

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4908043号
(P4908043)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int. Cl. F I
C 0 8 J 9/06 (2006.01) C O 8 J 9/06 C E S
B 2 9 C 45/00 (2006.01) B 2 9 C 45/00
C 0 8 J 3/24 (2006.01) C O 8 J 3/24

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-110372 (P2006-110372)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成18年4月13日 (2006.4.13)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(65) 公開番号	特開2007-284484 (P2007-284484A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成19年11月1日 (2007.11.1)	(72) 発明者	阿部 輝正 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ内
審査請求日	平成21年2月25日 (2009.2.25)	(72) 発明者	最上 健二 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ内
		審査官	和田 勇生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂射出発泡成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) メルトフローレートが10g/10分以上50g/10分未満、メルトテンションが2cN以上、かつ歪硬化性を示す改質ポリプロピレン系樹脂、(b) エチレン-プロピレン共重合体を含んでなりポリプロピレン系樹脂をマトリックスとする、メルトフローレートが0.2g/10分以上30g/10分以下、曲げ弾性率が10MPa以上500MPa以下であるオレフィン系熱可塑性エラストマー、および(c) 発泡剤、を射出成形機へ供給し、次いで金型内に射出して発泡成形して得られることを特徴とする射出発泡成形体であって、

該射出発泡成形体中におけるオレフィン系熱可塑性エラストマー成分の分散粒子径が、0.1μm以上2μm以下であり、

改質ポリプロピレン系樹脂(a)およびオレフィン系熱可塑性エラストマー(b)の合計100重量部中、改質ポリプロピレン系樹脂(a)は60重量部以上95重量部以下である射出発泡成形体。

【請求項2】

前記改質ポリプロピレン系樹脂が、線状ポリプロピレン系樹脂、ラジカル重合開始剤、共役ジエン化合物を熔融混合して得られたものであることを特徴とする請求項1記載の射出発泡成形体。

【請求項3】

平均気泡径が500μm以下の発泡層と、該発泡層の少なくとも片側の表面に形成される

厚み10 μm 以上1000 μm 以下の非発泡層とを有する、発泡倍率が2倍以上10倍以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の射出発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂からなる射出発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン樹脂は、良好な物性及び成形性を有しており、また、環境にやさしい材料として急速にその使用範囲が拡大している。特に、自動車部品等では、軽量で剛性に優れたポリプロピレン樹脂製品が提供されている。そのような製品のの一つに、ポリプロピレン系樹脂の射出発泡成形体がある。

10

【0003】

以前より、ポリプロピレン系樹脂の射出成形において、軽量化、コストダウン、成形体の反り・ヒケ防止を目的に発泡を行ういわゆる射出発泡成形が従来から行われてきた。ポリプロピレン系樹脂を高発泡化させる技術としては、型開き可能に保持された金型の空間内に発泡剤を含む樹脂を射出成形した後、金型を開くことにより前記空間を拡大して樹脂を発泡させるいわゆるコアバック法(Moving Cavity法)がある(例えば、特許文献1)

【0004】

20

通常の線状ポリプロピレン系樹脂は結晶性でメルトテンション(熔融張力)が低く、気泡が破壊されやすい。その結果、成形体表面にシルバーストリーク(またはスワールマーク)と呼ばれる外観不良が発生しやすく、さらには内部にボイドが発生しやすく、発泡倍率を高くすることが困難であった。また、気泡が不均一で大きいため得られた成形体の剛性も十分でなかった。なお、本件でいうボイドとは内部の気泡が連通化するなどして生じる粗大な気泡で、実質その径が1.5mmを越える気泡のことをいう。

【0005】

発泡性を改良する方法として、架橋剤やシラングラフト熱可塑性樹脂を添加してポリプロピレン系樹脂のメルトテンションを高める方法が提案されている(例えば、特許文献2、特許文献3)。しかし、この方法では高発泡倍率の発泡成形体得られるものの熔融時の粘度が上がりすぎ、射出成形が困難となるとともに、得られた成形体の表面性も悪いものであった。

30

【0006】

前記のごとき従来法の問題を解決するために、無架橋のポリプロピレン系樹脂に発泡性を付与する方法として、放射線照射により長鎖分岐を導入する方法(特許文献4)やポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを熔融混練して改質ポリプロピレン系樹脂を製造する方法(特許文献5)、ポリオレフィン系樹脂とジオキシム化合物を熔融混和して樹脂改質して改質ポリプロピレン系樹脂を製造する方法(特許文献6)等が提案されている。しかし、ここで使用されている改質ポリプロピレン樹脂はメルトフローレートが4g/10分程度しかなく、熔融時の流動性が低く、金型キャピティのクリアランスが1~2mm程度の薄肉部分を有する成形においてはショートショットになりやすい問題があった。

40

【0007】

一方、自動車部品として使用する場合には、剛性が高く、かつ、高い耐衝撃性が求められることが多い。耐衝撃性を改良する方法として、ポリプロピレン樹脂に非晶性のゴム状物質を、ブレンドあるいは多段重合等によって加える方法が提案されている(例えば特許文献7、特許文献8、特許文献9)。しかし、この方法では、耐衝撃性は高くなるものの、添加するゴム成分の分散性が悪く成形不良となったり、樹脂の発泡性が十分でなく、2倍以上の高発泡倍率の発泡成形体を得ることはできなかった。

【0008】

50

以上のように、これまでは射出発泡成形性が良好で、高発泡倍率で大幅な軽量化が可能であり、剛性および耐衝撃性のバランスが良好な射出発泡成形体を安価に得ることは困難であった。

【特許文献1】WO 2005 / 026255号公報

【特許文献2】特開昭61 - 152754号公報

【特許文献3】特開平7 - 109372号公報

【特許文献4】特開昭62 - 121704号公報

【特許文献5】特開平9 - 188774号公報

【特許文献6】特開平11 - 228722号公報

【特許文献7】特開2001 - 81251号公報

【特許文献8】特開2002 - 11748号公報

【特許文献9】特開11 - 309737号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、薄肉射出充填が可能で高発泡倍率であるがために軽量性に優れ、剛性および耐衝撃性のバランスが良好なポリプロピレン系樹脂射出発泡成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、所定のポリプロピレン系樹脂およびオレフィン系熱可塑性エラストマーを用いることで、射出発泡に適した溶融粘度や溶融張力を保持しながらも、なおかつエラストマー成分が均一に分散した射出発泡成形用樹脂が得られ、当該射出発泡成形用樹脂を用いることにより、高発泡倍率で大幅な軽量化が可能であり、剛性および耐衝撃性のバランスが良好な射出発泡成形体が安価に得られることを見出し本発明の完成に至った。

【0011】

すなわち本発明は、(a)メルトフローレートが10g / 10分以上50g / 10分未満、メルトテンションが2cN以上、かつ歪硬化性を示す改質ポリプロピレン系樹脂、(b)エチレン - プロピレン共重合体を含んでなりポリプロピレン系樹脂をマトリックスとする、メルトフローレートが0.2g / 10分以上30g / 10分以下、曲げ弾性率が10MPa以上500MPa以下であるオレフィン系熱可塑性エラストマー、および(c)発泡剤、を射出成形機へ供給し、次いで金型内に射出して発泡成形して得られることを特徴とする射出発泡成形体であって、該射出発泡成形体中におけるオレフィン系熱可塑性エラストマー成分の分散粒子径が、0.1μm以上2μm以下である射出発泡成形体に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、前記改質ポリプロピレン系樹脂が、線状ポリプロピレン系樹脂、ラジカル重合開始剤、共役ジエン化合物を溶融混合して得られたものであることを特徴とする前記記載の射出発泡成形体に関し、別の好ましい態様としては、平均気泡径が500μm以下の発泡層と、該発泡層の少なくとも片側の表面に形成される厚み10μm以上1000μm以下の非発泡層とを有する、発泡倍率が2倍以上10倍以下であることを特徴とする前記記載の射出発泡成形体に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の射出発泡成形体は、溶融時の流動性が高く、且つ、メルトテンションも高いポリプロピレン系樹脂と、所定のオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用することにより、薄肉射出充填が可能で高発泡倍率であるがために軽量性に優れ、かつ、剛性および耐衝撃性のバランスが良好な射出発泡成形体得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0015】

本発明のポリプロピレン系樹脂射出発泡成形体の特徴は、特定のメルトフローレートおよびメルトテンションをもつ改質ポリプロピレン系樹脂と、特定のオレフィン系熱可塑性エラストマーを使用することである。

【0016】

本発明で使用する改質ポリプロピレン系樹脂は、メルトフローレートが10g/10分以上50g/10分未満、好ましくは15g/10分以上40g/10分以下であり、メルトテンションが2cN以上、好ましくは5cN以上で、かつ歪硬化性を示すものである。メルトフローレートが10g/10分以上50g/10分未満であると、高発泡倍率であり気泡が均一の発泡成形体を得られる。また、メルトテンションが2cN以上の場合には、発泡倍率が2倍以上あり、均一微細な気泡の発泡成形体を得られる。

10

【0017】

メルトフローレートとは、ASTM D-1238に準拠し、230、2.16kg荷重下で測定したものを言い、メルトテンションとは、メルトテンション測定用アタッチメントを付けたキャピログラフ（東洋精機製作所製）を使用して、230で1mm、長さ10mmの孔を有するダイスから、ピストン降下速度10mm/分で降下させたストランドを1m/分で引き取り、安定後に40m/分²で引き取り速度を増加させたとき、破断したときのロードセル付きプーリーの引き取り荷重を言う。

【0018】

歪硬化性とは、溶融物の延伸歪みの増加に伴い粘度が上昇することとして定義され、通常は特開昭62-121704号公報に記載の方法、すなわち市販のレオメーターにより測定した伸長粘度と時間の関係をプロットすることで判定することができる。また、例えばメルトテンション測定時の溶融ストランドの破断挙動からも歪硬化性を判定できる。すなわち、引き取り速度を増加させたときに急激にメルトテンションが増加し、切断に至るときは歪硬化性を示す場合である。改質ポリプロピレン系樹脂が歪硬化性を示し、メルトテンションが高い場合に発泡倍率が2倍以上の高発泡倍率の発泡成形体を得られ、射出成形時の溶融樹脂流動先端部で破泡しやすくなることによっておこるシルバーストリークが出にくくなる等の理由から表面平滑性に優れた発泡成形体を得られる。

20

【0019】

このような改質ポリプロピレン系樹脂の製法としては、例えば線状ポリプロピレン系樹脂に放射線を照射するか、または線状ポリプロピレン系樹脂、ラジカル重合開始剤、共役ジエン化合物を溶融混合するなどの方法が挙げられる。これらの方法によって得られた改質ポリプロピレン系樹脂は、分岐構造あるいは高分子量成分を含有する。これらの中で、本発明においては、線状ポリプロピレン樹脂、ラジカル重合開始剤、共役ジエン化合物を溶融混合して得られる改質ポリプロピレン系樹脂が、高価な設備を必要としないことにより安価に製造できる点から好ましい。また、本発明の効果が損なわれない範囲で、コストおよび流動性の向上を鑑み、前記改質ポリプロピレン系樹脂に、汎用の線状ポリプロピレン樹脂を使用して希釈してもよい。

30

【0020】

この改質ポリプロピレン系樹脂の製造に用いられる原料のポリプロピレン系樹脂は、線状の分子構造を有している線状ポリプロピレン系樹脂であり、通常の方法、例えば担体に担持させた遷移金属化合物と有機金属化合物から得られる触媒系（例えばチーグラ・ナッタ触媒）の存在下の重合で得られる。具体的には、プロピレンの単独重合体、ブロック共重合体およびランダム共重合体であって、結晶性の重合体があげられる。プロピレンの共重合体としては、プロピレンを75重量%以上含有しているものが、ポリプロピレン系樹脂の特徴である結晶性、剛性、耐薬品性などが保持されている点で好ましい。共重合可能なオレフィンには、エチレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの炭

40

50

素数 2 または 4 ~ 12 の - オレフィン、シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロ [6 , 2 , 1^{1,8} , 1^{3,6}] - 4 - ドデセンなどの環状オレフィン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、1 , 4 - ヘキサジエン、メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、7 - メチル - 1 , 6 - オクタジエンなどのジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどのビニル単量体などが挙げられる。これらのうち、エチレン、1 - ブテンが耐寒脆性向上、安価等という点で好ましい。

【 0 0 2 1 】

10

これら単量体を重合させた線状プロピレン系樹脂としては、具体的には、プロピレンホモポリマー、プロピレン - エチレンランダムコポリマー、プロピレン - エチレンブロックコポリマー等挙げられるが、中でも、射出発泡成形体に耐衝撃性を付与しやすいという点から、プロピレン - エチレンブロックコポリマーを使用することが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また使用する線状ポリプロピレン系樹脂は、メルトフローレートが 30 g / 10 分以上 60 g / 10 分以下であることが好ましい。当該範囲であると、メルトフローレートが 10 g / 10 分以上 50 g / 10 分未満の改質ポリプロピレン系樹脂が得やすい。

【 0 0 2 3 】

前記共役ジエン化合物としては例えばブタジエン、イソプレン、1 , 3 - ヘプタジエン、2 , 3 - ジメチルブタジエン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 4 - ヘキサジエンなどがあげられるが、これらを単独または組み合わせ使用してもよい。これらの中では、ブタジエン、イソプレンが安価で取り扱いやすく、反応が均一に進みやすい点からとくに好ましい。

20

【 0 0 2 4 】

前記共役ジエン化合物の添加量としては、線状ポリプロピレン系樹脂 100 重量部に対して、0 . 01 重量部以上 20 重量部以下が好ましく、0 . 05 重量部以上 5 重量部以下がさらに好ましい。0 . 01 重量部未満では改質の効果が得られにくい場合があり、また 20 重量部を越える添加量においては効果が飽和してしまい、経済的でない場合がある。

【 0 0 2 5 】

前記共役ジエン化合物と共重合可能な単量体、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸エステルなどを併用してもよい。

30

【 0 0 2 6 】

ラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物、アゾ化合物などが挙げられるが、ポリプロピレン系樹脂や前記共役ジエン化合物からの水素引き抜き能を有するものが好ましく、一般にケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルなどの有機過酸化物が挙げられる。これらのうち、とくに水素引き抜き能が高いものが好ましく、たとえば 1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン、1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n - ブチル 4 , 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) パレレート、2 , 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタンなどのパーオキシケタール、ジクミルパーオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、' - ビス (t - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル) ベンゼン、t - ブチルクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3 - ヘキシンなどのジアルキルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド

40

50

、*t*-ブチルパーオキシオクテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの1種または2種以上が挙げられる。

【0027】

ラジカル重合開始剤の添加量としては、線状ポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上10重量部以下が好ましく、0.05重量部以上2重量部以下がさらに好ましい。0.01重量部未満では改質の効果が得られにくい場合があり、また10重量部を越える添加量では、改質の効果が飽和してしまい経済的でない場合がある。

10

【0028】

線状ポリプロピレン系樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始剤を反応させるための装置としては、ロール、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型攪拌機、ダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機、などが挙げられる。これらのうち、混練機を使用することが好ましく、とくに押出機が生産性の点から好ましい。

【0029】

線状ポリプロピレン系樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始剤を混合、混練(攪拌)する順序、方法にはとくに制限はない。線状ポリプロピレン系樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始剤を混合したのち溶融混練(攪拌)してもよいし、ポリプロピレン系樹脂を溶融混練(攪拌)したのち、共役ジエン化合物あるいはラジカル開始剤を同時にあるいは別々に、一括してあるいは分割して混合してもよい。混練(攪拌)機の温度は130~300℃が、線状ポリプロピレン系樹脂が溶融し、かつ熱分解しないという点で好ましい。またその時間は一般に1~60分が好ましい。

20

【0030】

このようにして、本発明に用いる改質ポリプロピレン系樹脂を製造することができる。改質ポリプロピレン系樹脂の形状、大きさに制限はなく、ペレット状でもよい。

【0031】

本発明で使用するオレフィン系熱可塑性エラストマーは、メルトフローレートが0.2g/10分以上30g/10分以下、好ましくは0.5g/10分以上15g/10分以下であり、曲げ弾性率が10MPa以上500MPa以下、好ましくは20MPa以上150MPa以下を示し、エラストマー成分が、マトリックスであるポリプロピレン系樹脂中に均一に微分散するものがよい。その結果、射出発泡成形体中に均一に分散している事が好ましい。メルトフローレートが0.2g/10分以上30g/10分以下の範囲であると、射出発泡成形体を製造する際に、金型キャピティのクリアランスが0.5mm以上3mm未満程度の薄肉部分を有する成形においてもショートショットにならず、連続して安定した成形が行える。曲げ弾性率が10MPa以上500MPa以下であると、十分な耐衝撃性を有する射出発泡成形体を得られる。

30

【0032】

本発明で用いるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、エラストマー成分がエチレン-プロピレン共重合体であり、ポリプロピレン系樹脂をマトリックスとしているものであれば、特に制限はないが、好ましくは、エチレン-プロピレン共重合体の含量が60~90重量%であるオレフィン系熱可塑性エラストマーであり、特定の触媒と多段の気相法重合プロセスによって得られるポリプロピレン系リアクターTPOが特に好ましい。このような熱可塑性エラストマーの例としては、Basell社製の「キャタロイ」、日本ポリプロ社製の「ニューコン」、出光興産社製の「出光TPO」等が挙げられる。

40

【0033】

本発明で使用する改質ポリプロピレン系樹脂、およびオレフィン系熱可塑性エラストマーの合計100重量部中、改質ポリプロピレン系樹脂は60重量部以上95重量部以下で

50

あることが好ましく、さらに好ましくは80重量部以上90重量部以下である。オレフィン系熱可塑性エラストマーは5重量部以上40重量部以下であり、好ましくは10重量部以上20重量部以下である。前記配合量であれば、均一微細な気泡を有する、発泡倍率が2倍以上の発泡成形体が得られる傾向にある。また、薄肉部分を有する成形でショートショットが起こらず、連続して安定した生産が行えるほか、剛性および耐衝撃性に優れた発泡成形体を安価に提供することが出来る傾向がある。

【0034】

本発明で使用する射出発泡成形用ポリプロピレン系樹脂は、改質ポリプロピレン系樹脂、およびオレフィン系熱可塑性エラストマーと発泡剤を混合することで得ることが出来る。改質ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーの混合方法は特に限定はなく、公知の方法で行うことが出来、例えば、ペレット状の樹脂をブレンダー、ミキサー等を用いてドライブレンドする、熔融混合する、溶剤に溶解して混合する等の方法が挙げられる。本発明においてはドライブレンドした上で射出発泡成形に供する方法が、熟履歴が少なく済み、メルトテンションの低下が少なくなる為、好ましい。

10

【0035】

改質ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーの混合物と発泡剤は、射出成形機へ供給され、金型に射出して発泡成形に供される。改質ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーの混合物に発泡剤を含有させて、射出成形機に供給してもよいし、改質ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーの混合物を射出成形機に供給した後、発泡剤を添加してもよい。

20

【0036】

本発明で利用できる発泡剤は、化学発泡剤、物理発泡剤など射出発泡成形に通常使用できるものであればとくに制限はない。化学発泡剤は、前記樹脂と予め混合してから射出成形機に供給され、シリンダ内で分解して炭酸ガス等の気体を発生するものである。化学発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の無機系化学発泡剤や、アゾジカルボンアミド、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等の有機系化学発泡剤があげられる。物理発泡剤は、成形機のシリンダ内の熔融樹脂にガス状または超臨界流体として注入され、分散または溶解されるもので、金型内に射出後、圧力開放されることによって発泡剤として機能するものである。物理発泡剤としては、プロパン、ブタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類、クロロジフルオロメタン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類、窒素、炭酸ガス、空気等の無機ガスがあげられる。これらは単独または2種以上混合して使用してよい。

30

【0037】

これらの発泡剤の中では、通常の射出成形機が安全に使用でき、均一微細な気泡が得られやすいものとして、化学発泡剤としては無機系化学発泡剤、物理発泡剤としては窒素、炭酸ガス、空気等の無機ガスが好ましい。これらの発泡剤には、発泡成形体の気泡を安定的に均一微細にするために必要に応じて、例えばクエン酸のような有機酸等の発泡助剤やタルク、炭酸リチウムのような無機微粒子等の造核剤を添加してもよい。通常、上記無機系化学発泡剤は取扱性、貯蔵安定性、ポリプロピレン系樹脂への分散性の点から、10~50重量%濃度のポリオレフィン系樹脂のマスターバッチとして使用されるのが好ましい。

40

【0038】

上記発泡剤の使用量は、最終製品の発泡倍率と発泡剤の種類や成形時の樹脂温度によって適宜設定すればよい。例えば、通常無機系化学発泡剤の場合は、本発明の射出発泡成形用ポリプロピレン系樹脂100重量部中、好ましくは、0.5重量部以上20重量部以下、さらに好ましくは1重量部以上10重量部以下の範囲で使用される。この範囲で使用することにより、経済的に発泡倍率が2倍以上、且つ均一微細気泡の発泡成形体が得られやすい。

【0039】

さらに必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、金属不活性剤、

50

燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹼、制酸吸着剤などの安定剤、架橋剤、連鎖移動剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を併用してもよい。必要に応じて用いられるこれらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で使用されるのはもちろんであるが、本発明の改質ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系熱可塑性エラストマーの混合物100重量部中、好ましくは0.01重量部以上10重量部以下使用される。

【0040】

次に射出発泡成形の方法について具体的に説明する。成形方法自体は公知の方法が適用でき、ポリプロピレン系樹脂のMFR、発泡剤の種類、成形機の種類あるいは金型の形状によって適宜成形条件を調整すればよい。通常、ポリプロピレン系樹脂の場合は樹脂温度170~250、金型温度10~100、成形サイクル1~60分、射出速度10~300mm/秒、射出圧10~200MPa等の条件で行われる。また、金型内で発泡させる方法としては種々有るが、なかでも固定型と任意の位置に前進および後退が可能な可動型とから構成される金型を使用し、射出完了後、可動型を後退させて発泡させる、いわゆるコアバック法(Moving Cavity法)が、表面に非発泡層が形成され、内部の発泡層が均一微細気泡になりやすく、軽量性に優れ、剛性と耐衝撃性のバランスが良好な発泡成形体を得られやすいことから好ましい。可動型を後退させる方法としては、一段階で行ってもよいし、二段階以上の他段階で行ってもよく、後退させる速度も適宜調整してもよい。

【0041】

このようにして得られる本発明の射出発泡成形体は、該発泡成形体中のオレフィン系熱可塑性エラストマーのエラストマー成分の分散粒子径が、0.1μm以上2μm以下、好ましくは0.2μm以上1μm以下で均一分散している。また、射出発泡成形体は、平均気泡径が好ましくは500μm以下、さらに好ましくは200μm以下の発泡層と、該発泡層の少なくとも片側の表面に形成される厚みが好ましくは10μm以上1000μm以下、さらに好ましくは100μm以上500μm以下の非発泡層とを有する。ここでいう分散粒子径は、透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-1200EX)を使用して、射出発泡成形体の断面から切り出した試片を、概ね30個程度のエラストマー粒子が視野に入るような倍率で観察して、観察視野範囲内のエラストマー粒子をランダムで20個選択したものの粒子径の平均から求めたものである。

【0042】

発泡層の平均気泡径が500μmを越える場合は優れた剛性が得られない場合がある。非発泡層の厚みが10μm未満では、剛性が低下する傾向があり、1000μmを越える場合は軽量性が得られにくい恐れがある。また、分散粒子径が0.1μm以上2μm以下であると、剛性と耐衝撃性のバランスが良好な射出発泡成形体を得られる。

【0043】

また、本発明の発泡成形体の発泡倍率は、好ましくは2倍以上10倍以下、さらに好ましくは2.5倍以上6倍以下である。発泡倍率が2倍未満では軽量性が得られ難く、10倍を越える場合には剛性の低下が著しくなる傾向がある。発泡倍率は、射出発泡成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を発泡剤を添加しない以外は発泡成形体と同条件で射出成形した非発泡成形体との比重の比から得られた値である。

【0044】

さらに、本発明の発泡成形体の次式で示される軽量化率Lは、好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上である。

【0045】

【数1】

$$L(\%) = \frac{W_s - W_E}{W_s} \times 100$$

ここで、 W_s は同じ剛性、具体的には曲げ弾性勾配を有する非発泡射出成形体の重量、 W_E

10

20

30

40

50

は前記発泡成形体の重量である。軽量化率が20%未満の場合には本発明の特徴である大幅な軽量化が得られない傾向にあるといえる。

【実施例】

【0046】

以下に実施例によって本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【0047】

実施例および比較例において、各種の評価方法に用いられた試験法および判定基準は次の通りである。

(1) メルトフローレート：ASTM 1238に準拠し、温度230、荷重2.16kgで測定した。

10

【0048】

(2) メルトテンション：メルトテンション測定用アタッチメントを付けたキャピログラフ(東洋精機製作所製)を使用した。230で1mm、長さ10mmの孔を有するダイスから、ピストン降下速度10mm/分で降下させたストランドを1m/分で引き取り、安定後に40m/分²で引き取り速度を増加させたとき、破断したときのロードセル付きプーリーの引き取り荷重をメルトテンションとした。

【0049】

(3) 歪硬化性：上記メルトテンション測定時、引き取り速度を増加させたときに急激に引き取り荷重が増加し、破断に至った場合を「歪硬化性を示す」、そうでない場合を「歪硬化性を示さない」とした。

20

【0050】

(4) 射出発泡成形性：連続して20ショット成形したときにショートショットになった個数(不良個数)を求めて、次の3段階で評価した。

不良個数が0個・・・・・・・・

不良個数が1~2個・・・・・・・・

不良個数が3個以上・・・・・・・・x

【0051】

(5) 表面平滑性：発泡成形体の表面凹凸の程度を次の3段階で評価した。

表面凹凸のほとんどないもの・・・

表面凹凸が若干あるもの・・・・・・・・

表面凹凸が多いもの・・・・・・・・x

30

【0052】

(6) 発泡倍率：発泡成形体の底面部から表面の非発泡層も含めた試片を切り出し、別途作製した肉厚3mmの非発泡成形体(参考例1)の底面部との比重の比から求めた。

【0053】

(7) 平均気泡径、非発泡層厚み：発泡成形体の底面部を厚み方向に切断した断面の顕微鏡写真より求めた。平均気泡径については任意に選んだ20個の平均値とした。非発泡層は可動型側と固定型側の平均値とした。

【0054】

40

(8) 内部ボイド：発泡成形体の底面部を厚み方向に切断した断面を観察し、発泡層中の大きさ1mm以上のボイドの有無をしらべた。

内部ボイドがほとんどないもの・・・・・・・・

有るもの・・・・・・・・x

【0055】

(9) 剛性：曲げ特性をもって剛性を評価した。JIS-K6911に準拠して試片の長手方向が樹脂流れ方向に直角になるように、発泡成形体の底面部から50mm×150mmに切り出した試片をスパン間距離100mmで、試験片上面より50mm/minの速度で荷重を加え、常温(23)および高温(80)での最大曲げ荷重(N/50mm)、曲げ弾性勾配を求めた。曲げ弾性勾配は荷重-たわみ曲線の最初の直線部分の傾斜で

50

、 $N / 50 \text{ mm} / \text{cm} (\text{kgf} / 50 \text{ mm} / \text{cm})$ で表す。

【0056】

(10) 耐衝撃性：JIS - K 7211 に準拠して試験片（成形体底面から 4 cm 角試片を切り出したもの）の、常温（23）および低温（-20）における 50% 破壊エネルギー E_{50} を求めた。

【0057】

(11) 軽量化率：軽量化率を求める発泡成形体の重量を W_E 、後述の参考例にしたがって作製した、これと同じ曲げ弾性勾配を有する非発泡射出成形体の重量を W_S を予め図 1 から求めておき、式 1 から軽量化率 L を計算した。

【数 2】

$$L (\%) = \frac{W_S - W_E}{W_S} \times 100$$

10

【0058】

(12) 分散粒子径：射出発泡成形体の断面から切り出した試片を、透過型電子顕微鏡（日本電子 JEM - 1200 EX）を使用して、概ね 30 個程度のエラストマー粒子が視野に入るような倍率で観察して、観察視野範囲内のエラストマー粒子をランダムで 20 個選択したものの粒子径の平均を求めた。

【0059】

次に、実施例、比較例で使用したポリプロピレン系樹脂、発泡剤を以下に示す。

20

(A) 改質ポリプロピレン系樹脂

MP - 1：線状ポリプロピレン系樹脂としてメルトフローレート 50 g / 10 分のポリプロピレン・ホモポリマー 100 重量部と、ラジカル重合開始剤として *t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 0.7 重量部の混合物を、ホッパーから 50 kg / 時で 45 mm 二軸押出機（ $L / D = 40$ ）に供給してシリンダ温度 200 で熔融混練し、途中に設けた圧入部よりイソブレンモノマーを定量ポンプを用いて 0.5 kg / 時の速度で供給し、ストランドを水冷、細断することにより得た改質ポリプロピレン系樹脂（メルトフローレート 14 g / 10 分、メルトテンション 5 cN、歪硬化性を示す）

MP - 2：線状ポリプロピレン系樹脂としてメルトフローレート 15 g / 10 分のポリプロピレン・ホモポリマー、ラジカル重合開始剤の混合量として 0.7 重量部、イソブレンモノマーの供給量を 1 kg / 時とした以外は MP - 1 と同様にして得たポリプロピレン系樹脂 70 重量部、および線状ポリプロピレン系樹脂（プロピレン・エチレン・ブロックコポリマー、メルトフローレート 45 g / 10 分、メルトテンション 1 cN 以下）を 30 重量部をブレンドすることで得た改質ポリプロピレン系樹脂（メルトフローレート 20 g / 10 分、メルトテンション 6 cN、歪硬化性を示す）

30

【0060】

(B) オレフィン系熱可塑性エラストマー

TP - 1：エチレン・プロピレン共重合体の含量が 80 重量%であるプロピレン・エチレン共重合体、メルトフローレート 0.6 g / 10 分、曲げ弾性率 20 MPa

TP - 2：三井化学製エチレン系 オレフィン共重合体タフマー P0680、メルトフローレート 0.7 g / 10 分

40

(C) 発泡剤

B - 1：化学発泡剤マスターバッチ（永和化成社製ポリスレン EE 275、分解ガス量 40 ml / g）

【0061】

(実施例 1 ~ 3)

改質ポリプロピレン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマーを表 1 に示す組成比で、かつ、発泡剤を 7.5 重量部加えてドライブレンドし、射出発泡成形用ポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0062】

50

宇部興産機械（株）製「MD350S-IIIDP型」（シャットオフノズル仕様）の射出成形機で、樹脂温度200、背圧5MPaで前記発泡剤を含む樹脂組成物を熔融混練した後、30に設定された、2mmのピンゲートを有し、固定型と前進および後退が可能な可動型とから構成される、縦330mm×横230mm×高さ100mmの箱形状のキャビティ（立壁部：傾斜10度、クリアランス3mm、底面部：クリアランス $t_0 = 1.5\text{mm}$ ）を有する金型中に、射出速度100mm/秒で射出充填した。射出充填完了後に、底面部の発泡倍率が3倍になるように可動型を後退させて、キャビティ内の樹脂を発泡させた。発泡完了後60秒間冷却してから発泡成形体を取り出した。

【0063】

射出発泡成形性、得られた発泡成形体の剛性および軽量化率を表2に示す。

10

本発明の射出発泡成形用ポリプロピレン系樹脂は流動性に優れていることから、射出充填時の金型キャビティ・クリアランスが2mm以下においても、連続成形時のショートショットが起こりにくく、射出発泡成形性が良好である。また、このような成形方法によって得られた箱形状の射出発泡成形体は、表面凹凸がほとんどなく表面平滑性に優れたものであり、発泡倍率3倍（底面部）であり、高発泡倍率のものである。平均気泡径は約200 μm で300 μm の非発泡層（スキン層）を有しており、成形体内部のボイドもほとんどなかった。剛性と耐衝撃性のバランスも良好であり、箱形状の発泡成形体にもかかわらず、同等の剛性を有する非発泡成形体に対して、30%の軽量化率を達成した。

【0064】

（参考例）

20

実施例において、改質ポリプロピレン系樹脂、発泡剤を使用せず射出充填し、60秒間冷却した後に非発泡成形体を取り出した。このとき、初期の金型底面部のクリアランスを変えることにより、底面部の肉厚の異なる成形体を得られた。

【0065】

（比較例1）

オレフィン系熱可塑性エラストマーを使用しなかった以外は、実施例2と同様にして実施した。結果を表2に示す。実施例と比較して、耐衝撃性が劣る。

【0066】

（比較例2）

オレフィン系熱可塑性エラストマーに、TP-2を使用した以外は、実施例2と同様にして実施した。結果を表2に示す。発泡倍率が3倍未満であり、かつ成形体表面に未溶解物による非発泡部が観察された。

30

【0067】

【表1】

	改質 ポリプロピレン系 樹脂		熱可塑性 エラストマー	
	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	MP-1	100	TP-1	10
実施例2	MP-2	100	TP-1	10
実施例3	MP-2	100	TP-1	20
比較例1	MP-2	100	—	—
比較例2	MP-2	100	TP-2	20

40

【0068】

【表 2】

	射出 発泡 成形性	底面 部の 発泡 倍率 (倍)	内部 ポイド	平均 気泡径 (μm)	非発泡層 厚み (μm)	表面 平滑性	分散 粒子径 (μm)	曲げ特性			耐衝撃性		軽量 化率 (%)	
								最大荷重 (N/50mm)	曲げ勾配 N/50mm/cm		23°C (J)	-20°C (J)		
									23°C	80°C				23°C
実施例1	○	3	○	200	300	○	1.2	80	24	105	25	3.8	2.5	31
実施例2	○	3	○	200	300	○	1.2	93	24	115	27	3.9	2.6	31
実施例3	○	3	○	210	300	○	1.5	71	23	82	26	4.8	4.8	32
比較例1	○	3	○	140	300	○	-	107	34	127	37	3.1	1.2	30
比較例2	△	2.8	△	250	300	○	3.5	71	21	85	25	4.5	4.5	23

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の射出発泡成形体は、溶融時の流動性が高く、且つ、メルトテンションも高いポリプロピレン系樹脂を使用することにより、大幅な軽量化に必要な薄肉射出充填が可能であり、また、高発泡倍率であるがために軽量性に優れ、剛性および耐衝撃性のバランスが良好である。本発明は、ラゲージボックス、コンソールボックス、ツールボックス等の自動車内装材をはじめ、食品包装用容器、家電ハウジング、日用雑貨品のボックス類等に広く使用できる。

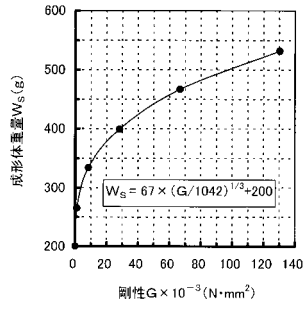
40

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】参考例における非発泡射出成形体の成形体重量と底面部から切り出した試片の剛性との関係を示した図である。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/026255(WO, A1)

特開2001-081251(JP, A)

特開2006-056910(JP, A)

特開2006-008782(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-06

B29C 45/00

C08J 3/24