(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月27日(27.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/067953 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034281

(22) 国際出願日： 2022年9月13日(13.09.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-172502 2021年10月21日(21.10.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社ジェイエスピー (**JSP CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目４番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平 晃暢(**HIRA Akinobu**); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見６５３番地の２ 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP).

野原 徳修(**NOHARA Tokunobu**); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見６５３番地の２ 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP).

林 達也(**HAYASHI Tatsuya**); 〒5100881 三重県四日市市大字六呂見６５３番地の２ 株式会社ジェイエスピー 四日市研究所内 Mie (JP).

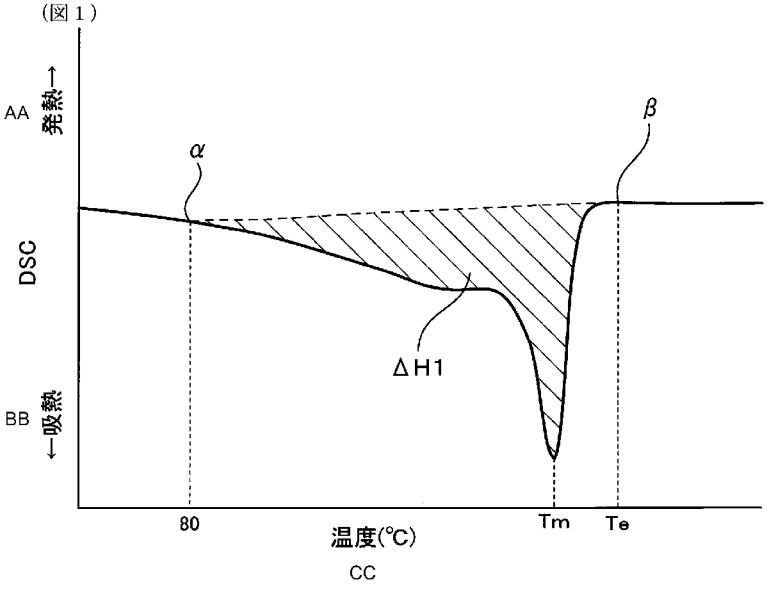
(74) 代理人: 弁理士法人あいち国際特許事務所 (**AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２６番１９号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE,

(54) **Title:** POLYETHYLENE RESIN FOAM PARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： ポリエチレン系樹脂発泡粒子及びその製造方法

(図１)



AA Generated heat
BB Absorbed heat
CC Temperature (°C)

(57) **Abstract:** Polyethylene resin foam particles using a non-crosslinked linear low-density polyethylene as base resin. The density, the amount of melting heat, the melting point and the melt flow rate under the conditions of a temperature of 190 ° C and a load of 2.16 kg of the linear low-density polyethylene are within predetermined ranges. The average bubble diameter of the foam particles is from 50 μm to 180 μm.

WO 2023/067953 A1

［続葉有］

KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするポリエチレン系樹脂発泡粒子である。直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融解熱量、融点、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイトがそれぞれ所定の範囲内にある。発泡粒子の平均気泡径が５０μm以上１８０μm以下である。

明　細　書

発明の名称 ： ポリエチレン系樹脂発泡粒子及びその製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、ポリエチレン系樹脂発泡粒子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　ポリエチレン系樹脂発泡粒子成形体は、賦形性、緩衝性に優れることから、緩衝包装材として広く使用されている。ポリエチレン系樹脂発泡粒子成形体は、被包装物に傷をつけ難い性質を有することから、特に電気・電子機器包装材などの用途に好適である。このような発泡粒子成形体は、たとえば、成形型内で、ポリエチレン系樹脂発泡粒子を二次発泡させると共にその表面を溶融させることにより相互に融着させるという型内成形法により得られる。

[0003]　ポリエチレン系樹脂発泡粒子は、従来、低密度ポリエチレンを架橋した後に発泡させた架橋ポリエチレン系樹脂発泡粒子が用いられていた。しかし、架橋ポリエチレン系樹脂は、リサイクル方法が著しく限定されるため、無架橋のポリエチレンに比べてリサイクル性という観点からは不利であった。これに対し、直鎖状低密度ポリエチレンは、無架橋であっても型内成形が可能な発泡粒子を得ることが容易であり、直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とする無架橋の発泡粒子が検討されるようになった（特許文献１～５参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平７－３９５０１号公報

特許文献2：特開平６－１９２４６４号公報

特許文献3：国際公開第２０１３／０３１７４５号

特許文献4：国際公開第２０１４／０４２１８９号

特許文献5：国際公開第２０１５／０７６３０６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１、２では、発泡剤としてフロンやブタン等の有機物理発泡剤が使用されている。近年、環境負荷低減の観点から、無機物理発泡剤を使用することが望まれている。特許文献１、２では、無機物理発泡剤を用いた場合には見掛け密度の小さい発泡粒子を安定して製造すること難しく、たとえ見掛け密度の小さい発泡粒子が得られた場合であって成形性が低下するおそれがあった。特許文献３、４では、成形体の柔軟性に改善の余地があり、精密機器等の梱包材などの用途では、柔軟性により優れた成形体が求められる。また、特許文献３、４では、成形体の表面平滑性にも改善の余地があった。特許文献５においても、成形体の柔軟性に改善の余地があり、さらに成形性にも改善の余地があった。

[0006] 本発明は、柔軟性が高く、表面の平滑性に優れた発泡粒子成形体を型内成形可能であり、優れた成形条件で製造できる発泡粒子及びその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様は、無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするポリエチレン系樹脂発泡粒子であって、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量が８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融点が１２０℃以上１３０℃以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイトが０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下であり、

上記発泡粒子の平均気泡径が５０μｍ以上１８０μｍ以下である、ポリエ

チレン系樹脂発泡粒子にある。

[0008] 本発明の他の態様は、密閉容器内において、無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするポリエチレン系樹脂粒子を分散媒に分散させる分散工程と、

上記密閉容器内において、上記樹脂粒子に無機物理発泡剤を含浸させる発泡剤含浸工程と、

上記発泡剤を含浸させた上記樹脂粒子を上記密閉容器から該密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気下に放出することにより、上記樹脂粒子を発泡させる発泡工程と、を有し、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量が８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融点が１２０℃以上１３０℃以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイトが０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下である、ポリエチレン系樹脂発泡粒子の製造方法にある。

発明の効果

[0009] 上記発泡粒子によれば、柔軟性が高く、表面の平滑性に優れた発泡粒子成形体を優れた成形条件で製造できる。また、上記発泡粒子は、発泡剤として無機物理発泡剤を用いて製造することが可能である。したがって、有機物理発泡剤を用いることを回避でき、環境負荷の低減が可能になる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、直鎖状低密度ポリエチレンの２回目のＤＳＣ曲線の一例を示す説明図である。

[図2]図２は、発泡粒子の高温ピークの面積の算出方法を示す説明図である。

[図3]図３は、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量と融点との関係を示す説

明図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「Ｘ～Ｙ」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、「Ｘ以上Ｙ以下」と同義であり、その端点Ｘ及びＹの値を含むものとして用いることとする。また、下限として数値又は物性値を表現する場合、その数値又は物性値以上であることを意味し、上限として数値又は物性値を表現する場合、その数値又は物性値以下であることを意味する。また、「重量％」と「質量％」、「重量部」と「質量部」は、それぞれ実質的に同義である。また、本明細書において、ポリエチレン系樹脂発泡粒子のことを適宜「発泡粒子」といい、発泡粒子成形体のことを適宜「成形体」という。

[0012] 本開示の発泡粒子は、無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とし、発泡状態の直鎖状低密度ポリエチレンを含有する。直鎖状低密度ポリエチレン（ＰＥ－ＬＬＤ）は、直鎖状を呈する、エチレンとα－オレフィンとの共重合体である。共重合体を構成するα－オレフィンの炭素数は通常４～１０である。直鎖状低密度ポリエチレンは、エチレンと炭素数６～８のα－オレフィンとの共重合体であることが好ましく、エチレンと炭素数６のαオレフィンとの共重合であることがより好ましい。この場合には、直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融点及び融解熱量を本開示において規定する範囲に調整しやすいという効果が得られる。

[0013] 直鎖状低密度ポリエチレンとしては、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体等が好ましく例示される。なお、本開示の目的、効果を阻害しない範囲において、直鎖状低密度ポリエチレンの共重合体成分として、エチレン及び炭素数４～１０のα－オレフィン以外の他のモノマーがさらに共重合されていてもよいが、他のモノマーの含有率は、エチレンと炭素数４～１０のα－オレフィンと当該他のモノマーとの合計１００質量％に対して、５質量％以下で

あることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。前記直鎖状低密度ポリエチレンは、ランダム共重合体、ブロック共重合体であることが好ましく、ランダム共重合体であることがより好ましい。

[0014] 発泡粒子の基材樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンは、１種類の直鎖状低密度ポリエチレンを含んでいてもよいし、２種類以上の直鎖状低密度ポリエチレンを含んでいてもよい。また、超低密度ポリエチレン（ＰＥ－ＶＬＤ）、低密度ポリエチレン（ＰＥ－ＬＤ）、中密度ポリエチレン（ＰＥ－ＭＤ）、及び高密度ポリエチレン（ＰＥ－ＨＤ）からなる群より選択される１種以上の他のポリエチレンを含んでいてもよい。この場合、本開示において特定する直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融解熱量、融点、ＭＦＲ等の物性は、上記他のポリエチレンを含んだ混合樹脂を測定試料として求められる値である。ただし、基材樹脂中の直鎖状低密度ポリエチレン以外の他のポリエチレンの含有量は、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることが更に好ましく、５質量％以下であることがより更に好ましく、３質量％以下であることが特に好ましく、０、つまり、発泡粒子は、ポリエチレンとして直鎖状低密度ポリエチレンのみを含むことが最も好ましい。また、柔軟性に優れる成形体を得る観点から、発泡粒子は、高密度ポリエチレンを含まないことが好ましい。

[0015] また、発泡粒子の基材樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンは無架橋である。従来においては、発泡性や成形性が優れるという観点から、発泡粒子の基材樹脂としては架橋された低密度ポリエチレンが用いられていた。しかし、架橋された低密度ポリエチレンを基材樹脂とする発泡粒子はリサイクルによる樹脂の再利用が困難であり、環境に負荷をかけるおそれがあった。これに対し、直鎖状低密度ポリエチレンは、温度変化による溶融粘度の変化が緩やかであることから、無架橋であっても良好な発泡性及び成形性を示すことができる。さらに、直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融解熱量、融点、メルトフローレイト等の物性が本開示において規定する所定の範囲内であるこ

とにより、無架橋であっても、発泡性及び成形性がさらに向上する。したがって、無架橋でかつ所定物性を有する直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とする本開示の発泡粒子は、樹脂のリサイクルを可能にしつつ、優れた発泡性及び成形性を示す。

[0016] 本明細書でいう無架橋とは、発泡粒子の熱キシレン抽出法による不溶分が５質量％以下であることをいう。発泡粒子のリサイクルがより容易になる観点及び得られる発泡粒子成形体の柔軟性をより高める観点から、発泡粒子の熱キシレン抽出法による不溶分の割合は、発泡粒子中の３質量％以下が好ましく、０であることが最も好ましい。

発泡粒子の熱キシレン抽出法によるキシレン不溶分（つまり、熱キシレン抽出法による不溶分）は次の方法で求められる。まず、精秤した発泡粒子約１ｇ（その正確な重量をＬ（ｇ）とする）を１５０ｍＬの丸底フラスコに入れ、１００ｍＬのキシレンを加え、マントルヒーターで加熱して６時間還流させることで不溶物を含むキシレン溶液を得る。次いで、１００メッシュの金網で不溶物を含むキシレン溶液を濾過することで不溶物を得る。この不溶物を８０℃の減圧乾燥器で８時間以上乾燥し、乾燥した不溶物重量Ｍ（ｇ）を測定する。熱キシレン抽出法による不溶分（質量％）は、精秤した発砲粒子の重量Ｌ（ｇ）と、不溶物の乾燥重量Ｍ（ｇ）とから下記式（II）により求められる。なお、不溶物を含むキシレン溶液の濾過は金網で速やかに行うことが好ましい。

熱キシレン抽出法による不溶分（質量％）＝（Ｍ／Ｌ）×１００・・・（II）

[0017] 直鎖状低密度ポリエチレンは、密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、融解熱量ΔＨ１が８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、融点が１２０℃以上１３０℃以下であり、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイト（つまり、ＭＦＲ）が０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下である。また、発泡粒子の平均気泡径が５０μｍ以上１８０μｍ以下である。つまり、本開示の発泡粒子は、密度

及び融解熱量が低い割に、融点が高く、ＭＦＲが低い直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とする。また、発泡粒子の平均気泡径が適度に小さい。上記発泡粒子によれば、柔軟性が高く、表面の平滑性に優れた発泡粒子成形体を優れた成形条件で型内成形することが可能になる。なお、本明細書で、優れた成形性とは、融着性、二次発泡性、成形後の形状回復性に優れた成形体を優れた成形条件で成形可能なことを意味する。優れた成形条件とは、成形加熱温度が低温（具体的には、低圧）であり、成形加熱温度の範囲（具体的には、成形圧の範囲）が広いことをいう。

[0018] 直鎖状低密度ポリエチレンは、密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満である。直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}未満の場合には、成形体が成形型から取り出した直後に収縮、変形しやすいため、成形体を優れた成形条件で成形することが困難になる。具体的には、成形加熱温度の範囲が狭くなるおそれがある。成形性がより向上するという観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの密度は０．９１８ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。また、直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}以上の場合には、成形体の柔軟性が不十分になり、用途によっては緩衝性能が不足するおそれがある。また、成形加熱温度が高くなるおそれがある。かかる観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの密度は０．９２８ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、０．９２５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましい。

発泡粒子の成形性をより高めるとともに、得られる成形体の柔軟性がより向上するという観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの密度は０．９１８ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９２８ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、０．９２０ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９２５／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましい。

[0019] 直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ７１１２：１９９９に記載のＢ法（ピクノメーター法）により測定される。

[0020] 直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１は８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下である。直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１が８０Ｊ／ｇ未

満の場合には、成形性が著しく悪くなり成形が困難になる。なお、ポリエチレン系樹脂発泡粒子においては、一般に平均気泡径が大きくなると成形性が向上する傾向にあるが、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１が上記のごとく８０Ｊ／ｇ未満の場合には、平均気泡径が比較的大きい場合であっても、成形が困難である。成形性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１は、８２Ｊ／ｇ以上であることが好ましく、８５Ｊ／ｇ以上であることがより好ましい。また、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１が１００Ｊ／ｇを超える場合には、発泡性が低下するおそれがある。また、低温（具体的には低圧）での成形が困難になり成形性が悪くなると共に、成形体の柔軟性が低下する。発泡性、成形性、柔軟性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１は、１００Ｊ／ｇ未満であることが好ましく、９５Ｊ／ｇ以下であることが好ましく、９０Ｊ／ｇ以下であることがより好ましい。

発泡粒子の発泡性、成形性をより高めるとともに、得られる成形体の柔軟性をより向上させるという観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１は８２Ｊ／ｇ以上９５Ｊ／ｇ以下であることが好ましく、８５Ｊ／ｇ以上９０Ｊ／ｇ以下であることがより好ましい。

[0021] 直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ７１２２：２０１２に基づき、熱流束示差走査熱量計を用いて測定される。まず、「一定の熱処理を行った後、融解熱を測定する場合」に従い、加熱速度及び冷却速度を１０℃／分として試験片の状態調節を行う。その後、加熱速度を１０℃／分に設定して熱流束ＤＳＣ（つまり、示差走査熱量測定）を行い、ＤＳＣ曲線を取得する。得られたＤＳＣ曲線に基づき、融解熱量の値を決定することができる。また、ＤＳＣ曲線に複数の融解ピークが表れる場合は、複数の融解ピークの面積の合計を融解熱量とする。なお、図１に直鎖状低密度ポリエチレンのＤＳＣ曲線の一例を示す。図１に示されるように、融解熱量は、ＤＳＣ曲線上の８０℃の点αと融解終了温度Ｔｅを示すＤＳＣ曲線上の点βとを結ぶ直線を引き、当該直線とＤＳＣ曲線とによって囲まれる領

域（図１の斜線部分）の面積で表される。

[0022] また、直鎖状低密度ポリエチレンの融点は１２０℃以上１３０℃以下である。直鎖状低密度ポリエチレンの融点が１２０℃未満の場合には、発泡粒子の成形性が悪くなり成形が困難になる。具体的には、成形体が成形型から取り出した直後に収縮、変形し易くなり、回復性が悪くなる。なお、ポリエチレン系樹脂発泡粒子においては、一般に平均気泡径が大きくなると成形性が向上する傾向にあるが、本開示の直鎖状低密度ポリエチレンは上記のように密度及び融解熱量が比較的小さいため、直鎖状低密度ポリエチレンの融点が上記のごとく１２０℃未満の場合には、平均気泡径が比較的大きい場合であっても、成形が困難となる。成形性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融点は、１２１℃以上であることが好ましく、１２２℃以上であることがより好ましい。また、直鎖状低密度ポリエチレンの融点が１３０℃を超える場合には、低い成形温度での成形では発泡粒子間の融着性が低下し、成形性が悪くなる。また、発泡粒子成形体の柔軟性が低下する。発泡粒子の成形性がより向上する観点、成形体の柔軟性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融点は、１２８℃以下であることが好ましく、１２５℃以下であることがより好ましい。

発泡粒子の成形性がより向上する観点、成形体の柔軟性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンの融点は、１２１℃以上１２８℃以下であることが好ましく、１２２℃以上１２５℃以下であることがより好ましい。

[0023] 直鎖状低密度ポリエチレンの融点は、例えば、ＪＩＳ Ｋ７１２１：１９８７に規定されたプラスチックの転移温度測定方法により測定される。まず、「（２）一定の熱処理を行った後、融解温度を測定する場合」に従い、試験片を１０℃／ｍｉｎの加熱速度で３０℃から２００℃まで加熱し、次いで１０℃／分の冷却速度で３０℃まで冷却して試験片の状態調節を行う。その後、１０℃／分の加熱速度で３０℃から２００℃まで加熱する示差走査熱量測定を行い、ＤＳＣ曲線を得る。得られたＤＳＣ曲線の吸熱ピークの頂点温

度を融点とする。なお、ＤＳＣ曲線に複数の吸熱ピークが現れている場合には、頂点の高さが最も高い吸熱ピークの頂点温度を融点とする。

[0024] 直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲは０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下である。直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲが０．８ｇ／１０ｍｉｎ未満の場合には、発泡粒子の二次発泡性が低下し、成形体の表面平滑性が損なわれるおそれがある。二次発泡性がより向上し、表面平滑性がより向上する観点から、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲは、０．９ｇ／１０ｍｉｎ以上であることが好ましく、１．０ｇ／１０ｍｉｎ以上であることがより好ましい。また、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲが１．５ｇ／１０ｍｉｎを超える場合には、発泡粒子の連続気泡率が高くなり易く、成形性が悪くなるおそれがある。発泡粒子の成形性がより向上するという観点から、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲは、１．４ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、１．３ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがより好ましい。

成形体の表面平滑性をより向上させるとともに、発泡粒子の成形性をより向上させる観点から、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲが０．９ｇ／１０ｍｉｎ以上１．４ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、１．０ｇ／１０ｍｉｎ以上１．３ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがより好ましい。

[0025] 直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ７２１０－１：２０１４に準拠して、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で測定される。

[0026] 直鎖状低密度ポリエチレンが、メタロセン系重合触媒により重合された重合体であることが好ましい。この場合には、チーグラ・ナッタ系重合触媒等により重合されたものと比較して得られる直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融解熱量、融点、ＭＦＲを上記範囲内とすることがより容易になる。その結果、柔軟性が高く、表面の平滑性に優れた発泡粒子成形体を優れた成形条件で成形することがより容易になる。また、密度、融解熱量、融点、ＭＦＲは、共重合体（具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン）を構成するα－オレフィンの種類、その含有量、共重合体の分子量、及び分子量分布等を変更することにより制御することができる。

[0027] 直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１と、直鎖状低密度ポリエチレンの融点Ｔｍとが下記式（Ｉ）の関係を満足することが好ましい。式（Ｉ）は、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１が上記範囲内（つまり、８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下）といった、比較的小さい値である一方で、融点が比較的高いことを示す。この場合には、柔軟性が高い発泡粒子成形体をより低い成形加熱温度で成形できるとともに、幅広い成形加熱温度の範囲で成形することが可能になるという効果を発揮できる。

Ｔｍ＞０．２×ΔＨ１＋１０２ ・・・（Ｉ）

[0028] 式（Ｉ）は、次のようにして導出されたものである。図３に、後述の実施例、ならびに比較例で使用した直鎖状低密度ポリエチレンについて、横軸に融解熱量ΔＨ１、縦軸に融点Ｔｍを取り、グラフ化したものを示す。図３において、実施例のプロットは黒塗りで示している。実施例及び比較例の観察から、ΔＨ１が８０Ｊ／ｇ以上の範囲において、Ｔｍ＝０．２×ΔＨ１＋１０２を示す直線より上の部分（つまり、式（Ｉ）を満足する範囲）では、柔軟性が高い発泡粒子成形体をより低い温度で成形でき、また、幅広い成形加熱温度の範囲で成形することが可能であることがわかる。

直鎖状低密度ポリエチレンが、メタロセン系重合触媒により重合された重合体である場合には、上記式（Ｉ）を満足しやすい傾向がある。その理由は明らかではないが、メタロセン触媒により重合された直鎖状低密度ポリエチレンは、樹脂の結晶性が適度に抑制されるためであると考えられる。

[0029] 直鎖状低密度ポリエチレンの密度、融解熱量、融点、ＭＦＲは、例えば、発泡粒子の原料として使用される直鎖状低密度ポリエチレンから測定することができる。また、例えば原料が不明である場合には、発泡粒子を加熱プレス等で脱泡して作製した試験片について、密度、融解熱量、融点、ＭＦＲを測定することができる。

[0030] 発泡粒子には、本開示の目的、効果を阻害しない範囲でポリエチレン以外の他の重合体を含んでいてもよい。他の重合体としては、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリエチレン以外の熱可

塑性樹脂やエラストマー等が例示される。発泡粒子中の他の重合体の含有量は、１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましく、３質量％以下であることがさらに好ましく、０、つまり、発泡粒子は、重合体として実質的にポリエチレンのみを含むことが特に好ましい。

[0031] また、発泡粒子の融着性を向上させる観点から、発泡粒子に、その表面を被覆する被覆層を形成してもよい。被覆層は、例えば、発泡粒子を構成するポリエチレン系樹脂よりも融点の低いポリエチレン系樹脂から構成されることが好ましい。

[0032] 発泡粒子は、平均気泡径が５０μｍ以上１８０μｍ以下である。発泡粒子の平均気泡径が５０μｍ未満の場合には、成形性が著しく低下し、良好な成形体を得ることができないおそれがある。成形性がより向上する観点から、発泡粒子の平均気泡径は７５μｍ以上であることが好ましく、１００μｍ以上であることがより好ましい。一方、平均気泡径が１８０μｍを超える場合には、成形体の表面平滑性が損なわれるおそれがある。また、成形体の柔軟性が不十分になり、用途によっては緩衝性能が不足するおそれがある。成形体の表面平滑性及び柔軟性がより向上する観点から、発泡粒子の平均気泡径は１６０μｍ以下であることが好ましく、１４０μｍ以下であることがより好ましく、１２０μｍ以下であることが更に好ましい。

発泡粒子の成形性をより向上させるとともに、成形体の表面平滑性及び柔軟性がより向上する観点から、発泡粒子の平均気泡径は７５μｍ以上１６０μｍ以下であることが好ましく、１００μｍ以上１４０μｍ以下であることがより好ましく、１００μｍ以上１２０μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0033] 発泡粒子は、例えば、二酸化炭素等の無機物理発泡剤を用いた所謂分散媒放出発泡方法により製造される。従来、この方法において発泡剤として無機物理発泡剤を用いると、発泡粒子の気泡径が小さくなりやすく、成形性が低下しやすいことが知られていた。本開示の発泡粒子によれば、平均気泡径が上記のごとく小さいにもかかわらず、良好な成形性を有している。その結果

、柔軟性及び表面平滑性が優れた成形体を、優れた成形条件で成形することができる。

[0034] 発泡粒子の平均気泡径は、例えば次のようにして測定される。発泡粒子を略二等分し、走査型電子顕微鏡等の顕微鏡を用いて切断面全体の拡大写真を撮影する。断面拡大写真において、発泡粒子の最表面から中心部を通って反対側の最表面に至る線分を等角度（４５°）で４本引き、これらの線分と交差する気泡数を測定する。４本の線分の合計長さを線分と交差する全気泡数で除することにより、発泡粒子の気泡径を算出する。同様の操作を２０個の発泡粒子について行い、各発泡粒子の気泡径の算術平均値を算出し、この値を平均気泡径とする。

[0035] 発泡粒子の平均気泡径は、例えば、後述の分散媒放出発泡方法において、発泡剤として無機物理発泡剤を使用することにより上記範囲に調整することができる。また、気泡調整剤の種類、気泡調整剤の添加量、発泡方法、発泡剤の添加量、発泡温度等の発泡条件、二段発泡工程の有無やその条件を変更することにより、上記範囲に調整することができる。なお、例えば、気泡調整剤の添加量を多くすると、気泡の数が増えるため平均気泡径を小さくすることができる。二段発泡工程を設けることにより平均気泡径を大きくすることができる。

[0036] 発泡粒子の成形性と成形体の物性等をより向上させるという観点から、発泡粒子の独立気泡率は、８０％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが更に好ましい。なお、発泡粒子の独立気泡率は、ＡＳＴＭ－Ｄ２８５６－７０手順Ｃに基づき測定することができる。

[0037] 発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定において、発泡粒子を１０℃／分の加熱速度で３０℃から２００℃まで昇温した際に得られる１回目のＤＳＣ曲線に、基材樹脂に固有の融解ピークである固有ピークと、固有ピークよりも高温側に現れる融解ピークである高温ピークとが現れ、高温ピークの融解熱量（以下、「高温ピーク熱量」という。）が１０Ｊ／ｇ以上５０Ｊ／ｇ以下で

あることが好ましい。この場合には、発泡粒子の成形性がより向上するという効果が得られる。この効果が向上する観点から、高温ピークの融解熱量は１２Ｊ／ｇ以上４０Ｊ／ｇ以下であることがより好ましく、１５Ｊ／ｇ以上３０Ｊ／ｇ以下であることがさらに好ましい。

[0038] 発泡粒子の高温ピーク熱量は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ７１２２：２０１２に基づき、熱流束示差走査熱量計を用いて測定される。具体的には、以下の方法により算出することができる。まず、１～３ｍｇの発泡粒子を用いて熱流束ＤＳＣを行い、ＤＳＣ曲線を取得する。このときの測定開始温度は３０℃、測定終了温度は２００℃、加熱速度は１０℃／分とする。発泡粒子が高温ピークを有する場合、ＤＳＣ曲線には、図２に示すように、固有ピークΔＨａと、固有ピークΔＨａの頂点よりも高温側に頂点を有する高温ピークΔＨｂとが現れる。

[0039] 次に、ＤＳＣ曲線上における８０℃に相当する点αと、発泡粒子の融解終了温度Ｔに相当する点βとを結ぶ直線Ｌ１を引く。なお、融解終了温度Ｔは、高温ピークΔＨｂにおける高温側の端点、つまり、ＤＳＣ曲線における、高温ピークΔＨｂと、高温ピークΔＨｂよりも高温側のベースラインとの交点である。

[0040] 直線Ｌ１を引いた後、固有ピークΔＨａと高温ピークΔＨｂとの間に存在する極大点γを通り、グラフの縦軸に平行な直線Ｌ２を引く。この直線Ｌ２により固有ピークΔＨａと高温ピークΔＨｂとが分割される。高温ピークΔＨｂの吸熱量は、ＤＳＣ曲線における高温ピークΔＨｂを構成する部分と、直線Ｌ１と、直線Ｌ２とによって囲まれた部分の面積に基づいて算出することができる。

[0041] なお、前述の方法によって１回目のＤＳＣ曲線を取得した後、発泡粒子を一旦冷却し、再度ＤＳＣ曲線を取得した場合、当該２回目のＤＳＣ曲線には固有ピークΔＨａのみが現れ、高温ピークΔＨｂはＤＳＣ曲線が現れない。

[0042] 発泡粒子の嵩密度は１０～５０ｋｇ／ｍ^{3}であることが好ましい。この場合には、得られる成形体の物性と軽量性とをよりバランスよく高めることがで

きる。この観点から、嵩密度は１２～４０ｋｇ／ｍ^{3}であることがより好ましく、１５～３０ｋｇ／ｍ^{3}であることがさらに好ましい。

[0043] 発泡粒子の嵩密度は、例えば以下のように求められる。発泡粒子群から発泡粒子を無作為に取り出して容積１Ｌのメスシリンダーに入れ、自然堆積状態となるように多数の発泡粒子を１Ｌの目盛まで収容し、収容された発泡粒子の質量Ｗ２［ｇ］を収容体積Ｖ２（１Ｌ］）で除して（Ｗ２／Ｖ２）、単位を［ｋｇ／ｍ^3］に換算することにより、発泡粒子の嵩密度が求められる。また、発泡粒子を構成する基材樹脂の密度［ｋｇ／ｍ^3］を上記嵩密度［ｋｇ／ｍ^3］で除すことにより発泡粒子の嵩倍率［倍］を求めることができる。

[0044] 発泡粒子は、無機物理発泡剤を用いた所謂分散媒放出発泡方法（つまり、ダイレクト発泡方法）により製造され、具体的には、下記の分散工程、発泡剤含浸工程、及び発泡工程を行うことにより製造される。

[0045] 分散工程では、密閉容器内において、ポリエチレン系樹脂粒子を分散媒に分散させる。ポリエチレン系樹脂粒子のことを以下適宜「樹脂粒子」という。樹脂粒子は、無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂として含有する。無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンについては、上述の通りである。

[0046] 樹脂粒子は、例えば次のような樹脂粒子製造工程によって製造される。具体的には、押出機に無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンと、必要に応じて添加される気泡調整剤などの添加剤とを供給し、これらを溶融混練する。溶融混練物を押出機先端に付されたダイの細孔からストランド状に押出し、ストランド状押出物を例えば水没させることにより冷却する。その後、樹脂粒子の重量が所定重量になるように、ストランド状押出物をペレタイザーで切断することにより、樹脂粒子を製造することができる（ストランドカット法）。また、溶融混練後に、溶融混練物を水中で押出し、樹脂粒子の重量が所定重量になるように、押出直後にペレタイザーで切断することによっても樹脂粒子を製造することができる（アンダーウォーターカット法）。

[0047] 樹脂粒子の１個当たりの平均重量は、０．２～１０ｍｇであることが好ましく、０．５～５ｍｇであることがより好ましい。樹脂粒子の形状は、円柱

状、球状、角柱状、楕円球状である。発泡粒子の形状は、発泡前の樹脂粒子の形状に対応した形状（具体的には、類似した形状）となる。

[0048] 樹脂粒子中には、発泡粒子の嵩密度、気泡径を適切な値に調整するために、気泡調整剤を予め添加しておくことができる。気泡調整剤としては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、ホウ砂、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウム、シリカ等の無機物；ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンワックス、ポリカーボネート、架橋ポリスチレン等の重合体を用いることができる。通常、気泡調整剤の添加量は、直鎖状低密度ポリエチレン１００質量部に対して、０．００１～５質量部であることが好ましく、０．００５～３質量部であることがより好ましく、０．０１～２質量部であることがさらに好ましい。樹脂粒子には、さらに必要に応じて、結晶核剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、光安定剤、導電性フィラー、抗菌剤等の添加剤を添加することができる。

[0049] 分散工程では、上記のごとく、密閉容器内で樹脂粒子を分散媒に分散させる。密閉容器としては、オートクレーブなどの耐圧容器が用いられる。分散媒は、例えば液体であり、具体的には、水等の水性媒体である。分散媒には、分散剤を添加することができる。分散剤としては、微粒状の酸化アルミニウム、酸化チタン、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、カオリン、マイカ、クレー等が挙げられる。これらの分散剤は、通常、樹脂粒子１００質量部に対して０．００１～１質量部程度使用される。

[0050] 分散剤を使用する場合には、分散助剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤を併用することが好ましい。分散助剤の添加量は、樹脂粒子１００質量部に対して０．００１～１質量部であることが好ましい。

[0051] 発泡剤含浸工程では、密閉容器内において、樹脂粒子に無機物理発泡剤を含浸させる。具体的には、樹脂粒子が分散媒中に分散している密閉容器内に無機物理発泡剤を圧入し、加熱・加圧下で樹脂粒子に発泡剤を含浸させる。

[0052] 無機物理発泡剤としては、二酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、空気等が用いられる。これらのうち１種を用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。オゾン層の破壊を防止できるため環境負荷の低減が可能であり、安価であるという観点から、無機物理発泡剤としては、二酸化炭素、窒素、空気が好ましく、二酸化炭素がより好ましい。なお、無機物理発泡剤と共に有機物理発泡剤を併用してもよいが、環境負荷低減の観点から、有機物理発泡剤の配合量は、無機物理発泡剤と有機物理発泡剤との合計量１００質量％に対して、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、０であること（つまり、無機物理発泡剤のみを用いること）がさらに好ましい。

[0053] 発泡剤の使用量は、発泡粒子の嵩密度に応じて適宜調整することができる。また、発泡剤の使用量は、直鎖状低密度ポリエチレンの種類、発泡剤の種類等を考慮して決定される。発泡剤の使用量は、樹脂粒子１００質量部に対して、通常０．５～３０質量部であり、好ましくは１～１５質量部である。

[0054] 発泡剤含浸工程前、発泡剤含浸工程中、及び発泡剤含浸工程後のいずれかの時点において、樹脂粒子が分散している分散媒を所定温度に保持する高温ピーク形成工程を行うことが好ましい。この場合には、上述の高温ピークを容易に生じさせることができる。高温ピーク形成工程は、好ましくは、発泡剤含浸工程後に行われる。高温ピーク形成工程は、具体的には、次のようにして行われる。

[0055] 密閉容器内で分散媒中に分散した樹脂粒子を、直鎖状低密度ポリエチレンの融解終了温度Ｔｅ℃未満の温度で加熱し、直鎖状低密度ポリエチレンの一部又は大部分を融解させる。次いで、直鎖状低密度ポリエチレンの融点Ｔｍ℃よりも３０℃低い温度以上（つまり、Ｔｍ－３０℃以上）、かつ融解終了温度Ｔｅ℃未満の温度Ｔａ℃に十分な時間（例えば１～６０分間）保持することにより、融解した直鎖状低密度ポリエチレンの結晶部分を再結晶化させる。このようにして、高温ピークを生じさせることができる。

また、密閉容器内で分散媒中に分散した樹脂粒子を、Ｔｍ－３０℃以上、

融解終了温度Ｔｅ℃未満の範囲内の温度まで十分な時間をかけてゆっくりと昇温させることによっても、高温ピークを生じさせることができる。

なお、上述のＴｍ－３０℃以上かつＴｅ℃未満という保持温度範囲は、発泡剤として無機物理発泡剤を用いた場合の適切な範囲である。

[0056] 発泡工程では、発泡剤を含浸させた樹脂粒子を密閉容器からその内圧よりも低圧の雰囲気下に放出する。これにより、樹脂粒子を発泡させ、発泡粒子を得ることができる。

[0057] 具体的には、発泡工程では、発泡剤を含有する樹脂粒子を分散媒と共に発泡温度Ｔｂ℃で密閉容器内から低圧の雰囲気へ放出することにより、発泡粒子が得られる。発泡温度Ｔｂは、低密度ポリエチレンの融点Ｔｍより１５℃低い温度（つまり、Ｔｍ－１５℃）以上、融解終了温度Ｔｅ以下の範囲であることが好ましい。

[0058] 高温ピーク形成工程における保持温度Ｔａ、その保持時間、発泡工程における発泡温度Ｔｂ等の条件を変更することにより、上述の高温ピーク熱量の大きさを調整することができる。例えば、発泡粒子の高温ピーク熱量は、保持温度Ｔａでの保持時間が長いほど大きくなる傾向がある。また、発泡粒子の高温ピーク熱量は、発泡温度Ｔｂが低いほど大きくなる傾向がある。

[0059] なお、上記のようにして得られる発泡粒子は、空気等により加圧処理して気泡の内圧を高めた後、スチーム等で加熱して発泡させ（つまり、二段発泡工程）、さらに見掛け密度の低い発泡粒子（つまり、二段発泡粒子）とすることもできる。

[0060] 発泡粒子の型内成形により、発泡粒子成形体が得られる。つまり、発泡粒子を成形型内に充填した後、成形型内にスチーム等の加熱媒体を導入することにより、発泡粒子を加熱して二次発泡させると共に、相互に融着させて成形空間の形状が賦形された成形体を得ることができる。成形体の製造方法としては、公知の型内成形法が例示される。具体的には、クラッキング成形法（例えば、特公昭４６－３８３５９号公報参照）、加圧成形法（例えば、特公昭５１－２２９５１号公報参照）、圧縮充填成形法（例えば、特公平４－

４６２１７号公報参照）、常圧充填成形法（例えば、特公平６－４９７９５号公報参照）、これらを組み合わせた方法（例えば、特公平６－２２９１９号公報参照）などの型内成形法を採用することができる。

発泡粒子の型内成形においては、その発泡性（具体的には、二次発泡性）を補うために発泡粒子は、成形型内への充填前に、空気等の加圧気体により発泡粒子を予め加圧処理して発泡粒子の気泡内の圧力を高め、所定の内圧を付与してから成形型内に充填させて成形されることが多い。一方、本開示の発泡粒子は発泡性、成形性が良好であることから、上記加圧処理を行わずに良好な成形体を製造することができる。具体的には、成形型内に充填する発泡粒子の内圧が０．０１ＭＰａ（Ｇ；ゲージ圧）以下であることが好ましく、０ＭＰａ（Ｇ）であることがより好ましい。

[0061] 成形体は、上述の発泡粒子が多数相互に融着して構成されおり、優れた柔軟性を示す。また、成形体は、表面が平滑であるため、外観が美麗である。

[0062] 軽量性と剛性との両立の観点から、成形体の密度は、１０～５０ｋｇ／ｍ^{3}であることが好ましく、１５～４０ｋｇ／ｍ^{3}であることがより好ましく、１８～３０ｋｇ／ｍ^{3}であることがさらに好ましい。

[0063] 成形体の密度は、成形体の重量（ｇ）を、成形体の外形寸法から求められる体積（Ｌ）で除し、単位換算することにより算出される。なお、成形体の外形寸法から体積を求めることが容易でない場合には、水没法により成形体の体積を求めることができる。

[0064] 成形体の引張強さＳ［単位：ＭＰａ］と引張伸び率Ｅ［単位：％］との積Ｓ×Ｅ［単位：ＭＰａ・％］は、１０ＭＰａ・％以上であることが好ましい。この場合には、成形体が確実に優れた柔軟性を発揮することができる。また、成形体の耐久性が向上するため、例えば緩衝材等の繰り返し使用する用途にも好適に使用することができる。柔軟性、耐久性がより向上する観点から、引張強さＳと引張伸び率Ｅとの積（つまりＳ×Ｅ）は、１２ＭＰａ・％以上であることがより好ましい。なお、上記積の上限は概ね５０ＭＰａ・％である。

[0065] 成形体の引張強さＳ及び引張伸び率Ｅは、ＪＩＳ　Ｋ６７６７：１９９９に準拠して、測定される。具体的には、まず、バーチカルスライサーを用いて成形体から全ての面が切り出し面となるように、１２０ｍｍ×２５ｍｍ×１０ｍｍの切り出し片を切り出す。この切り出し片から糸鋸を用いてダンベル状１号形状の試験片を作製する。次いで、試験片を用いて５００ｍｍ／分の引張速度で引張試験を行うことにより求められる。測定される引張り時の最大引張り応力を引張強さＳ、破断時の伸びを引張伸び率Ｅとする。

[0066] 成形体の引張強さＳは、０．２５ＭＰａ以上であることが好ましく、０．３０ＭＰａ以上であることがより好ましい。この場合には、成形体がより確実に優れた柔軟性を発揮することができる。また、同様の観点から、引張伸び率Ｅは、３５％以上であることがより好ましく、４０％以上であることがさらに好ましい。

[0067] 成形体の５０％ひずみ時圧縮応力は、５０～３００ｋＰａであることが好ましい。この場合には、成形体が柔軟性を備えつつ優れた強度を発揮することができる。この観点から、成形体の５０％ひずみ時圧縮応力は、８０～２５０ｋＰａであることがより好ましく、１００～２００ｋＰａであることがさらに好ましい。

[0068] 成形体の５０％ひずみ時圧縮応力は、例えば以下のようにして求められる。まず、成形体の表面にあるスキン層が試験片に含まれないように、成形体の中心部から縦５０ｍｍ×横５０ｍｍ×厚み２５ｍｍの試験片を切り出す。次いで、ＪＩＳ　Ｋ６７６７：１９９９に基づき、圧縮速度１０ｍｍ／分にて圧縮試験を行い成形体の５０％ひずみ時圧縮応力を求めることができる。

[0069] 本開示の発泡粒子は、上記特定の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするとともに、気泡径が上記特定の範囲内である。そのため、上記発泡粒子を用いて得られる成形体は、優れた柔軟性、表面平滑性を示す。これにより、成形体が優れた緩衝性、表面保護性を示し、緩衝包装材として好適になる。特に、電気・電子機器用の包装材として好適になる。

実施例

[0070] 次に、発泡粒子、成形体の実施例、比較例について説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例によって限定されるものではない。

[0071] 実施例、比較例においては、発泡粒子の基材樹脂として、表１に示す各種直鎖状低密度ポリエチレン（ＰＥ１～ＰＥ９）を用いた。また、ＰＥ７はＰＥ３とＰＥ６とを７０質量％：３０質量％で混合した混合樹脂であり、ＰＥ９はＰＥ２とＰＥ６とを９０質量％：１０質量％で混合した混合樹脂である。

表１中の略号などは以下の通りである。「ＰＥ－ＬＬＤ」は直鎖状低密度ポリエチレンを表す。

[0072] ・融点

直鎖状低密度ポリエチレン（ＰＥ１～ＰＥ９）の融点は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１：１９８７に規定されたプラスチックの転移温度測定方法により測定した。まず、試験片として、直鎖状低密度ポリエチレンのペレットを準備した。「（２）一定の熱処理を行った後、融解温度を測定する場合」に従い、試験片２ｍｇを１０℃／ｍｉｎの加熱速度で３０℃から２００℃まで加熱し、次いで１０℃／分の冷却速度で３０℃まで冷却して試験片の状態調節を行った。その後、１０℃／分の加熱速度で３０℃から２００℃まで加熱する示差走査熱量測定を行い、ＤＳＣ曲線を得た。得られたＤＳＣ曲線の吸熱ピークの頂点温度を融点とした。なお、測定装置としては、日立ハイテクサイエンス社製の熱流束示差走査熱量測定装置「ＤＳＣ７０２０」を用いた。ＤＳＣ測定時の窒素ガスの流量は、３０ミリリットル／分とした。

[0073] ・融解熱量

直鎖状低密度ポリエチレン（ＰＥ１～ＰＥ９）の融解熱量は、ＪＩＳ　Ｋ７１２２：２０１２に基づき、熱流束示差走査熱量計を用いて測定した。まず、「一定の熱処理を行った後、融解熱を測定する場合」に従い、加熱速度及び冷却速度を１０℃／分として試験片の状態調節を行った。その後、加熱速度を１０℃／分に設定して熱流束ＤＳＣ（つまり、示差走査熱量測定）を行い、ＤＳＣ曲線を取得した。得られたＤＳＣ曲線に基づき、融解熱量の値

を決定した。なお、図１にＰＥ１のＤＳＣ曲線を示す。図１に示されるように、融解熱量は、ＤＳＣ曲線上の８０℃の点αと融解終了温度Ｔｅを示すＤＳＣ曲線上の点βとを結ぶ直線を引き、当該直線とＤＳＣ曲線とによって囲まれる領域（図１の斜線部分）の面積で表される。なお、測定装置としては、日立ハイテクサイエンス社製の熱流束示差走査熱量測定装置「ＤＳＣ７０２０」を用いた。

[0074] ・ＭＦＲ

直鎖状低密度ポリエチレン（ＰＥ１～ＰＥ９）のＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ７２１０－１：２０１４に準拠して、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件で測定した。

[0075] ［実施例１～４、比較例１～７］

（樹脂粒子の製造）

表２、表３に示す各直鎖状低密度ポリエチレン１００質量部と、気泡調整剤としてのホウ酸亜鉛０．０２質量部とを押出機に供給し、押出機内でこれらを溶融混練して溶融樹脂を得た。ホウ酸亜鉛としては、富田製薬社製の「ホウ酸亜鉛２３３５」を用いた。次いで、押出機内の溶融樹脂をダイの細孔からストランド状に押出した。ストランド状押出物を水中で冷却し、ペレタイザーにより切断し、１個当たりの質量が１．６ｍｇの樹脂粒子を得た。なお、樹脂粒子の直径Ｄに対する長さＬの比Ｌ／Ｄは１．８とした。

[0076] （一段発泡粒子の製造）

内容積５Ｌのオートクレーブ内に、分散媒としての水３Ｌと樹脂粒子１ｋｇを入れた。さらに、オートクレーブ内に分散剤としてのマイカ０．３質量部、界面活性剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液０．０３質量部（有効成分として）を添加した。マイカとしては、ヤマグチマイカ社製のＡ－１１を用い、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液としては、第一工業製薬社製のネオゲン（登録商標）Ｓ－２０Ｆを用いた。

[0077] オートクレーブの内容物を撹拌しながら、表２、表３に示す発泡温度まで加熱しつつ、表２、３に示す平衡圧となるまでオートクレーブ中に物理発泡

剤としての二酸化炭素を圧入して樹脂粒子に発泡剤を含浸させた。次いで、オートクレーブ内を発泡温度で１０分間保持した後、オートクレーブを開放し、内容物を大気圧下に放出することにより樹脂粒子を発泡させ、一段発泡粒子を得た（一段発泡工程）。発泡温度を表２、表３に示す。なお、表２、表３において、「（Ｇ）」は、ゲージ圧であることを意味する。

[0078] 一段発泡粒子の嵩密度を次のようにして測定した。測定は、一段発泡粒子を温度２３℃、相対湿度５０％、気圧１ａｔｍの雰囲気下で２日間静置することにより、状態調節を実施した一段発泡粒子について行った。状態調節後の一段発泡粒子群から一段発泡粒子を無作為に取り出して容積１Ｌのメスシリンダーに入れ、自然堆積状態となるように多数の一段発泡粒子を１Ｌの目盛まで収容した。収容された一段発泡粒子の質量Ｗ２［ｇ］を測定し、この質量Ｗ２を収容体積Ｖ２（つまり、１Ｌ］）で除して（Ｗ２／Ｖ２）、単位を［ｋｇ／m^3］に換算することにより、一段発泡粒子の嵩密度を求めた。その結果を表２、表３に示す。

[0079] （二段発泡粒子の製造）

次に、一段発泡粒子から二段発泡粒子を製造する二段発泡工程を行った。まず、圧力容器内で一段発泡粒子に圧縮空気を含浸させて、発泡粒子の内圧を表２、表３に示す値にした。内圧を付与した一段発泡粒子を加圧発泡機に充填した後、表２、表３に示す圧力（ゲージ圧）のスチームにより一段発泡粒子を加熱してさらに発泡させた（二段発泡工程）。これにより、二段発泡粒子を得た。なお、二段発泡粒子の熱キシレン抽出法による不溶分の割合は、０であった。二段発泡粒子の嵩密度、嵩倍率、平均気泡径、高温ピーク熱量を次のようにして測定した。測定結果を表２、表３に示す。

[0080] ・嵩密度

二段発泡粒子の嵩倍率を上述の一段発泡粒子と同様にして測定した。

[0081] ・嵩倍率

発泡粒子を構成する基材樹脂の密度［ｋｇ／m^3］を二段発泡粒子の嵩密度［ｋｇ／m^3］で除すことにより二段発泡粒子の嵩倍率［倍］を求めた。

[0082] ・平均気泡径

発泡粒子を略二等分し、走査型電子顕微鏡等の顕微鏡を用いて切断面全体の拡大写真を撮影した。断面拡大写真において、発泡粒子の最表面から中心部を通って反対側の最表面に至る線分を等角度（４５°）で４本引き、これらの線分と交差する気泡数を測定した。４本の線分の合計長さを線分と交差する全気泡数で除することにより、発泡粒子の気泡径を算出した。同様の操作を２０個の発泡粒子について行い、各発泡粒子の気泡径の算術平均値を算出し、この値を平均気泡径とした。

[0083] ・独立気泡率

発泡粒子の独立気泡率は、ＡＳＴＭ－Ｄ２８５６－７０手順Ｃに基づき空気比較式比重計を用いて測定した。具体的には、次のようにして求めた。状態調節後の嵩体積約２０ｃｍ^{3}の発泡粒子を測定用サンプルとし、下記の通りエタノール没法により正確に見掛けの体積Ｖａを測定した。見掛けの体積Ｖａを測定した測定用サンプルを十分に乾燥させた後、ＡＳＴＭ－Ｄ２８５６－７０に記載されている手順Ｃに準じ、東京サイエンス社製Ｂｅｃｋｍａｎ Ｍｏｄｅｌ１０００ Ａｉｒ Ｃｏｍｐａｒｉｓｏｎ Ｐｙｃｎｏｍｅｔｅｒにより測定される測定用サンプルの真の体積の値Ｖｘを測定した。そして、これらの体積値Ｖａ及びＶｘを基に、下記の式（III）により独立気泡率を計算し、サンプル５個（Ｎ＝５）の平均値を発泡粒子の独立気泡率とした。

独立気泡率（％）＝（Ｖｘ－Ｗ／ρ）×１００／（Ｖａ－Ｗ／ρ）・・・（III）

ただし、

Ｖｘ：上記方法で測定される発泡粒子の真の体積、即ち、発泡粒子を構成する樹脂の容積と、発泡粒子内の独立気泡部分の気泡全容積との和（単位：ｃｍ^3）

Ｖａ：発泡粒子を、エタノールの入ったメスシリンダーに沈めた際の水位上昇分から測定される発泡粒子の見掛けの体積（単位：ｃｍ^3）

Ｗ：発泡粒子測定用サンプルの重量（単位：ｇ）

ρ：発泡粒子を構成する樹脂の密度（単位：ｇ／ｃｍ^3）

[0084] ・高温ピーク熱量

前述した方法により発泡粒子（具体的には、二段発泡粒子）の高温ピーク熱量を測定した。即ち、約２ｍｇの発泡粒子を用いて熱流束ＤＳＣを行い、得られたＤＳＣ曲線における高温ピークのピーク面積を発泡粒子の高温ピーク熱量とした。熱流束ＤＳＣにおける測定開始温度は３０℃、測定終了温度は２００℃、加熱速度は１０℃／分とした。測定装置として、熱流束示差走査熱量計（日立ハイテクサイエンス社製、型番：ＤＳＣ７０２０）を用いた。

[0085] ・成形可能範囲の評価

実施例、比較例の発泡粒子を後述の「・成形圧を０．０１ＭＰａずつ変化させることによる型内成形」に記載の方法により、成形圧を０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の範囲で０．０１ＭＰａずつ変化させて成形体を試験的に作成する型内成形を行い、成形可能範囲を下記の基準で評価した。その結果を表２、表３に示す。

３：０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の範囲内に合格品を成形可能な成形圧が３点以上存在する場合。

２：０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の範囲内に合格品を成形可能な成形圧が２点存在する場合。

１：０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の範囲内に合格品を成形可能な成形圧が１点存在する場合。

０：０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の範囲内に合格品を成形可能な成形圧が存在しない場合。

[0086] ・成形圧を０．０１ＭＰａずつ変化させることによる型内成形

後述の「（発泡粒子成形体の製造）」の方法において、成形圧（具体的には、成形スチーム圧）を、０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の間で０．０１ＭＰａずつ変化させて成形体を成形した。離型後の成形体を８０℃に調整さ

れたオーブン内に１２時間静置することにより成形体の養生を行った。養生後の成形体を相対湿度５０％、温度２３℃、気圧１ａｔｍの雰囲気にて２４時間静置することにより、成形体の状態調節を行った。次いで、成形体の二次発泡性、融着性、回復性を下記の基準により５段階で評価した。各項目では評価５が合格である。全ての項目で合格となる成形体が得られるスチーム圧を、上述の合格品を成形可能な成形圧とした。成形可能なスチーム圧の下限値が低いものほど、成形可能な成形加熱温度が低いことを意味し、成形性が優れていることを意味する。また、成形可能なスチーム圧の下限値から上限値までの幅が広いものほど、成形可能な成形加熱温度の範囲が広いことを意味し、成形性が優れていることを意味する。

[0087] ・二次発泡性

発泡粒子成形体の中央部に１００ｍｍ×１００ｍｍの矩形を描き、次いで、この矩形のいずれかの角から対角線を描いた。この対角線に重なるように形成され、一辺１ｍｍの正方形よりも大きいボイド（つまり、発泡粒子間の間隙）の数を数えた。ボイドの数に基づいて、以下の基準により二次発泡性を５段階で評価した。

５：ボイドの数が５個未満

４：ボイドの数が５個以上１０個未満

３：ボイドの数が１０個以上１５個未満

２：ボイドの数が１５個以上２０個未満

１：ボイドの数が２０個以上

[0088] ・融着性

成形体を長手方向に略等分となるように折り曲げて破断させた。破断により露出した面を目視観察し、発泡粒子同士の界面が剥離している発泡粒子の数と、内部で破断した発泡粒子の数とを数えた。そして、露出した面に存在する発泡粒子の総数、つまり、発泡粒子同士の界面が剥離している発泡粒子の数と、内部で破断した発泡粒子の数との合計に対する発泡粒子の内部で破断した発泡粒子の数の割合を算出した。この割合を百分率（％）で表した値

を融着率とした。融着率に基づいて、以下の基準により融着性を５段階で評価した。

５：融着率が８０％以上

４：融着率が６０％以上８０％未満

３：融着率が４０％以上６０％未満

２：融着率が２０％以上４０％未満

１：融着率が２０％未満

[0089] ・回復性

発泡粒子成形体におけるひけ、つまり、成形体の中央が周囲よりもくぼんでいる状態の有無を評価した。具体的には、得られた成形体の中央部分と四隅部分の厚みをそれぞれ測定し、四隅部分のうち最も厚みが厚い部分に対する中央部分の厚みの比を算出した。厚み比に基づいて、以下の基準により回復性を５段階で評価した。

５：厚み比が９９％以上

４：厚み比が９８％以上９９％未満

３：厚み比が９６％以上９８％未満

２：厚み比が９０％以上９６％未満

１：厚み比が９０％未満

[0090] （発泡粒子成形体の製造）

まず、二段発泡工程において得られた二段発泡粒子を２３℃で２４時間乾燥させた。次いで、二段発泡粒子に内圧付与を行うことなく（つまり、内圧は０）、クラッキング量を２０％（具体的には、８ｍｍ）に調節した平板成形型（具体的には、平板形状のキャビティを備える金型）内に二段発泡粒子を充填した。成形型の寸法は、縦２００ｍｍ、横６５ｍｍ、厚み４０ｍｍである。次に、成形型を型締めし、成形型の両面にあるドレン弁を開放した状態で水蒸気を５秒間供給して予備加熱を行った後、成形型の一方の面側から０．０１ＭＰａ（Ｇ）のスチームを供給して一方加熱を行った。次いで、成形型の反対側の面から０．０１ＭＰａ（Ｇ）のスチームを供給して一方加熱

を行った後、表２、表３に示す成形圧の水蒸気で８秒間加熱した。この８秒間の加熱が本加熱である。本加熱終了後、放圧し、成形型内面に取り付けられた面圧計の値が０．０２ＭＰａ（Ｇ）に低下するまで水冷した後、成形体を離型した。成形体を８０℃のオーブン内で１２時間静置することにより養生した。成形体を相対湿度５０％、温度２３℃、大気圧１ａｔｍの条件にて２４時間静置することにより、成形体の状態調節を行った。このようにして成形体を製造した。次に、以下のようにして成形体の密度、引張強さ、引張伸び率、５０％ひずみ時圧縮応力を測定すると共に、成形体の表面平滑性を評価した。測定結果、評価結果を表２、表３に示す。

[0091] ・成形体密度

成形体密度（ｋｇ／m^3）は、成形体の重量（ｇ）を成形体の外形寸法から求められる体積（Ｌ）で除し、単位換算することにより算出した。

[0092] ・引張強さ及び引張伸び率

成形体の引張強さＳ及び引張伸び率Ｅは、ＪＩＳ　Ｋ６７６７：１９９９に準拠して求めた。まず、バーチカルスライサーを用いて成形体から全ての面が切り出し面となるように、１２０ｍｍ×２５ｍｍ×１０ｍｍの切り出し片を切り出した。この切り出し片から糸鋸を用いてダンベル状１号形状の試験片を作製した。次いで、試験片を用いて、５００ｍｍ／分の引張速度で引張試験を行った。測定される引張り時の最大引張り応力を引張強さＳ、破断時の伸び率を引張伸び率Ｅとした。

[0093] ・５０％ひずみ時圧縮応力

成形体の表面にあるスキン層が試験片に含まれないように、成形体の中心部から縦５０ｍｍ×横５０ｍｍ×厚み２５ｍｍの試験片を切り出した。ＪＩＳ　Ｋ６７６７：１９９９に基づき、圧縮速度１０ｍｍ／分にて圧縮試験を行い成形体の５０％ひずみ時圧縮応力を求めた。なお、５０％ひずみ時圧縮応力の測定に用いた試験片の密度を上記成形体密度の測定と同様の方法により求め、「切り出し密度」として表２、表３に示した。

[0094] （表面平滑性）

成形体の表面を観察し、表面性を下記基準に基づいて評価した。

Ａ：成形体の表面に粒子間隙がほとんどなく、かつ金型転写、成形痕などに起因する凹凸が目立たない良好な表面状態を示す。

Ｂ：成形体の表面に粒子間隙がやや認められるか、あるいは、金型転写、成形痕などに起因する凹凸がやや認められる。

Ｃ：成形体の表面に粒子間隙が認められるか、あるいは、金型転写、成形痕などに起因する凹凸が認められる。

[0095]

[表1]

（表１）

名称	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7	PE8	PE9
樹脂種	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD	PE-LLD
触媒	メタロセン	メタロセン	メタロセン	チーグラ・ナッタ	チーグラ・ナッタ	チーグラ・ナッタ	—	チーグラ・ナッタ	—
コモノマー種	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-ヘキセン	1-オクテン	4-メチル-1-ペンテン	1-ブテン	—	1-ブテン	—
コモノマー炭素数	6	6	6	8	6	4	—	4	—
樹脂密度 (g/cm^3)	0.920	0.922	0.920	0.926	0.927	0.936	0.925	0.922	0.923
融点 (℃)	124	120	118	122	122	124	121	120	121
融解熱量 (J/g)	83	87	86	103	104	130	106	78	91
MFR (g/10min)	1.1	1.4	1.0	1.0	2.3	5.0	2.5	0.8	1.5
0.2×ΔH1+102	119	119	119	123	123	128	123	118	120
式（Ｉ）	満足する	満足する	満足しない	満足しない	満足しない	満足しない	満足しない	満足する	満足する

[0096]

[表2]

（表２）

実施例No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
樹脂粒子	基材樹脂	—	PE1	PE2	PE1	PE9
一段発泡粒子	発泡温度	℃	121.5	119.0	121.5	119.5
	平衡圧	MPa(G)	4.3	4.0	4.3	4
	嵩密度	kg/m^3	56	62	56	54
二段発泡粒子	内圧	MPa (G)	0.55	0.60	0.35	0.60
	スチーム圧	MPa (G)	0.05	0.05	0.05	0.05
	加熱時間	sec	15	15	10	15
	嵩密度	kg/m^3	20.5	17.8	37.0	18.1
	嵩倍率	倍	45.1	52.0	25.0	51.0
	平均気泡径	μm	91	160	75	123
	独立気泡率	%	94	95	94	95
	高温ピーク熱量	J/g	20.5	16.0	20.5	18.0
成形性評価（無加圧成形）	成形可能範囲	MPa(G)	0.10-0.11	0.07-0.09	0.10-0.12	0.07-0.09
	評価	—	2	3	3	3
成形体	成形圧	MPa(G)	0.10	0.07	0.10	0.07
	成形体密度	kg/m^3	27.5	24.3	47.9	25.0
	引張強さS	MPa	0.35	0.27	0.56	0.31
	引張伸び率E	%	45	40	60	41
	S×E	MPa・%	15.9	10.8	33.3	12.7
	50%ひずみ時圧縮応力	kPa	124	90	205	108
	切り出し密度	kg/m^3	25.0	20.0	45.5	21.0
	表面平滑性評価	—	A	A	A	A

[0097]

[表3]

（表３）

比較例No.			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂粒子	基材樹脂	—	PE3	PE7	PE4	PE5	PE5	PE1	PE8
一段発泡粒子	発泡温度	℃	120.5	120.0	122.5	123.5	123.5	123.0	117.0
	平衡圧	MPa(G)	4.1	4.1	4.1	3.8	3.8	3.7	3.9
	嵩密度	kg/m^3	47	44	66	62	42	77	98
二段発泡粒子	内圧	MPa (G)	0.45	0.45	0.59	0.55	0.45	0.68	0.63
	スチーム圧	MPa (G)	0.02	0.02	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08
	加熱時間	sec	10	10	15	15	10	15	10
	嵩密度	kg/m^3	20.0	20.6	18.9	23.3	21.0	19.0	23.0
	嵩倍率	倍	46.3	44.9	49.0	39.7	45.0	48.0	41.0
	平均気泡径	μm	241	135	155	230	90	220	212
	独立気泡率	%	81	85	95	93	93	96	91
	高温ピーク熱量	J/g	14.8	24.9	32.0	28.9	30.0	19.0	19.6
成形性評価（無加圧成形）	成形可能範囲	MPa(G)	なし	なし	0.11–0.13	0.11	なし	0.10–0.11	なし
	評価	—	0	0	3(高め)	1	0	2	0
成形体	成形圧	MPa(G)	評価せず	評価せず	0.11	0.11	評価せず	0.10	評価せず
	成形体密度	kg/m^3			23.7	28.5		26.6	
	引張強さS	MPa			0.24	0.25		0.30	
	引張伸び率E	%			24	24		32	
	S×E	MPa・%			5.9	6.1		9.4	
	50%ひずみ時圧縮応力	kPa			125	130		110	
	切り出し密度	kg/m^3			22.8	23.5		24.7	
	表面平滑性評価	—			A	B		B	

[0098] 表１～表３より理解されるように、実施例１～４の発泡粒子によれば、柔

軟性が高く、表面の平滑性に優れた発泡粒子成形体を、優れた成形条件で製造することができる。具体的には、実施例１～４の発泡粒子は、平均気泡径が比較的小さいものであるため、柔軟性が高く、表面の平滑性に優れる成形体を製造可能である。また、直鎖状低密度ポリエチレンの物性が所定の範囲内にあるため、平均気泡径が上記のごとく比較的小さいものであっても、成形性に優れている。

[0099] また、実施例及び比較例の観察から、図３に示されるように、ΔＨ１が８０Ｊ／ｇ以上の範囲において、Ｔｍ＝０．２×ΔＨ１＋１０２を示す直線より上の部分（つまり、式（Ｉ）を満足する範囲）では、柔軟性が高い発泡粒子成形体をより優れた成形条件で製造可能であった。

[0100] 比較例１では、直鎖状低密度ポリエチレンの融点が低すぎる。そのため、成形後の回復性が悪く、成形性が不十分であった。表１に示すごとく、０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の成形圧範囲での成形により合格品を得ることができず、成形性が悪かった。なお、比較例１では発泡粒子の平均気泡径は十分大きいにもかかわらず、上記のごとく成形性が悪かった。

[0101] 比較例２では、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲ及び融解熱量が大きすぎる。そのため、０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の成形圧範囲での成形により合格品を得ることができず、成形性が悪かった。

比較例３では、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量が大きすぎる。そのため、合格品を得るための成形圧が高くなっていた。また、成形体の柔軟性も不十分であった。

比較例４では、直鎖状低密度ポリエチレンのＭＦＲ及び融解熱量が大きすぎる。そのため、成形可能範囲が狭く、成形性が不十分であった。また、成形体の柔軟性も不十分であった。さらに、発泡粒子の平均気泡径が大きすぎるため、成形体の表面平滑性が低かった。

[0102] 比較例５は、比較例４と同様の、直鎖状低密度ポリエチレンを用いつつ、発泡粒子の平均気泡径を小さくした例である。比較例４よりも気泡径が小さくなっているため、成形性がさらに低下し、０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ

）の成形圧範囲での成形により合格品を得ることができなかった。

比較例６は、実施例１と同様の直鎖状低密度ポリエチレンを用いて平均気泡径の大きな発泡粒子を製造した例である。比較例６では、発泡粒子の平均気泡径が大きすぎるため、表面平滑性が不十分であった。また、成形性の柔軟性がやや低下していた。

比較例７では、直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量が低すぎるため、発泡粒子の平均気泡径が大きいにもかかわらず、０．０７～０．１３ＭＰａ（Ｇ）の成形圧範囲での成形により合格品を得ることができなかった。

請求の範囲

[請求項1] 無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするポリエチレン系樹脂発泡粒子であって、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１が８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融点Ｔｍが１２０℃以上１３０℃以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイトが０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下であり、

上記発泡粒子の平均気泡径が５０μｍ以上１８０μｍ以下である、ポリエチレン系樹脂発泡粒子。

[請求項2] 上記直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量ΔＨ１と、上記直鎖状低密度ポリエチレンの融点Ｔｍとが下記式（Ｉ）の関係を満足する、請求項１に記載のポリエチレン系樹脂発泡粒子。

Ｔｍ＞０．２×ΔＨ１＋１０２ ・・・（Ｉ）

[請求項3] 上記直鎖状低密度ポリエチレンが、メタロセン系重合触媒により重合された直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とする、請求項１又は２に記載のポリエチレン系樹脂発泡粒子。

[請求項4] 上記直鎖状低密度ポリエチレンが、エチレンと炭素数６～８のα－オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とする、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリエチレン系樹脂発泡粒子。

[請求項5] 上記発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定において、上記発泡粒子を１０℃／分の加熱速度で３０℃から２００℃まで昇温した際に得られる１回目のＤＳＣ曲線に、上記基材樹脂に固有の融解ピークである固

有ピークと、該固有ピークよりも高温側に現れる融解ピークである高温ピークとが現れ、該高温ピークの融解熱量が１５Ｊ／ｇ以上５０Ｊ／ｇ以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリエチレン系樹脂発泡粒子。

[請求項6] 上記発泡粒子の嵩密度が１０～３０ｋｇ／ｍ^{3}である、請求項１～５のいずれか１項に記載のポリエチレン系樹脂発泡粒子。

[請求項7] 密閉容器内において、無架橋の直鎖状低密度ポリエチレンを基材樹脂とするポリエチレン系樹脂粒子を分散媒に分散させる分散工程と、

上記密閉容器内において、上記樹脂粒子に無機物理発泡剤を含浸させる発泡剤含浸工程と、

上記発泡剤を含浸させた上記樹脂粒子を上記密閉容器から該密閉容器の内圧よりも低圧の雰囲気下に放出することにより、上記樹脂粒子を発泡させる発泡工程と、を有し、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの密度が０．９１５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、

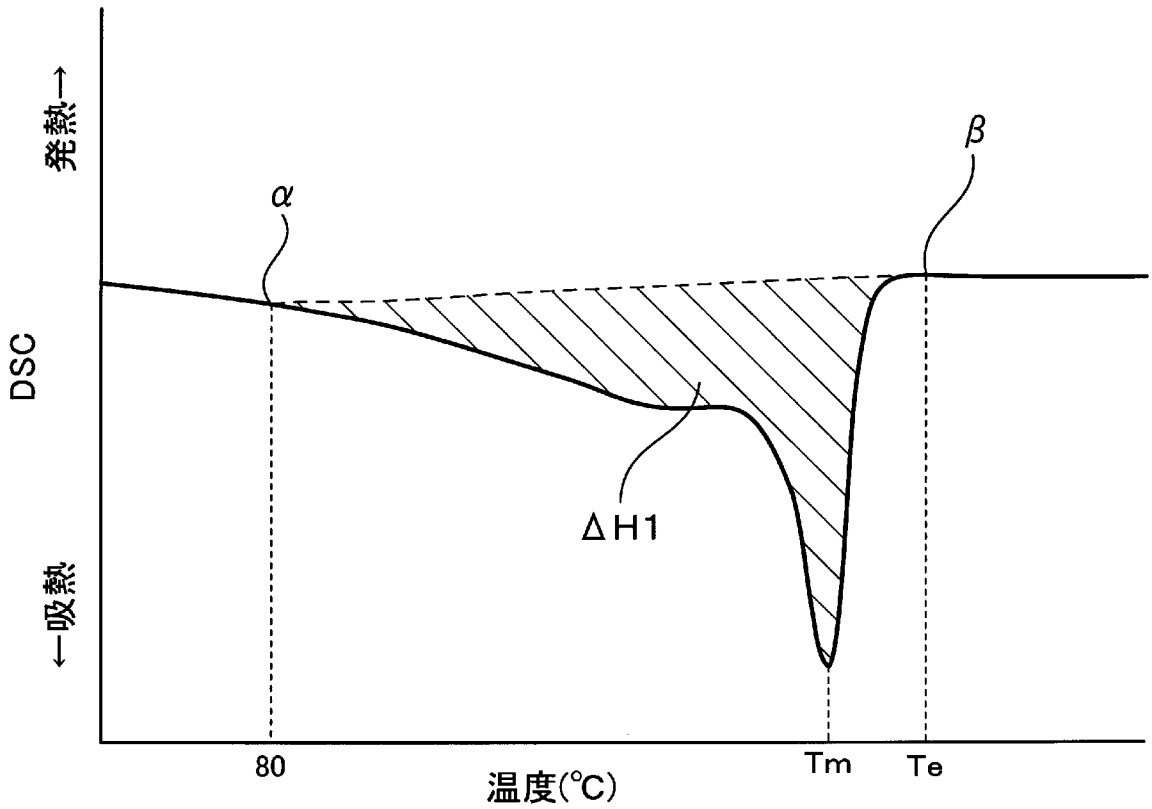
上記直鎖状低密度ポリエチレンの融解熱量が８０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの融点が１２０℃以上１３０℃以下であり、

上記直鎖状低密度ポリエチレンの、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇの条件でのメルトフローレイトが０．８ｇ／１０ｍｉｎ以上１．５ｇ／１０ｍｉｎ以下である、ポリエチレン系樹脂発泡粒子の製造方法。

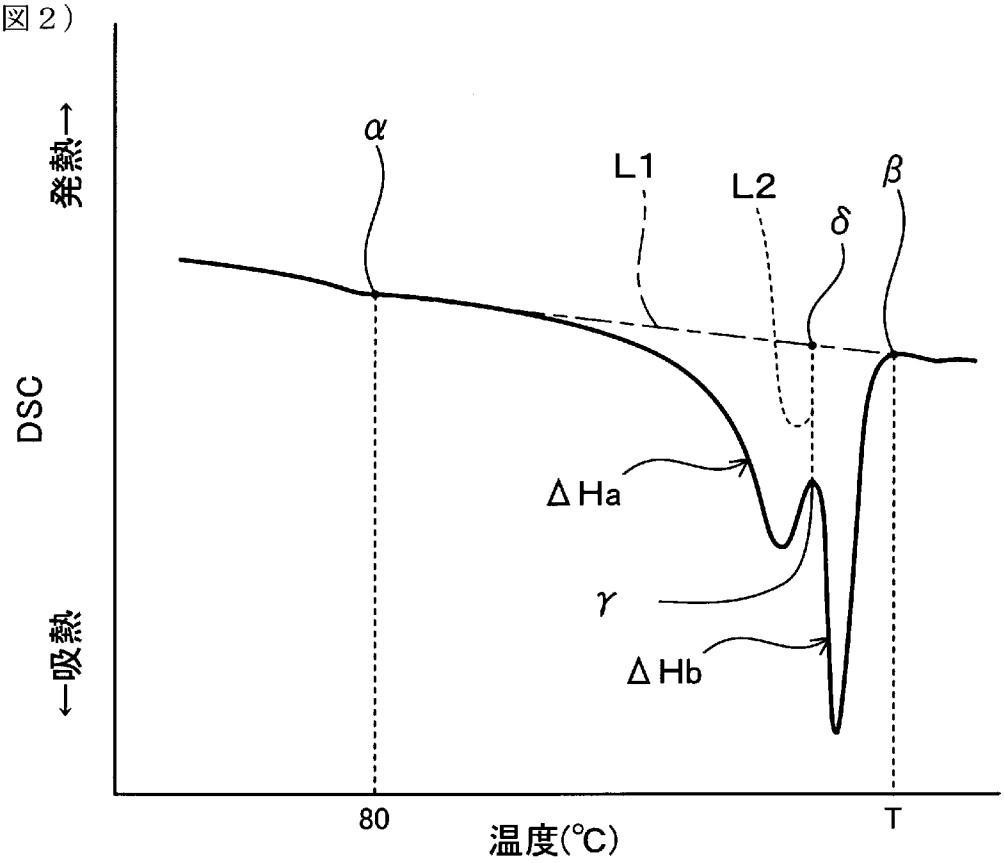
[図1]

(図１)



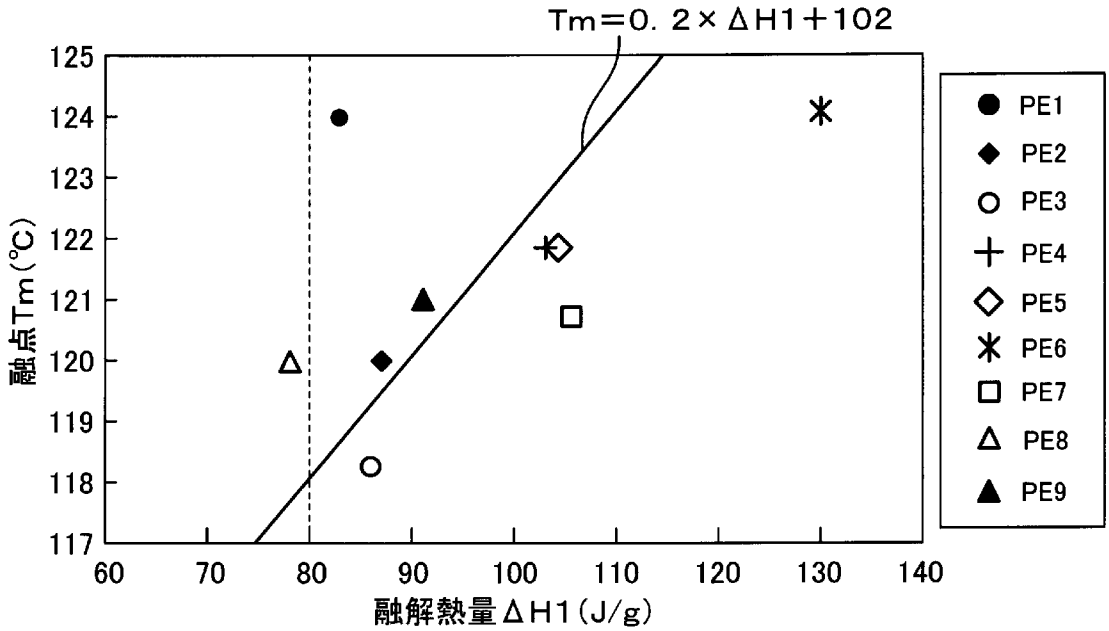
[図2]

(図２)



[図3]

（図３）


Tm＝0．２×ΔH1＋102
融点Tm（℃）
融解熱量ΔH1（J/g）
125
124
123
122
121
120
119
118
117
60
70
80
90
100
110
120
130
140
PE1
PE2
PE3
PE4
PE5
PE6
PE7
PE8
PE9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/18(2006.01)i
FI: C08J9/18 CES

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42; B29C44/00-44/60; B29C67/20; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-15239 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 23 January 1987 (1987-01-23) claims 1, 3, p. 3, upper right column, line 19 to lower right column, line 1, p. 6, upper right column, lines 3-10, p. 7, table 1, example 7	1-7
A	JP 7-216153 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 15 August 1995 (1995-08-15) claim 1, paragraph [0014]	1-7
A	WO 2016/158686 A1 (KANEKA CORPORATION) 06 October 2016 (2016-10-06) claim 1, paragraphs [0020]-[0023], [0042], [0044]-[0046], [0065], [0079], [0088]-[0093], example 1	1-7
A	JP 10-147661 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 02 June 1998 (1998-06-02) claims 1, 3, paragraphs [0016], [0019], [0030], [0037], [0041]	1-7
A	JP 2-043206 A (JSP CORP) 13 February 1990 (1990-02-13) claims, p. 3, upper left column, line 2 to lower right column, line 16, example 1	1-7

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 October 2022	**08 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034281

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2022-141166 A (JSP CORP) 29 September 2022 (2022-09-29) claim 1, table 2, comparative examples 7, 9	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034281

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-15239 A	23 January 1987	US 4778829 A claims 1-3, column 2, line 66 to column 3, line 48, example 7	
JP 7-216153 A	15 August 1995	(Family: none)	
WO 2016/158686 A1	06 October 2016	US 2017/0362403 A1 claim 1, paragraphs [0026]-[0030], [0053], [0055]-[0057], [0076], [0092], [0114]-[0120], example 1	
JP 10-147661 A	02 June 1998	(Family: none)	
JP 2-043206 A	13 February 1990	(Family: none)	
JP 2022-141166 A	29 September 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034281

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 9/18(2006.01)i
FI: C08J9/18 CES

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J9/00-9/42; B29C44/00-44/60; B29C67/20; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 62-15239 A (鐘淵化学工業株式会社) 23.01.1987 (1987-01-23) 請求項１、３、第３頁右上欄第１９行－右下欄第１行、第６頁右上欄第３－１０行、第７頁、第１表、実施例７	1-7
A	JP 7-216153 A (住友化学工業株式会社) 15.08.1995 (1995-08-15) 請求項１、［００１４］	1-7
A	WO 2016/158686 A1 (株式会社カネカ) 06.10.2016 (2016-10-06) 請求項１、［００２０］－［００２３］、［００４２］、［００４４］－［００４６］、［００６５］、［００７９］、［００８８］－［００９３］、実施例１	1-7
A	JP 10-147661 A (鐘淵化学工業株式会社) 02.06.1998 (1998-06-02) 請求項１、３、［００１６］、［００１９］、［００３０］、［００３７］、［００４１］	1-7
A	JP 2-043206 A (株式会社ジェイエスピー) 13.02.1990 (1990-02-13) 請求項、第３頁左上欄第２行－左下欄第１６行、実施例１	1-7
E, A	JP 2022-141166 A (株式会社ジェイエスピー) 29.09.2022 (2022-09-29) 請求項１、表２、比較例７、９	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.10.2022	08.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
磯部　洋一郎 4F 4805
電話番号 03-3581-1101 内線 3428

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/034281

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-15239 A	23.01.1987	US 4778829 A Claims1-3,Column2Line66-Column3Line48,Example7	
JP 7-216153 A	15.08.1995	（ファミリーなし）	
WO 2016/158686 A1	06.10.2016	US 2017/0362403 A1 Claim1,[0026]-[0030],[0053],[0055]-[0057],[0076],[0092] ,[0114]-[0120],Example1	
JP 10-147661 A	02.06.1998	（ファミリーなし）	
JP 2-043206 A	13.02.1990	（ファミリーなし）	
JP 2022-141166 A	29.09.2022	（ファミリーなし）	