力をかけて、加圧の水中ペレット化（水圧 = 12 bar、水温 = 47°C）によりペレット化ダイ（2個の0.65mmの穴）を通して材料をペレット化させた。平均のビーズ径は約1.25mmであった。総製造速度は、4.5kg/hであった。ダイ出口の溶融物温度は約210°Cであった。

40

【0100】

【表3】

表3：実施例E 12～E 17の発泡性ペレットの組成、得られた発泡体ビーズの加工と性能

		E12	E13	E14	E15	E16	E17
成分 A (GPPS)		93.4	93.3	93.1	93.9	93.8	93.6
成分 D (タルク)		0.5	0.5	0.5	-	-	-
成分 E (発泡剤)		6.1	6.1	6.1	6.1	-	-
成分 F (窒素)		-	0.10	0.30	0.15	0.10	0.30
ビーズの堆密度	g/l	550	470	360	620	610	420
ビーズの大きさ d'	mm	1.57	1.58	1.59	1.59	1.60	1.58
前発泡時間(0.1 bar)	s	63	40	31	256	240	38
発泡体ビーズの堆密度	g/l	20.5	21.3	21.2	20.6	20.2	21.3
最小堆密度までの時間	s	420	240	120	540	360	150
最小堆密度	g/l	13.5	12.2	13.5	20.0	17.9	12.8
成型物の密度	g/l	21.4	22.7	21.6	20.3	15.2	22.6
成型物の取出時間	s	56	114	52	36	87	469
セルの数	1/mm	6.1	9.3	16.8	0.6	1.2	7.4
曲げ強さ	kPa	314	342	263	118	99	317
曲げエネルギー	Nm	3.3	4.2	3.3	1.8	1.4	3.5
圧縮強度 10%	kPa	139	138	116	41	33	140
圧縮永久ひずみ	%	34	31	52	57	48	36

10

20

30

【0101】

図1と図2に、ペレットビーズ内に均一に分布した気孔を有する実施例13からの発泡性ペレットの断面をいろいろな倍率で示す透過電子顕微鏡写真を示す。

【0102】

発泡性ペレットの製造

静的混合装置を用いる溶融含浸法で発泡性ペレットを製造した。このために、これらのポリマーを先ずエクストルーダー中で可塑化させ、溶融物ポンプで一連のスタチックミキサーと熱交換器に輸送した。第一のスタチックミキサーの入口で、工業グレードのイソペンタン(95%のイソペンタン/5%のn-ペンタン)と共に発泡剤Fとを添加し、この溶融物に含浸させた。相当する調合物を、表に示す。次いで、熱交換器により溶融物温度を下げ、もう一台のスタチックミキサーにより溶融物温度を均一化させた。もう一台の溶融物ポンプにより圧力をかけて、加圧の水中ペレット化(水圧=12bar、水温=47)によりペレット化ダイ(2個の0.65mmの穴)を通して材料をペレット化させた。平均ビーズ径は約1.25mmであった。総生産速度は4.5kg/hであった。ダイ出口の溶融体温度は約207であった。

40

【0103】

発泡性ペレットの製造、実施例19～36

スタチック混合装置を用いる溶融含浸法で発泡性ペレットを製造した。表4に、これらの材料の組成の概略を示す。ポリマーとタルク(成分A～D)の量比は実施例12と1と

50

同じであるが、発泡剤 E) と共に発泡剤 F) の量を変化させた。このために、これらのポリマーを先ずエクストルーダー中で可塑化させ、溶融物ポンプで一連のスタチックミキサーと熱交換器に輸送した。第一のスタチックミキサーの入口で、工業グレードのイソペンタン (95 % のイソペンタン / 5 % の n - ペンタン) と共に発泡剤 F) とを添加して、この溶融物に含浸させた。この方法は実施例 12 と実施例 9 と同じであるが、熱的ストレスを低下するために、成分 F) として窒素に代えて CO₂ を使用した。相当する調合物を表に示す。次いで、熱交換器により溶融物温度を下げ、もう一台のスタチックミキサーにより溶融物温度を均一化させた。もう一台の溶融物ポンプにより圧力をかけて、加圧の水中ペレット化 (水圧 : 表を参照、水温 = 47) によりペレット化ダイ (2 個の 0.65 mm の穴) を通して材料をペレット化させた。平均ビーズ径は約 1.25 mm であった。総生産速度は 4.5 kg / h であった。 10

【 0104 】

達成可能な可塑化作用、スループットの増加、またそれぞれ溶融温度の低下を示すため、いずれの場合もスタチックミキサー中の圧力損失を溶融粘度の尺度として用いた。用いたスタチックミキサーの直径は 25 mm であり、その L / D 比は 15 であった。ここでの圧力損失と層流領域での粘度の関係は次の通りである。

【 0105 】

【 化 1 】

$$\Delta p = Re Ne \bar{\eta} \bar{w} \frac{L}{D^2}$$

20

【 0106 】

式中、 Re と Ne 、 (bar) 、 w (bar) 、 L 、 D は、それぞれレイノルズ数、 Ne 数、平均剪断粘度、平均流量、スタチックミキサーの長さ、スタチックミキサーの直径である。 CSE - X / 8 スタチックミキサーでは、 Ne と Re の積が一定であり、 1200 である。平均流量は次式で表される。

【 0107 】

【 化 2 】

$$\bar{w} = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{(\dot{m}/\rho)}{\pi(D^2/4)}$$

30

【 0108 】

式中、 V (dot) と m (dot) 、 A はそれぞれ、体積生産速度、質量生産速度、溶融物密度、ミキサーの断面積である。平均剪断速度 $\dot{\gamma}$ でのポリマー溶融物の平均剪断粘度 (bar) は、次のように計算される :

【 0109 】

【 化 3 】

$$\bar{\eta}(\dot{\gamma}) = \eta \left(\frac{64}{D} \cdot \frac{(\dot{m}/\rho)}{\pi(D^2/4)} \right)$$

40

【 0110 】

これらの原理を基に、溶融物の剪断粘度をいろいろな温度とスループットで測定した (表 4)。実施例 19 ~ 36 は、いずれの場合も、粘度と圧力損失 (スタチックミキサー / 添加物ミキサーでの) に与える CO₂ の効果を示す。ミキサーに最大許容圧力損失があり 50

、また全システムに許容圧力があるため、ここで圧力損失は技術的制約を含む変数である。CO₂を使用することで、ペンタンのみを含む系と比較すると、熱的ストレスを低下させることができ(24/25、33/34)、あるいは同じ圧力損失で生産速度を増加させる(26/27、35/36)ことができる。ここではCO₂の使用で発泡性能に悪影響は無い。

【0111】

【表4】

表4

実施例	発泡剤のない成分	総生産速度 (kg/h)	ペンタン (% by wt.)	CO ₂ (% by wt.)	圧力損失 (bar)	平均粘度 (Pa.s)	温度 (°C)
E19	B12	4.5	6.5%	0.0%	26	1.276	183
E20	B12	4.5	3.8%	0.0%	65	3.212	183
E21	B12	4.5	3.8%	0.5%	56	2.756	183
E22	B12	4.5	3.8%	1.0%	47	2.304	182
E23	B12	4.5	3.7%	2.8%	30	1.467	183
E24	B12	4.5	3.8%	1.0%	64	3.140	175
E25	B12	4.5	3.7%	2.8%	66	3.238	158
E26	B12	6.2	3.8%	1.0%	62	2.208	183
E27	B12	11.0	3.7%	2.8%	64	1.285	183
E28	B1	4.5	6.1%	0.0%	48	2.314	187
E29	B1	4.5	6.1%	0.5%	44	2.127	186
E30	B1	4.5	6.0%	0.9%	40	1.906	186
E31	B1	4.5	6.0%	1.4%	36	1.703	186
E32	B1	4.5	6.0%	1.8%	32	1.546	186
E33	B1	4.5	6.0%	0.9%	46	2.207	178
E34	B1	4.5	6.0%	1.8%	47	2.255	169
E35	B1	6.1	6.0%	0.9%	48	1.699	186
E36	B1	8.0	6.0%	1.8%	46	1.241	186

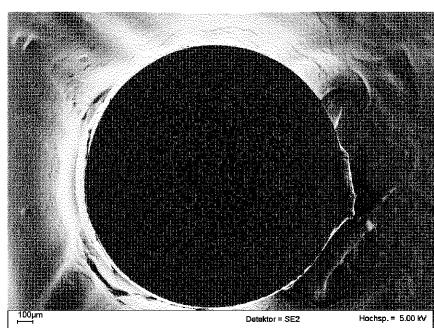
10

20

30

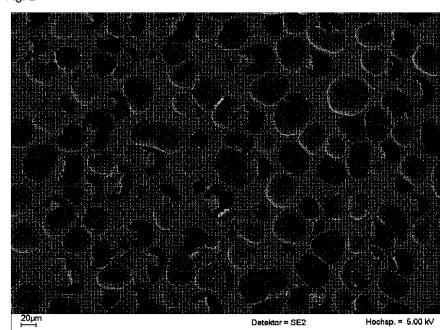
【図1】

Fig. 1



【図2】

Fig. 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	3/26 (2006.01)	C 0 8 K	3/34
C 0 8 L	23/06 (2006.01)	C 0 8 K	3/26
		C 0 8 L	23/06

(72)発明者 シプス , カルステン
ドイツ、6 7 3 4 6 シュパイアー、アム ロススブルング 17

(72)発明者 ハーン , クラウス
ドイツ、6 7 2 8 7 キルヒハイム、イム ピュゲン 9

(72)発明者 アスマン , イエンス
ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、フーゴ ヴォルフ シュトラーセ 6

(72)発明者 ホフマン , マクシミリアン
ドイツ、6 8 1 6 7 マンハイム、マックス ヨーゼフ シュトラーセ、6

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 国際公開第2009/112549 (WO, A1)

特開2010-150509 (JP, A)

特開2001-323097 (JP, A)

特開2005-008668 (JP, A)

特開平06-192464 (JP, A)

特開平09-052983 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2

C 0 8 K 3 / 2 6

C 0 8 K 3 / 3 4

C 0 8 L 2 3 / 0 2

C 0 8 L 2 3 / 0 6

C 0 8 L 2 5 / 0 6

C 0 8 L 5 3 / 0 0