

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7247185号
(P7247185)

(45)発行日 令和5年3月28日(2023.3.28)

(24)登録日 令和5年3月17日(2023.3.17)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 8 J	3/24 (2006.01)	C 0 8 J	3/24	Z
C 0 8 J	9/16 (2006.01)	C 0 8 J	9/16	C E S
C 0 8 F	8/00 (2006.01)	C 0 8 F	8/00	

請求項の数 8 (全31頁)

(21)出願番号	特願2020-527561(P2020-527561)	(73)特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(86)(22)出願日	令和1年6月26日(2019.6.26)	(74)代理人	110000338 弁理士法人 HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/025271	(72)発明者	藤下 彩佳 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内
(87)国際公開番号	WO2020/004429	(72)発明者	合田 高之 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内
(87)国際公開日	令和2年1月2日(2020.1.2)	審査官	千葉 直紀
審査請求日	令和4年4月26日(2022.4.26)		
(31)優先権主張番号	特願2018-123472(P2018-123472)		
(32)優先日	平成30年6月28日(2018.6.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質ポリプロピレン樹脂およびその製造方法、並びに、当該改質ポリプロピレン樹脂を用いた押出発泡粒子およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤と、を溶融混練して改質ポリプロピレン樹脂を得る溶融混練工程、を含み、

前記ランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.0重量%を超え2.5重量%以下であり、

前記ランダムポリプロピレン樹脂のメルトフローレート(MFR)は5.0g/10分以上20.0g/10分以下であり、

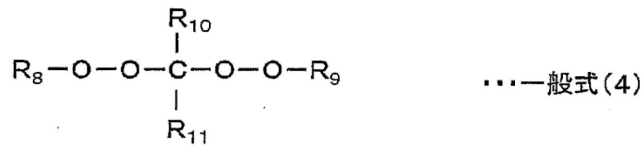
前記溶融混練工程における前記共役ジエン化合物の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上5.00重量部以下であり、

前記溶融混練工程における前記ラジカル重合開始剤の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上5.00重量部以下であり、

前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式(1)で表される構造を有する有機過酸化物(A)を少なくとも1種以上、および下記一般式(4)または(5)で表される構造を1つ以上有する有機過酸化物(B)を少なくとも1種以上、を含む混合物であり、

前記有機過酸化物(A)および前記有機過酸化物(B)の10時間半減期温度は90~150であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

【化 1】



10

(ここで、 R_1 、 R_8 、 R_9 および R_{13} は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～8の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数6～12の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、

R_2 は、炭素数1～8の置換型もしくは非置換型アルキル基、炭素数6～12の置換型もしくは非置換型アリール基、または炭素数1～8の置換型もしくは非置換型アルコキシ基であり、

R_{10} および R_{11} は、(a)それぞれ独立して、炭素数1～8の置換型もしくは非置換型アルキル基、もしくは炭素数6～12の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であるか、もしくはそれぞれ異なっているか、または、(b)一緒に炭素数3～8の置換型もしくは非置換型シクロアルキル基を形成しており、

20

R_{12} は、炭素数1～10の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数6～12の置換型もしくは非置換型アリール基である。)

【請求項 2】

前記ラジカル重合開始剤の混合物は、前記有機過酸化物(A)と前記有機過酸化物(B)との合計含有量を100重量%としたとき、前記有機過酸化物(A)を50.0重量%以上90.0重量%以下、かつ、前記有機過酸化物(B)を10.0重量%以上50.0重量%以下、含むことを特徴とする請求項1に記載の改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

【請求項 3】

温度180 およびひずみ速度0.1/秒の条件で測定した伸長粘度において、伸長時間1秒の伸長粘度 1と伸長時間30秒の伸長粘度 30との比(30/1)が40.0以上100.0以下であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂。

30

【請求項 4】

前記改質ポリプロピレン樹脂を130 のp-キシレン中で目開き37 μ m(400メッシュ)の金網を用いて6時間抽出した後のゲル分率が、前記改質ポリプロピレン樹脂を100重量%としたとき、0.5重量%以上1.5重量%以下である、ことを特徴とする請求項3に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

【請求項 5】

前記改質ポリプロピレン樹脂の200 における破断時メルトテンションが10.0cN以下であり、かつ前記改質ポリプロピレン樹脂の200 における破断時の引取速度が4.5m/分以上6.0m/分以下であることを特徴とする請求項3または4に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

40

【請求項 6】

(a)請求項1または2に記載の製造方法により得られた改質ポリプロピレン樹脂または請求項3～5の何れか1項に記載の改質ポリプロピレン樹脂と、(b)発泡剤として炭酸ガスと、を使用して押出發泡法により押出發泡体を製造する第一の工程、および

第一の工程で得られた前記押出發泡体を粒子形状にカットして押出發泡粒子を製造する第二の工程、を含むことを特徴とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の製造方法。

【請求項 7】

50

請求項 3 ~ 5 の何れか 1 項に記載の改質ポリプロピレン樹脂を押し発泡してなるポリプロピレン系樹脂押し発泡粒子であって、

DSC 測定により得られる DSC 曲線において結晶ピークが 1 つであり、発泡倍率が 2 . 0 倍以上 3 0 . 0 倍未満であり、連続気泡率が 0 . 0 % 以上 2 0 . 0 % 以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂押し発泡粒子。

【請求項 8】

発泡倍率が 1 6 . 0 倍以上 2 3 . 0 倍以下であることを特徴とする請求項 7 に記載のポリプロピレン系樹脂押し発泡粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は改質ポリプロピレン樹脂およびその製造方法、並びに、当該改質ポリプロピレン樹脂を用いた押し発泡粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて得られるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体は、型内発泡成形体の長所である形状の任意性、緩衝性、軽量性、および断熱性などの特徴を有する。

【0003】

しかし、成形性の良いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を連続プロセスである押し発泡法で得ることは難しいという問題がある。

20

【0004】

従来、押し発泡法にてポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得る技術として、特許文献 1 および 2 が挙げられる。

【0005】

特許文献 1 には、ポリプロピレン系樹脂と芳香族ビニル単量体および / またはイソプレン単量体とラジカル発生剤とを用いて変性ポリプロピレン系樹脂組成物を作製し、当該変性ポリプロピレン系樹脂組成物を用いて押し発泡法にて発泡粒子を製法する方法が開示されている。

【0006】

30

特許文献 2 には、ポリプロピレン系樹脂を用いて押し発泡法にてポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を得るにあたって、ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の示差走査熱量計法による結晶融解測定で融点ピークの半値幅が 2 0 以上であることを特徴とした技術が開示されている。

【0007】

また、従来、押し発泡法にてポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得るために用いる樹脂として、特定の要件を満たすプロピレン系重合体を用いた押し発泡成形用樹脂組成物（特許文献 3）が開示されている。

【0008】

また、押し発泡法で製造されるポリプロピレン系樹脂発泡体のための樹脂として、特定の要件を満たす無架橋ポリプロピレン系樹脂（特許文献 4）が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開平 9 - 3 0 2 1 3 1 号公報

特開 2 0 0 9 - 2 5 6 4 6 0 号公報

特開 2 0 0 9 - 2 9 3 0 2 0 号公報

特開平 9 - 3 0 9 9 6 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 0 】

しかしながら、上述のような従来技術は、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押し発泡法によって得る、という観点からは、十分なものでなく、さらなる改善の余地があった。

【 0 0 1 1 】

本発明の一実施形態は、前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押し発泡法によって提供することができる、新規の改質ポリプロピレン樹脂を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

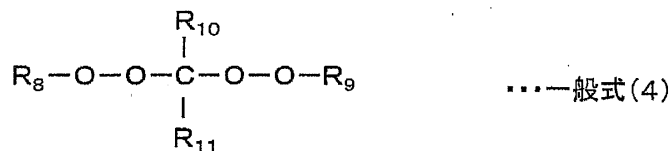
本発明者は、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のラジカル重合開始剤を用いることにより、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押し発泡法によって提供することができる、新規の改質ポリプロピレン樹脂を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、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樹脂を得る熔融混練工程、を含み、前記ランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.0 重量%を超え 2.5 重量%以下であり、前記ランダムポリプロピレン樹脂のメルトフローレート (MFR) は 5.0 g / 10 分以上 20.0 g / 10 分以下であり、前記熔融混練工程における前記共役ジエン化合物の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上 5.00 重量部以下であり、前記熔融混練工程における前記ラジカル重合開始剤の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上 5.00 重量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (1) で表される構造を有する有機過酸化物 (A) を少なくとも 1 種以上、および下記一般式 (4) または (5) で表される構造を 1 つ以上有する有機過酸化物 (B) を少なくとも 1 種以上、を含む混合物であり、前記有機過酸化物 (A) および前記有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度は 90 ~ 150 である。

【 0 0 1 4 】

【化 1】



(ここで、R₁、R₈、R₉およびR₁₃は、それぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であってもよく、それぞれ異なっていてもよく、R₂は、炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルキル基、炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基、または炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルコキシ基であり、R₁₀お

10

20

30

40

50

よび R₁₁は、(a)それぞれ独立して、炭素数1~8の置換型もしくは非置換型アルキル基、もしくは炭素数6~12の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であるか、もしくはそれぞれ異なっているか、または、(b)一緒に炭素数3~8の置換型もしくは非置換型シクロアルキル基を形成しており、R₁₂は、炭素数1~10の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数6~12の置換型もしくは非置換型アリール基である。)。

【0015】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、温度180 およびひずみ速度0.1/秒の条件で測定した伸長粘度において、伸長時間1秒の伸長粘度 1と伸長時間30秒の伸長粘度 30との比(30 / 1)が40.0以上100.0以下である。

10

【0016】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、DSC測定により得られるDSC曲線において結晶ピークが1つであり、発泡倍率が2.0倍以上30.0倍未満であり、連続気泡率が0.0%以上20.0%以下である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の一実施形態によれば、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出发泡法によって提供することができる、改質ポリプロピレン樹脂を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

20

【0018】

【図1】ゲル分率を測定するための器具類を示した概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態または実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A~B」は、「A以上(Aを含みかつAより大きい)B以下(Bを含みかつBより小さい)」を意図する。

30

【0020】

〔1. 本発明の技術的思想〕

本発明者が鋭意検討した結果、上述した先行技術文献1~3に記載の技術について、以下に示すような知見を新たに見出した。

【0021】

例えば、特許文献1の技術は、低密度であり、独立気泡率が高く、外観美麗であり、かつ耐熱性に優れた発泡粒子が得られるものである。また、特許文献2の技術は、低コストであり、また型内成形時に融着性と低収縮性とのバランスが良好であることから、型内の温度分布が生じやすい肉厚な金型形状でも、内部までポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子が融着した良好な型内発泡成形体を得ることが可能なものである。

40

【0022】

しかしながら、特許文献1および2に記載の技術で作製されたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、型内発泡成形時の表面伸びが悪いということ、本発明者は新規に見出した。また、特許文献1に記載の技術で作製されたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いる型内発泡成形にて型内発泡成形体を作製した場合、当該型内発泡成形体は成形直後の収縮が激しいものであることも、本発明者は新規に見出した。これらの理由から、特許文献1および2に記載の技術で作製されたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いる型内発泡成形では

50

、成形加工幅が狭いということ、本発明者は新規に見出した。また、特許文献 2 に記載の技術は、型内発泡成形により得られる成形体が低収縮性を示すものであるが、実用的にはさらなる低収縮性が求められている。

【 0 0 2 3 】

特許文献 3 および 4 には押出発泡性に優れたポリプロピレン系樹脂が開示されているが、粒子状の発泡体（発泡粒子）の製法に関しては記載されていない。特許文献 3 および 4 に記載のポリプロピレン系樹脂を使用しても型内成形時の成形性に優れた発泡粒子は得られない場合があることを、本発明者は新規に見出した。

【 0 0 2 4 】

ここで、本発明者は、鋭意検討したところ、成形性に優れた発泡粒子が得られない主な原因は、高発泡倍率の場合に発泡粒子の連続気泡率が高いことである、と独自に推察した。すなわち、上述したように、従来技術は、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出發泡法によって得る、という観点からは、十分なものでなかった。

【 0 0 2 5 】

〔 2 . 改質ポリプロピレン樹脂の製造方法 〕

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、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樹脂を得る熔融混練工程、を含み、前記ランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 重量%を超え 2 . 5 重量%以下であり、前記ランダムポリプロピレン樹脂のメルトフローレート（MFR）は 5 . 0 g / 1 0 分以上 2 0 . 0 g / 1 0 分以下であり、前記熔融混練工程における前記共役ジエン化合物の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 重量部以上 5 . 0 0 重量部以下であり、前記熔融混練工程における前記ラジカル重合開始剤の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 . 0 1 重量部以上 5 . 0 0 重量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤は、前記一般式（ 1 ）で表される構造を有する有機過酸化物（ A ）を少なくとも 1 種以上、および前記一般式（ 4 ）または（ 5 ）で表される構造を 1 つ以上有する有機過酸化物（ B ）を少なくとも 1 種以上、を含む混合物であり、前記有機過酸化物（ A ）および前記有機過酸化物（ B ）の 1 0 時間半減期温度は 9 0 ~ 1 5 0 である。

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、前述した構成であるため、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出發泡法によって提供することができる、改質ポリプロピレン樹脂を提供することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、前述した構成であるため、成形性に優れるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出發泡法によって提供することができる、改質ポリプロピレン樹脂を提供することができる、ともいえる。

【 0 0 2 8 】

具体的には、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、伸長時間 1 秒の伸長粘度 1 と伸長時間 3 0 秒の伸長粘度 3 0 との比（ 3 0 / 1 ）が 4 0 . 0 以上 1 0 0 . 0 以下である改質ポリプロピレン樹脂を提供することができる。その結果、得られる改質ポリプロピレン樹脂を用いて、（ a ） D S C 測定により得られる D S C 曲線において結晶ピークが 1 つであり、（ b ）発泡倍率が 2 . 0 倍以上 3 0 . 0 倍未満であり、かつ（ c ）連続気泡率が 0 . 0 % 以上 2 0 . 0 % 以下である、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子を提供することができる。ここで、伸長粘度は、温度 1 8 0 およびひずみ速度 0 . 1 / 秒の条件で測定したときの伸長粘度である。

【 0 0 2 9 】

< ランダムポリプロピレン樹脂 >

本発明の一実施形態で用いるランダムポリプロピレン樹脂は、構成単位として、少なく

10

20

30

40

50

ともプロピレン単位とエチレン単位とを含み、主な構成単位がプロピレン単位であり、プロピレン単位とエチレン単位とがランダムに連なった共重合体である。ここで、「プロピレン単位」とはプロピレンモノマーに由来する構成単位であり、「エチレン単位」とはエチレンモノマーに由来する構成単位である。また、「主な構成単位がプロピレン単位である」とは、ランダムポリプロピレン樹脂が含む全構成単位の数をもとに100%としたとき、プロピレン単位の数が50%以上であることを意図する。

【0030】

ランダムポリプロピレン樹脂は、プロピレン単位およびエチレン単位以外の - オレフィン由来の構成単位を有していてもよい。当該 - オレフィンとしては、(a) 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-デセンなどの炭素数2または4~12の - オレフィン、(b) シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロ[6,2,1,1,8,13,6]-4-ドデセンなどの環状オレフィン、(c) 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、(d) 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モノマー、などが挙げられる。プロピレンモノマーおよびエチレンモノマー以外の - オレフィンは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】

本発明の一実施形態で用いられるランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.0重量%を超え2.5重量%以下であり、0.5重量%以上2.5重量%以下が好ましく、1.0重量%以上2.5重量%以下がより好ましく、1.5重量%以上2.5重量%以下がさらに好ましく、1.8重量%以上2.2重量%以下が特に好ましい。当該構成によると、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法は、得られた改質ポリプロピレン樹脂は低いゲル分率を有する、という利点を有する。

【0032】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法にて得られる改質ポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、使用したランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量を超えることはない。それ故に、改質ポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量が、改質ポリプロピレン樹脂100重量部に対して2.5重量%以下である場合、当該改質ポリプロピレン樹脂の製造に使用されたランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量が、ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して2.5重量%以下である蓋然性が高い。

【0033】

本発明の一実施形態で用いられるランダムポリプロピレン樹脂のMFRは、5.0g/10分以上20.0g/10分以下であり、5.0g/10分以上17.0g/10分以下が好ましく、5.0g/10分以上14.0g/10分以下がより好ましく、5.0g/10分以上11.0g/10分以下がさらに好ましく、5.0g/10分以上8.0g/10分以下が特に好ましい。当該構成によると、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法により得られる改質ポリプロピレン樹脂を用いて最終的に得られる型内発泡成形体が、変形が少なく、表面美麗性に優れたものとなる傾向がある、という利点を有する。

【0034】

ここで、MFRの値は、JIS K 7210に記載のMFR測定器を用い、オリフィスの直径が2.0959±0.0050mm、オリフィスの長さが8.000±0.025mm、そして、荷重が2160g、230±0.2の条件下で測定した値である。

【0035】

本発明の一実施形態で用いられるランダムポリプロピレン樹脂の融点は、特に制限は無く、例えば、130 以上155 以下であることが好ましく、135 以上153 以下であることがさらに好ましく、140 以上150 以下であることが特に好ましい。ランダムポリプロピレン樹脂の融点が、(a) 130 以上である場合、型内発泡成形体の寸法安定性が低下する虞がなく、かつ、型内発泡成形体の耐熱性が不十分となる虞がなく、(b) 155 以下である場合、型内発泡成形における成形のための加熱蒸気圧力が高くなる虞がない。

【0036】

ここで、ランダムポリプロピレン樹脂の融点は、示差走査熱量計法（以降、「DSC法」と称する）により測定したものである。具体的な操作手順は以下の通りである：(1) ランダムポリプロピレン樹脂5～6mgを10 /分の昇温速度で40 から220 まで昇温することにより融解させた後；(2) 10 /分の降温速度で220 から40 まで降温することにより結晶化させた後；(3) さらに10 /分の昇温速度で40 から220 まで昇温する。2回目の昇温時（すなわち(3)のとき）に得られるDSC曲線のピーク（融解ピーク）の温度を融点として求めることができる。示差操作熱量計としては、例えば、セイコーインスツルメンツ（株）製、DSC6200型を用いることができる。

10

【0037】

本発明の一実施形態に係る溶融混練工程では、本発明の一実施形態に係る効果を損なわない範囲で、ランダムポリプロピレン樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始剤に加えて、ランダムポリプロピレン樹脂以外の他の合成樹脂を併用してもよい。ランダムポリプロピレン樹脂以外の他の合成樹脂としては、(a) 高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、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、およびエチレン-メタアクリル酸共重合体などのエチレン系樹脂、並びに(b) ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、およびスチレン-エチレン共重合体などのスチレン系樹脂、などが例示される。

20

【0038】

< 共役ジエン化合物 >

本発明の一実施形態で用いられ得る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、および2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン、などがあげられる。これら共役ジエン化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これら共役ジエン化合物の中では、(a) 安価で取り扱い点、および(b) 反応が均一に進みやすい点から、ブタジエン、およびイソプレンが特に好ましい。

30

【0039】

本発明の一実施形態に係る溶融混練工程における共役ジエン化合物の配合量は、ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上5.00重量部以下であり、0.05重量部以上4.00重量部以下が好ましく、0.10重量部以上3.00重量部以下がより好ましく、0.2重量部以上2.50重量部以下がさらに好ましく、0.30重量部以上2.00重量部以下が特に好ましい。共役ジエン化合物の配合量が0.01重量部未満の場合には、改質の効果、すなわちメルトテンションの増加、および歪硬化性の発現が得られない。共役ジエン化合物の配合量が5.00重量部を超える場合には、共役ジエン化合物による架橋が過剰になるため、得られる改質ポリプロピレン樹脂の粘度が高くなる。その結果、得られた改質ポリプロピレン樹脂から高倍率のポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子を得ることが困難となる。

40

【0040】

本発明の一実施形態に係る溶融混練工程では、本発明の一実施形態に係る効果を損なわない範囲で、ランダムポリプロピレン樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始

50

剤に加えて、共役ジエン化合物と共重合可能なモノマーを併用してもよい。共役ジエン化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えば、(a)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、およびアクリル酸ステアリルなどのアクリル酸エステル、並びに(b)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、およびメタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸エステル、などが例示される。

【0041】

<ラジカル重合開始剤>

本発明の一実施形態に係るラジカル重合開始剤は、ランダムポリプロピレン樹脂および共役ジエン化合物からの水素引き抜き能を有する有機過酸化物である。本発明の一実施形態に係るラジカル重合開始剤の混合物は、本発明の一実施形態に係る効果を阻害しない範囲で、前記有機過酸化物(A)および前記有機過酸化物(B)以外の、過酸化物および/またはアゾ化合物を含んでいてもよい。

【0042】

前記一般式(1)、(4)および(5)中、 R_1 、 R_8 、 R_9 および R_{13} は、それぞれ独立して、水素、炭素数1~8(好ましくは1~7、より好ましくは1~6、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは4)の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数6~12(好ましくは6~8、より好ましくは6~7、特に好ましくは6)の置換型もしくは非置換型アリール基であることが好ましく、同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。

【0043】

前記一般式(1)、(4)および(5)中、 R_1 、 R_8 、および R_9 のそれぞれは、水素、置換型もしくは非置換型アルキル基、および置換型もしくは非置換型アリール基の中では、置換型もしくは非置換型アルキル基であることが好ましく、非置換型アルキル基であることがより好ましい。前記一般式(1)、(4)および(5)中、 R_1 、 R_8 、 R_9 および R_{13} のそれぞれは、炭素数4の非置換型アルキル基であることが最も好ましい。

【0044】

前記一般式(5)中、 R_{13} は、水素、置換型もしくは非置換型アルキル基、および置換型もしくは非置換型アリール基の中では、水素であることが特に好ましい。

【0045】

前記一般式(1)中、 R_2 は、炭素数1~8(好ましくは1~7、より好ましくは1~6、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは4)の置換型もしくは非置換型アルキル基、炭素数6~12(より好ましくは6~8、より好ましくは6~7、特に好ましくは6)の置換型もしくは非置換型アリール基、炭素数1~8(好ましくは1~7、より好ましくは1~6、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは4)の置換型もしくは非置換型アルコキシ基であることが好ましく、同一であってもよく、それぞれ異なってもよい。

【0046】

前記一般式(1)中、 R_2 は、置換型もしくは非置換型アルキル基、置換型もしくは非置換型アリール基、および置換型もしくは非置換型アルコキシ基、の中では、置換型もしくは非置換型アルコキシ基であることが好ましく、非置換型アルコキシ基であることがより好ましい。前記一般式(1)中、 R_2 は、炭素数4の非置換型アルコキシ基であることが最も好ましい。

【0047】

前記一般式(4)中、 R_{10} および R_{11} は、好ましくは、(a)それぞれ独立して、炭素数1~8(好ましくは1~7、より好ましくは1~6、より好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2)の置換型もしくは非置換型アルキル基、もしくは炭素数6~12(好

10

20

30

40

50

ましくは6～8、より好ましくは6～7、特に好ましくは6)の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であるか、もしくはそれぞれ異なっているか、または、(b)一緒に炭素数3～8(より好ましくは3～7、より好ましくは3～6、より好ましくは3～5、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは3)の置換型もしくは非置換型シクロアルキル基を形成している。

【0048】

前記一般式(4)中、 R_{10} および R_{11} は、置換型もしくは非置換型アルキル基、置換型もしくは非置換型アリール基、置換型もしくは非置換型シクロアルキル基の中では、置換型もしくは非置換型アルキル基であることが好ましく、非置換型アルキル基であることがより好ましい。前記一般式(4)では、(a) R_{10} が炭素数1の非置換型アルキル基であり、かつ R_{11} が炭素数2の非置換型アルキル基であるか、または(b) R_{10} が炭素数2の非置換型アルキル基であり、かつ R_{11} が炭素数1の非置換型アルキル基である、ことが最も好ましい。

10

【0049】

前記一般式(5)中、 R_{12} は、炭素数1～10(好ましくは1～7、より好ましくは1～6、より好ましくは1～5、さらに好ましくは1～4、特に好ましくは4)の置換型もしくは非置換型アルキル基であることが好ましく、または炭素数6～12(好ましくは6～8、より好ましくは6～7、特に好ましくは6)の置換型もしくは非置換型アリール基であることが好ましい。

【0050】

前記一般式(5)中、 R_{12} は、置換型もしくは非置換型アルキル基、および置換型もしくは非置換型アリール基の中では、置換型もしくは非置換型アルキル基であることが好ましく、非置換型アルキル基であることがより好ましい。前記一般式(5)中、 R_{12} は、炭素数4の非置換型アルキル基であることが最も好ましい。

20

【0051】

ここで、前記アルキル基および前記アルキレン基は、直鎖状のものだけでなく、分岐および環状のものを含む。また、「置換型」とは、官能基が有する炭素原子または水素原子が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、および/または芳香族基等によって置換されていることをいう。

【0052】

有機過酸化物(A)は、水素引き抜き能および重合性を有することが好ましい。有機過酸化物(A)としては、(a)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モノカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノ、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、およびジ-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、(b)ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド、並びに(c)パーオキシジカーボネートなどが挙げられる。有機過酸化物(A)としては、これらの中でも、パーオキシエステルが好ましい。ここで、「重合性」とは、ランダムポリプロピレン樹脂、イソプレンおよびラジカル重合開始剤から生じたラジカルの二重結合部分への付加反応のしやすさの性能である。

30

【0053】

有機過酸化物(A)としては、一般式(1)中、 R_1 および R_2 が、それぞれ独立して、炭素数1～4の非置換型アルキル基であるパーオキシエステルがより好ましい。

【0054】

有機過酸化物(B)は、有機過酸化物(A)と比較して水素引き抜き能がより高いことが好ましい。有機過酸化物(B)は、有機過酸化物(A)と比較して重合性がより低いことが好ましい。有機過酸化物(B)としては、例えば、(a)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ノ、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノ、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、

40

50

および 2, 2 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ブタンなどのパーオキシケタール、 (b) ケトンパーオキサイド、 (c) ジクミルパーオキサイド、 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サイド、 ジ - t - ブチルパーオキサイド、 および 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シルパーオキサイド、並びに (d) ハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物 (B) としては、これらの中でも、パーオキシケタールが好ましい。

【 0 0 5 5 】

一般式 (5) で表される構造を有する有機過酸化物 (B) よりも、一般式 (4) で表される構造を有する有機過酸化物 (B) の方が、有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度がポリプロピレンの溶融温度により適するため好ましい。一般式 (4) で表される構造を有する有機過酸化物 (B) はパーオキシケタールともいえる。

10

【 0 0 5 6 】

有機過酸化物 (B) としては、一般式 (4) で表される構造を有し、一般式 (4) 中、 R_8 および R_9 が、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 の非置換型アルキル基であり、 R_{10} および R_{11} が、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 2 の非置換型アルキル基である、パーオキシケタールがさらに好ましい。

【 0 0 5 7 】

有機過酸化物 (A) および有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度は 90 ~ 150 であり、90 ~ 140 が好ましく、90 ~ 130 がより好ましく、90 ~ 120 がさらに好ましく、95 ~ 115 が特に好ましい。有機過酸化物 (A) および有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度の測定において使用される溶剤は、特に限定されない。当該溶剤としては、例えば、トルエン、ベンゼンなどが挙げられる。有機過酸化物 (A) および有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度の測定における、溶剤中の有機過酸化物 (A) または有機過酸化物 (B) の濃度は、特に限定されず、例えば 0.1 mol / L ~ 0.2 mol / L であってもよい。

20

【 0 0 5 8 】

本発明の一実施形態に係る溶融混練工程におけるラジカル重合開始剤の配合量は、ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上 5.00 重量部以下であり、0.05 重量部以上 4.00 重量部以下が好ましく、0.15 重量部以上 3.00 重量部以下がより好ましく、0.30 重量部以上 2.50 重量部以下がさらに好ましく、0.50 重量部以上 2.00 重量部以下が特に好ましい。ラジカル重合開始剤の配合量が 0.01 重量部未満の場合には改質の効果、すなわちメルトテンションの増加、および歪硬化性の発現が得られにくい。ラジカル重合開始剤の配合量が 5.00 重量部を超える場合には、溶融混練工程において、ラジカル重合開始剤によるランダムポリプロピレン樹脂からの水素の引き抜きが増加する。そして、ランダムポリプロピレン樹脂のラジカル化が増加することによって、低分子量のランダムポリプロピレン樹脂が得られる傾向がある。その結果、得られたランダムポリプロピレン樹脂を用いて押出發泡法によりポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子を製造するとき、ダイスの圧力の低下を引き起こし、連続気泡率の高いポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子が得られやすい傾向がある。

30

40

【 0 0 5 9 】

本明細書において、「配合」は、「添加」または「使用」とも言える。また、「配合」、「添加」および「使用」は製造における用語であり、製造により得られた物質における「含有」といえる場合もある。本明細書において、用語「配合」、「添加」、「使用」および「含有」は相互置換可能であり、用語「配合量」、「添加量」、「使用量」および「含有量」は相互置換可能である。

【 0 0 6 0 】

ラジカル重合開始剤の配合量とは、有機過酸化物 (A) および有機過酸化物 (B) を含む、ラジカル重合開始剤の混合物の配合量ともいえる。

【 0 0 6 1 】

50

ラジカル重合開始剤の混合物は、有機過酸化物（A）と有機過酸化物（B）との合計含有量を100重量%としたとき、有機過酸化物（A）を50.0重量%以上80.0重量%以下、かつ、有機過酸化物（B）を20.0重量%以上50.0重量%以下、含んでもよい。ラジカル重合開始剤の混合物は、有機過酸化物（A）と有機過酸化物（B）との合計含有量を100重量%としたとき、有機過酸化物（A）を50.0重量%以上90.0重量%以下、かつ、有機過酸化物（B）を10.0重量%以上50.0重量%以下、含むことが好ましく、有機過酸化物（A）を60.0重量%以上85.0重量%以下、かつ、有機過酸化物（B）を15.0重量%以上40.0重量%以下、含むことがより好ましく、有機過酸化物（A）を65.0重量%以上80.0重量%以下、かつ、有機過酸化物（B）を20.0重量%以上35.0重量%以下、含むことがさらに好ましい。当該構成によると、熔融混練工程において、水素の引き抜きと架橋とが適切なバランスで生じる。その結果、低いゲル分率を有し、かつ、十分なメルトテンションを有する、改質ポリプロピレン樹脂が得られるという利点を有する。

10

【0062】

<混練機、攪拌機>

熔融混練工程における熔融混練とは、ランダムポリプロピレン樹脂が熔融し得る温度において、ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤とを、混練機を用いて混練することである。混練は、攪拌ともいえる。故に、攪拌機を用いてもよい。

【0063】

20

本発明の一実施形態の熔融混練工程において使用され得る装置としては、（a）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、および2軸押出機などの混練機、（b）2軸表面更新機、および2軸多円板装置などの横型攪拌機、並びに（c）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、連続的に混練できる点およびスケールアップを行いやすい点から、混練機を使用することが好ましく、混練機の中でも生産性の点から押出機を使用することが特に好ましい。

【0064】

熔融混練工程では、最終的に、ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤とが熔融混練されていればよい。すなわち、ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤とを混合および混練する順序並びに方法は、特に限定されず、例えば、以下（a）～（d）の方法が挙げられる：

30

（a）ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤とを混合して混合物を作製した後、当該混合物を熔融混練する方法；

（b）ランダムポリプロピレン樹脂を熔融混練してランダムポリプロピレン樹脂の熔融混練物を作製した後、共役ジエン化合物およびラジカル重合開始剤を同時に、ランダムポリプロピレン樹脂の熔融混練物に添加し、得られた混合をさらに熔融混練する方法；

（c）ランダムポリプロピレン樹脂とラジカル重合開始剤とを混合し、熔融混練した後、得られた熔融混練物に共役ジエン化合物を添加し、得られた混合物をさらに熔融混練する方法；および

（d）ランダムポリプロピレン樹脂を熔融混練してランダムポリプロピレン樹脂の熔融混練物を作製した後、共役ジエン化合物およびラジカル重合開始剤を別々に、かつ順不同に、ランダムポリプロピレン樹脂の熔融混練物に添加して、添加毎に混合し、さらに熔融混練する方法。

40

【0065】

熔融混練工程において、混練機または攪拌機の温度は、ランダムポリプロピレン樹脂が熔融し得る温度である限り特に限定されない。

【0066】

熔融混練工程において、混練機または攪拌機の温度は130 以上300 以下の範囲であることが好ましく、145 以上280 以下の範囲であることがより好ましく、160 以上260 以下の範囲であることがさらに好ましく、175 以上240 以下

50

の範囲であることが特に好ましい。混練機の温度としては、例えばシリンダの温度が挙げられる。混練部または攪拌部における樹脂温度は130 以上300 以下であることが好ましい。混練機もしくは攪拌機の温度、および/または、混練部もしくは攪拌部における樹脂温度が前記構成であれば、(a)ランダムポリプロピレン樹脂が熔融し、かつ熱分解しないという点、および(b)ラジカル重合開始剤が充分分解するという点、で好ましい。熔融混練工程において、混練時間は、一般に1分～60分が好ましい。

【0067】

熔融混練工程において得られた熔融混練物を、混練機に備えられたダイから押し出し、押し出された熔融混練物(ストランドとも称される。)を、冷却し、細断することにより、改質ポリプロピレン樹脂を得ることができる。ストランドの冷却方法としては、特に限定されず、水を用いた水冷等が挙げられる。ストランドは、冷却された後に細断されてもよく、冷却と細断とが同時に行われてもよい。

10

【0068】

〔3.改質ポリプロピレン樹脂〕

本発明の他の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、温度180 およびひずみ速度0.1/秒の条件で測定した伸長粘度において、伸長時間1秒の伸長粘度 1と伸長時間30秒の伸長粘度 30との比(30/1)が40.0以上100.0以下であり、40.0以上95.0以下であることが好ましく、40.0以上90.0以下であることがより好ましい。

【0069】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、前述した構成であるため、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押し出発泡法によって提供することができる。

20

【0070】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、前述した構成であるため、成形性に優れるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押し出発泡法によって提供することができる、ともいえる。

【0071】

具体的には、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、前述した構成であるため、優れた歪硬化性を有するものである。改質ポリプロピレン樹脂の優れた歪硬化性は、当該改質ポリプロピレン樹脂を用いる押し出発泡法によって得られるポリプロピレン系樹脂押し出発泡粒子において、セル膜を保持し、セル膜の破断を十分に防ぐことに寄与する。その結果、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、(a)DSC測定により得られるDSC曲線において結晶ピークが1つであり、(b)発泡倍率が2.0倍以上30.0倍未満であり、かつ(c)連続気泡率が0.0%以上20.0%以下である、ポリプロピレン系樹脂押し出発泡粒子を提供することができる。

30

【0072】

ここで、本明細書における伸長粘度の測定方法について以下に説明する。改質ポリプロピレン樹脂を、縦2mm×横1mm×厚み1mmのスペーサーを用いて、240にて1分間熱プレスすることにより、試験片を得る。試験片を測定装置に装着した後、試験片を180で5分間保温し、その後、伸長速度0.1/秒で伸長粘度を測定する。測定装置としては、TAインスツルメンツ社製粘弾性測定装置ARESを用いる。

40

【0073】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂を製造するための製造方法としては、従来公知の方法が採用されてもよく、特に限定されない。本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂を製造するための製造方法としては、前記〔2.改質ポリプロピレン樹脂の製造方法〕の項に記載の製造方法であることが好ましい。換言すれば、前記〔2.改質ポリプロピレン樹脂の製造方法〕の項に記載の製造方法を用いると、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂を製造することができる。

【0074】

50

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、ランダムポリプロピレン樹脂由来の構成単位および共役ジエン化合物由来の構成単位を含む。本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、改質ポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.0重量%を超え2.5重量%以下である。また、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、ラジカル重合開始剤由来の構成単位を含み得る。本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂が含むラジカル重合開始剤由来の構成単位としては、有機過酸化物(A)由来の構成単位を少なくとも1種以上、および有機過酸化物(B)由来の構成単位を少なくとも1種以上、含み得る。ここで、「ラジカル重合開始剤由来の構成単位」または「有機過酸化物(A)(もしくは有機過酸化物(B))由来の構成単位」とは、改質ポリプロピレン樹脂の製造において、ラジカル重合開始剤、または有機過酸化物(A)もしくは有機過酸化物(B)の分解によって生じた様々な物質に由来する構成単位を指す。ランダムポリプロピレン樹脂、共役ジエン化合物、およびラジカル重合開始剤の態様としては、前記〔2.改質ポリプロピレン樹脂の製造方法〕の項の説明が適宜援用され得る。

10

【0075】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の形状および大きさは、特に制限されず、形状としては例えばペレット状でもよい。

【0076】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、改質ポリプロピレン樹脂を130のp-キシレン中で目開き37 μ m(400メッシュ)の金網を用いて6時間抽出した後のゲル分率が、改質ポリプロピレン樹脂を100重量%としたとき、0.5重量%以上1.5重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以上1.0重量%以下であることがより好ましく、0.5重量%以上0.8重量%以下であることがさらに好ましい。本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂のゲル分率が前記構成である場合には、改質ポリプロピレン樹脂における架橋が適切な頻度であるといえる。そのため、改質ポリプロピレン樹脂を用いる押出発泡法によってポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を製造するとき、(a)発泡時の改質ポリプロピレン樹脂のメルトテンションが十分なものとなり、(b)ゲル分の発生を抑制できる、という利点を有する。ここで、「ゲル分」とは、過剰な架橋によって、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子中に局所的に生じるゲル状(ジェル状ともいう。)の異物であり、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子にてセル膜の破断を引き起こし得る。

20

30

【0077】

本明細書におけるゲル分率は、図1に示す器具を利用して測定される。図1は、ゲル分率を測定するための器具類(以下、ゲル分率測定装置と称する。)を示した概略図である。ゲル分率測定装置は、ナスフラスコ1、オイルバス装置3、スターラー4を備えており、ナスフラスコ1はその内部にスターラーピース2を備えている。ナスフラスコ1は、例えば容積300mLのナスフラスコであり、改質ポリプロピレン樹脂およびキシレンを入れるための容器であり、オイルバス装置3の中に設置されている(図1では、ナスフラスコ1は、ナスフラスコ1の構成を具体的に説明するために、オイルバス装置3の上部に図示している。)。オイルバス装置3は、ナスフラスコ1中の改質ポリプロピレン樹脂およびキシレンに加温するための装置であり、スターラー4の上に設置されている。スターラー4は、ナスフラスコ1が備えるスターラーピース2を磁力によって回転させることを可能とする装置であり、これによって、ナスフラスコ1中の改質ポリプロピレン樹脂およびキシレンを攪拌することができる。なお、スターラーピース2の周囲に記載されている矢印は、スターラーピース2の回転方向(すなわちナスフラスコ1中の改質ポリプロピレン樹脂およびキシレンの回転方向)を示している。しかし、スターラーピース2の回転方向は図1に記載の方向に限定されるものではない。

40

【0078】

ゲル分率測定装置を用いる、ゲル分率の測定方法は特に限定されない。例えば、ゲル分率測定装置を用いて、下記の(1)~(10)の方法を順に行うことにより、ゲル分率を

50

求めることができる。

【0079】

(1) 改質ポリプロピレン樹脂 0.5 g を精秤する。

【0080】

(2) 袋状であり、かつ、側面がひだ折りにされた 400 メッシュ金網に、前記(1)で精秤した改質ポリプロピレン樹脂をいれる。

【0081】

(3) 300 mL のナスフラスコ 1 にスターラーピース 2、および、前記(2)の改質ポリプロピレン樹脂が封入された 400 メッシュ金網を入れ、さらにキシレン 150 mL をナスフラスコ 1 に加える。

【0082】

(4) オイルバス装置 3 およびスターラー 4 を用いて 130 および 80 rpm で 1 時間攪拌する。

【0083】

(5) キシレンを完全に入れ替えた後、1 時間攪拌する。

【0084】

(6) キシレンを完全に入れ替えた後、4 時間攪拌する。

【0085】

(7) ナスフラスコ 1 から、400 メッシュ金網をピンセットで取り出し、400 メッシュ金網をキシレンで共洗いし、400 メッシュ金網の側面の付着物除去を行う。

【0086】

(8) 400 メッシュ金網内の樹脂不溶物を、400 メッシュ金網ごと真空乾燥器で 80、8 時間乾燥させる。

【0087】

(9) 放冷後、400 メッシュ金網ごと樹脂不溶物の質量を測定する。

【0088】

(10) 下記式に基づき、ゲル分率(重量%)を算出する。

【0089】

ゲル分率(重量%) = $400 \text{メッシュ金網内の樹脂不溶物質量 (g)} / \text{改質ポリプロピレン樹脂質量 (0.5 g)} \times 100$

ここで、400 メッシュ金網内の樹脂不溶物質量 = る過乾燥後の 400 メッシュ金網質量(樹脂不要物質含む) - る過前の 400 メッシュ金網のみの質量。

【0090】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時メルトテンション(本明細書中、単にメルトテンションとも称する。)が、10.0 cN 以下であることが好ましく、3.0 cN 以上 10.0 cN 以下であることがより好ましく、5.0 cN 以上 10.0 cN 以下であることがさらに好ましく、7.0 cN 以上 10.0 cN 以下であることがさらに好ましい。前記構成によれば、改質ポリプロピレン樹脂を用いる押出発泡法によってポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を製造するとき、発泡時の改質ポリプロピレン樹脂のメルトテンションが十分なものとなる。その結果、得られるポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子においてセル膜を十分に保持できる、という利点を有する。

【0091】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時の引取速度(本明細書中、単に引取速度とも称する。)が 4.5 m/分以上 6.0 m/分以下であることが好ましく、4.5 m/分以上 5.8 m/分以下であることがより好ましく、4.5 m/分以上 5.5 m/分以下であることがさらに好ましい。前記構成によれば、改質ポリプロピレン樹脂を用いる押出発泡法によってポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を製造するとき、発泡時の改質ポリプロピレン樹脂の伸びの程度が、セル膜を保持するために十分であり、かつ、過剰ではない、という利点を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

本明細書におけるメルトテンションおよび引取速度の測定方法について以下に説明する。本明細書では、メルトテンションおよび引取速度は、キャピログラフ 1 D (日本株式会社東洋精機製作所製) を用いて測定する。具体的には、以下の通りである。試験温度 (例えば 200) に加熱された径 9.55 mm のバレルに測定用の試料樹脂 (改質ポリプロピレン樹脂) を充填する。その後、試料樹脂を 10 分間、試験温度 (例えば 200) に加熱する。その後、キャピラリーダイ (口径 1.0 mm、長さ 10 mm) から、一定に保持したピストン降下速度 (10 mm / 分) にて、試料樹脂を紐状に出しながら、この紐状物を前記キャピラリーダイの下方 350 mm に位置する張力検出のプーリーに通過させた後、巻取りロールを用いて巻取る。このとき、巻取り速度を初速 1.0 m / 分から、4 分間で 200 m / 分の速度に達する割合で増加させる。紐状物が破断したときのロードセル付きプーリーにかかる荷重をメルトテンションとし、破断したときの巻取り速度の値を破断時の引取速度とする。なお、紐状物が破断に至らない場合には、巻取り速度を増加させてもロードセル付きプーリーにかかる荷重が増加しなくなった点の巻取り速度のことを、引取速度とする。ここで、紐状物が破断に至らないことは、改質ポリプロピレン樹脂が弾性 (架橋) を有していないことを意味する。

10

【 0 0 9 3 】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時メルトテンションが 10.0 cN 以下であり、かつ改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時の引取速度が 4.5 m / 分以上 6.0 m / 分以下であることが好ましい。

20

【 0 0 9 4 】

〔 4 . ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法 〕

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法は、(a) [2 . 改質ポリプロピレン樹脂の製造方法] の項に記載の製造方法により得られた改質ポリプロピレン樹脂、または、[3 . 改質ポリプロピレン樹脂] の項に記載の改質ポリプロピレン樹脂と、(b) 発泡剤として炭酸ガスと、を使用して押出発泡法により押出発泡体を製造する第一の工程、および第一の工程で得られた前記押出発泡体を粒子形状にカットして押出発泡粒子を製造する第二の工程、を含む。

【 0 0 9 5 】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法は、前述した構成であるため、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出発泡法によって提供することができる。

30

【 0 0 9 6 】

本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂は、前述した構成であるため、成形性に優れるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出発泡法によって提供することができる、ともいえる。

【 0 0 9 7 】

具体的には、本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法は、(a) D S C 測定により得られる D S C 曲線において結晶ピークが 1 つであり、(b) 発泡倍率が 2.0 倍以上 30.0 倍未満であり、かつ (c) 連続気泡率が 0.0 % 以上 20.0 % 以下である、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を提供することができる。

40

【 0 0 9 8 】

< 第一の工程 >

第一の工程について、具体的に説明する。第一の工程は、以下の (1) および (2) を順に行うことによって、押出発泡法により押出発泡体を製造する工程である：(1) 改質ポリプロピレン樹脂と発泡剤とを押し出機に供給した後、熔融混練し、熔融混練物を得る；(2) 得られた熔融混練物を冷却した後、細孔ダイを通じて低圧領域に押し出し、押し出発泡体を得る。

【 0 0 9 9 】

50

第一の工程において得られる押出發泡体の形状は、特に限定されないが、第二の工程にてカットにより容易に粒子形状の押出發泡粒子を得ることができる点から、棒状であることが好ましい。

【0100】

前記細孔ダイは、熔融混練物を棒状に押出すことができるダイであることが好ましい。細孔ダイの形状および個数については特に制限はされない。細孔ダイの直径は、直径0.1mm～2.0mmの範囲が好ましい。ここで、細孔ダイの直径とは、細孔ダイの内側の内接円の直径を意図する。

【0101】

本発明の一実施形態で使用される発泡剤は、炭酸ガスである。第一工程における発泡剤の使用量は、発泡剤の種類に応じて、目標とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の発泡倍率が2.0倍以上30.0倍未満となるように適宜調整すればよい。第一工程における発泡剤の使用量は、改質ポリプロピレン樹脂100重量部に対して、1.0重量部以上20.0重量部以下であることが好ましく、2.0重量部以上10.0重量部以下であることがより好ましい。

10

【0102】

本発明の一実施形態の効果を損なわない範囲で、第一工程において、炭酸ガス以外の発泡剤を炭酸ガスよりも少ない重量部でさらに使用しても良い。第一工程において使用される、炭酸ガス以外の発泡剤としては、例えば、(a)プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、およびヘキサン等の脂肪族炭化水素類；(b)シクロペンタン、およびシクロブタン等の脂肪式環化水素類；(c)空気、および窒素等の無機ガス；並びに(d)水等、が挙げられる。

20

【0103】

第一工程において、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の気泡形状をコントロールする目的で、気泡核形成剤をさらに使用してもよい。気泡核形成剤としては、重炭酸ソーダ、クエン酸混合物、クエン酸モノナトリウム塩、タルク、および炭酸カルシウムなどを挙げることができる。これら気泡核形成剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。第一工程における気泡核形成剤の使用量は、特に制限はないが、通常、改質ポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.01重量部以上5.00重量部以下であることが好ましく、0.01重量部以上3.50重量部以下であることがより好ましく、0.01重量部以上1.00重量部以下であることがさらに好ましく、0.01重量部以上0.50重量部以下であることが特に好ましい。

30

【0104】

第一の工程においては、必要に応じて、(a)酸化防止剤、金属不活性剤、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、および制酸吸着剤などの安定剤、並びに/または、(b)架橋剤、連鎖移動剤、造核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、および帯電防止剤などの添加剤、をさらに使用してもよい。

【0105】

本発明の一実施形態では、着色剤の使用に制限はない。すなわち、第一工程において、着色剤を使用することなく、ナチュラル色の押出發泡体を得ることもできるし、青、赤、および黒など着色剤を使用して、所望の色の押出發泡体を得ることもできる。着色剤としては、例えば、ペリレン系有機顔料、アゾ系有機顔料、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、スレン系有機顔料、ジオキサジン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料、およびカーボンブラックなどが挙げられる。

40

【0106】

<第二の工程>

第二の工程は、第一の工程で得られた前記押出發泡体を粒子形状にカットして押出發泡粒子を製造する工程である。「粒子形状にカットする」ことを「細断する」ともいう。第二の工程で得られる押出發泡粒子はポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子である。

【0107】

50

第二の工程における細断方法、すなわちカット方法としては、コールドカット法、またはホットカット法が好ましい。

【0108】

コールドカット法としては、ストランドカット法が挙げられる。ストランドカット法は、細孔ダイを通して、発泡剤を含有する熔融混練物を低圧領域に押出すことにより発泡させ、押出發泡体とした後、当該押出發泡体を水槽の中を通して冷却しながら引き取り、その後、細断する方法である。

【0109】

ホットカット法は、細孔ダイから押出された直後の熔融混練物を、ダイス面に接触しながら回転するカッターで切断する方法であり、さらに冷却方法の違いから、アンダーウォーターカット法、およびウォーターリングカット法の2つの方式に分けられる。アンダーウォーターカット法は、ダイス先端に取り付けたチャンパー内に所定圧力に調整された冷却媒体をダイスに接するように充満し、細孔ダイから押出された直後の熔融混練物を水中で切断する方法である。ウォーターリングカット法では、ダイス前方に連結された冷却ドラムの内周面に沿って冷却媒体が流れる冷却ドラムをダイス前方に配置する。ウォーターリングカット法は、前記カッターで切断された熔融混練物が発泡しながら、もしくは発泡後に前記冷却媒体に接触することで冷却される方法である。

10

【0110】

第二の工程におけるカット方法は、前述したカット方法の中から、またはその他任意のカット方法の中から、連続気泡率の低い押出發泡粒子を得ることを目的として、適宜選択され得る。

20

【0111】

〔5. ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子〕

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子は、DSC測定により得られるDSC曲線において結晶ピークが1つであり、発泡倍率が2.0倍以上30.0倍未満であり、連続気泡率が0.0%以上20.0%以下である。

【0112】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子は、前述した構成であるため、成形性が良く、任意性、緩衝性、軽量性、および断熱性に優れるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を提供できる、という利点を有する。本明細書における「成形性」は、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の特性であり、成形の容易さをさす。連続気泡率が低いポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子は、成形性に優れるものである。本明細書における「成形性が良い」とは、型内発泡成形時に、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子をさらに発泡させ、かつ発泡粒子同士を融着させることが容易であり、その結果、高発泡倍率のポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を容易に得ることができることをさす。

30

【0113】

また、本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子は、連続気泡率が前述した構成であるため、(a)型内発泡成形時に、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の表面の伸びが良く、(b)型内発泡成形時に、成形加工幅が広くなり、かつ、(c)得られるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の成形直後の収縮が少なくなる、という利点を有する。なお、本明細書における、連続気泡率の測定方法は後述の実施例に記載の測定方法で行う。

40

【0114】

ここで、本明細書における、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子のDSC曲線は、DSC測定により、ポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子5~6mgを10 /分の昇温速度で40 から220 まで昇温したときに得られる曲線である。

【0115】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子を製造するための製造方法としては、従来公知の方法が採用されてもよく、特に限定されない。本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子を製造するための製造方法としては、前記〔

50

4. ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法)の項に記載の製造方法であることが好ましい。すなわち、本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、〔2. 改質ポリプロピレン樹脂の製造方法〕の項に記載の製造方法により得られた改質ポリプロピレン樹脂、または、〔3. 改質ポリプロピレン樹脂〕の項に記載の改質ポリプロピレン樹脂、を用いて押出発泡法により製造されたポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子であることが好ましい。前記〔4. ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造方法〕の項に記載の製造方法であれば、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂を製造することができる、ともいえる。

【0116】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の発泡倍率は、2.0倍以上30.0倍未満であることが好ましく、7.0倍以上27.0倍未満であることがより好ましく、12.0倍以上25.0倍未満であることがさらに好ましく、16.0倍以上23.0倍以下であることが特に好ましい。前記構成によれば、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を用いて得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体において、形状の任意性、緩衝性、軽量性、および断熱性などの特徴がより発揮される、という利点を有する。前記ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の発泡倍率が前記範囲に至らなかった場合、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子内を不活性ガスで加圧し、加熱して発泡倍率を高める方法(例えば、特開平10-237212号公報に記載の方法)も利用可能である。

10

【0117】

本明細書において、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の発泡倍率は、以下のように測定する。得られたポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子3g以上10g以下の範囲内で任意の量を秤り取り、重量 w (g)を測定し、水没法にて体積 v (cm^3)を測定する。以下の式から、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の真比重 b を求める： $b = w / v$ 。そして、発泡前の改質ポリプロピレン樹脂粒子の密度 r と、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の真比重 b との比から、以下の式に基づき発泡倍率 K を求める： $K = r / b$ 。なお、以下に示す実施例および比較例においては、発泡前の改質ポリプロピレン樹脂粒子の密度 r は、いずれも $0.9 \text{ g} / \text{cm}^3$ とした。

20

【0118】

本発明の一実施形態に係るポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、0.0%以上20.0%以下であることが好ましく、0.0%以上19.0%以下であることがより好ましく、0.0%以上18.0%以下であることがより好ましく、0.0%以上17.0%以下であることがより好ましく、0.0%以上16.0%以下であることがさらに好ましく、0.0%以上15.0%以下であることが特に好ましい。前記構成によれば、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を用いて得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体において、形状の任意性、緩衝性、軽量性、および断熱性などの特徴がより発揮される、という利点を有する。

30

【0119】

本明細書において、ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、空気比較式比重計[東京サイエンス(株)製、モデル1000]を用いて、ASTM D2856-87の手順C(PROSEDURE C)に記載の方法に準拠して測定することで求めることができる。後述する実施例において、連続気泡率の測定方法を詳述する。

40

【0120】

本発明の一実施形態は、以下の様な構成であってもよい。

【0121】

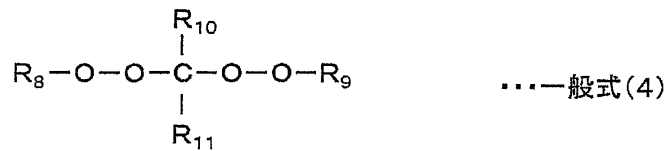
〔1〕ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤と、を熔融混練して改質ポリプロピレン樹脂を得る熔融混練工程、を含み、前記ランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂100重量部に対して、0.0重量%を超え2.5重量%以下であり、前記ランダムポリプロピレン樹脂のメルトフローレート(MFR)は $5.0 \text{ g} / 10$ 分以上 $20.0 \text{ g} / 10$ 分以下であり、前記熔融混練工程における前記共役ジエン化合物の配合量は、前記ランダム

50

ポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上 5.00 重量部以下であり、前記溶融混練工程における前記ラジカル重合開始剤の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0.01 重量部以上 5.00 重量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (1) で表される構造を有する有機過酸化物 (A) を少なくとも 1 種以上、および下記一般式 (4) または (5) で表される構造を 1 つ以上有する有機過酸化物 (B) を少なくとも 1 種以上、を含む混合物であり、前記有機過酸化物 (A) および前記有機過酸化物 (B) の 10 時間半減期温度は 90 ~ 150 であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

【0122】

【化2】



(ここで、 R_1 、 R_8 、 R_9 および R_{13} は、それぞれ独立して、水素、炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、 R_2 は、炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルキル基、炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基、または炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルコキシ基であり、 R_{10} および R_{11} は、(a) それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 の置換型もしくは非置換型アルキル基、もしくは炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であるか、もしくはそれぞれ異なっているか、または、(b) 一緒に炭素数 3 ~ 8 の置換型もしくは非置換型シクロアルキル基を形成しており、 R_{12} は、炭素数 1 ~ 10 の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数 6 ~ 12 の置換型もしくは非置換型アリール基である。)

〔2〕前記ラジカル重合開始剤の混合物は、前記有機過酸化物 (A) と前記有機過酸化物 (B) との合計含有量を 100 重量%としたとき、前記有機過酸化物 (A) を 50.0 重量%以上 90.0 重量%以下、かつ、前記有機過酸化物 (B) を 10.0 重量%以上 50.0 重量%以下、含むことを特徴とする〔1〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

【0123】

〔3〕温度 180 およびひずみ速度 0.1 / 秒の条件で測定した伸長粘度において、伸長時間 1 秒の伸長粘度 1 と伸長時間 30 秒の伸長粘度 30 との比 (30 / 1) が 40.0 以上 100.0 以下であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂。

【0124】

〔4〕前記改質ポリプロピレン樹脂を 130 の p - キシレン中で目開き 37 μm (400 メッシュ) の金網を用いて 6 時間抽出した後のゲル分率が、前記改質ポリプロピレン樹脂を 100 重量%としたとき、0.5 重量%以上 1.5 重量%以下であることを特徴とする〔3〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

【0125】

10

20

30

40

50

〔 5 〕前記改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時メルトテンションが 10 . 0 c N 以下であり、かつ前記改質ポリプロピレン樹脂の 200 における破断時の引取速度が 4 . 5 m / 分以上 6 . 0 m / 分以下であることを特徴とする〔 3 〕または〔 4 〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

【 0 1 2 6 】

〔 6 〕(a)〔 1 〕または〔 2 〕に記載の製造方法により得られた改質ポリプロピレン樹脂または〔 3 〕～〔 5 〕の何れか 1 つに記載の改質ポリプロピレン樹脂と、(b)発泡剤として炭酸ガスと、を使用して押出發泡法により押出發泡体を製造する第一の工程、および

第一の工程で得られた前記押出發泡体を粒子形状にカットして押出發泡粒子を製造する第二の工程、を含むことを特徴とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の製造方法。

10

【 0 1 2 7 】

〔 7 〕D S C 測定により得られる D S C 曲線において結晶ピークが 1 つであり、発泡倍率が 2 . 0 倍以上 3 . 0 倍未満であり、連続気泡率が 0 . 0 % 以上 2 0 . 0 % 以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子。

【 0 1 2 8 】

〔 8 〕発泡倍率が 1 6 . 0 倍以上 2 3 . 0 倍以下であることを特徴とする〔 7 〕に記載のポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子。

【 0 1 2 9 】

本発明の一実施形態は、以下の様な構成であってもよい。

20

【 0 1 3 0 】

〔 X 1 〕ランダムポリプロピレン樹脂と、共役ジエン化合物と、ラジカル重合開始剤と、を溶融混練して改質ポリプロピレン樹脂を得る溶融混練工程、を含み、前記ランダムポリプロピレン樹脂におけるエチレン単位の含有量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0 . 0 重量%を超え 2 . 5 重量%以下であり、前記ランダムポリプロピレン樹脂のメルトフローレート (M F R) は 5 . 0 g / 1 0 分以上 2 0 . 0 g / 1 0 分以下であり、前記溶融混練工程における前記共役ジエン化合物の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0 . 0 1 重量部以上 2 0 . 0 0 重量部以下であり、前記溶融混練工程における前記ラジカル重合開始剤の配合量は、前記ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、0 . 0 1 重量部以上 2 0 . 0 0 重量部以下であり、前記ラジカル重合開始剤は、下記一般式 (1)、(2)または(3)で表される構造を 1 つ以上有する有機過酸化物 (A) を少なくとも 1 種以上、および下記一般式 (4) または (5) で表される構造を 1 つ以上有する有機過酸化物 (B) を少なくとも 1 種以上、を含む混合物であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

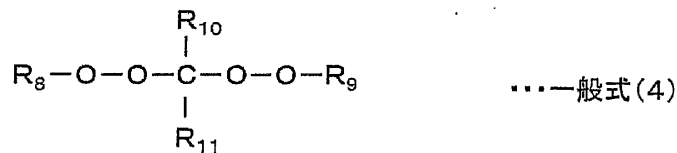
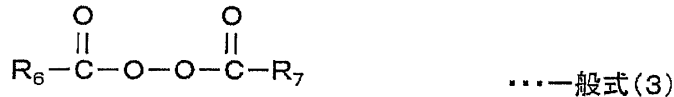
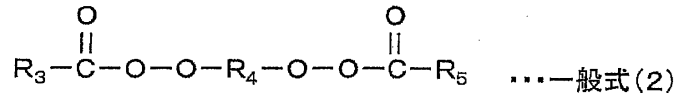
30

【 0 1 3 1 】

40

50

【化3】



10

20

(ここで、 R_1 、 R_8 、 R_9 および R_{13} は、それぞれ独立して、水素、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、 R_2 、 R_3 および R_5 ~ R_7 は、それぞれ独立して、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルキル基、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アリール基、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルコキシ基であり、同一であってもよく、それぞれ異なってもよく、 R_4 は、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルキレン基、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アリーレン基であり、 R_{10} および R_{11} は、(a)それぞれ独立して、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルキル基、もしくは炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アリール基であり、同一であるか、もしくはそれぞれ異なっているか、または、(b)一緒に炭素数3~12の置換型もしくは非置換型シクロアルキル基を形成しており、 R_{12} は、炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アルキル基、または炭素数1~12の置換型もしくは非置換型アリール基である。)。

30

【0132】

〔X2〕前記ラジカル重合開始剤の混合物は、前記有機過酸化物(A)と前記有機過酸化物(B)との合計含有量を100重量%としたとき、前記有機過酸化物(A)を50.0重量%以上80.0重量%以下、かつ、前記有機過酸化物(B)を20.0重量%以上50.0重量%以下、含むことを特徴とする〔X1〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂の製造方法。

40

【0133】

〔X3〕温度180 およびひずみ速度0.1/秒の条件で測定した伸長粘度において、伸長時間1秒の伸長粘度 1と伸長時間30秒の伸長粘度 30との比(30/1)が40.0以上100.0以下であることを特徴とする改質ポリプロピレン樹脂。

【0134】

〔X4〕前記改質ポリプロピレン樹脂を130 のp-キシレン中で目開き37 μ m(400メッシュ)の金網を用いて6時間抽出した後のゲル分率が、前記改質ポリプロピレン樹脂を100重量%としたとき、0.5重量%以上1.5重量%以下であることを特

50

徴とする〔X3〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

【0135】

〔X5〕前記改質ポリプロピレン樹脂の200における破断時メルトテンションが10.0cN以下であり、かつ破断時の引取速度が4.5m/分以上6.0m/分以下であることを特徴とする〔X3〕または〔X4〕に記載の改質ポリプロピレン樹脂。

【0136】

〔X6〕(a)〔X1〕または〔X2〕に記載の製造方法により得られた改質ポリプロピレン樹脂、または、〔X3〕～〔X5〕の何れか1つに記載の改質ポリプロピレン樹脂と、(b)発泡剤として炭酸ガスと、を使用して押出發泡法により押出發泡体を製造する第一の工程、および第一の工程で得られた前記押出發泡体を粒子形状にカットして押出發泡粒子を製造する第二の工程、を含むことを特徴とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子の製造方法。

10

【0137】

〔X7〕DSC測定により得られるDSC曲線において結晶ピークが1つであり、発泡倍率が2.0倍以上30.0倍未満であり、連続気泡率が0.0%以上20.0%以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子。

【0138】

〔X8〕発泡倍率が16.0倍以上23.0倍以下であることを特徴とする〔X7〕に記載のポリプロピレン系樹脂押出發泡粒子。

【実施例】

20

【0139】

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。

【0140】

実施例および比較例において使用した原料および装置は、以下のとおりである。

【0141】

<ランダムポリプロピレン樹脂>

- ・PP-1：エチレン含量2.0%のエチレンランダム共重合体(MFR7.0g/10分、融点144)
- ・PP-2：エチレン含量2.8%のエチレンランダム共重合体(MFR7.5g/10分、融点144)
- ・PP-3：エチレン含量2.3%のエチレンランダム共重合体(MFR22.0g/10分、融点144)
- ・PP-4：エチレン含量2.7%のエチレンランダム共重合体(MFR2.3g/10分、融点144)

30

<ラジカル重合開始剤>

有機過酸化物(A)

- ・t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート

有機過酸化物(B)

- ・2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン
- ・2,2-ジ(t-アミルパーオキシ)ブタン
- ・p-メンタン-ハイドロパーオキシド。

40

【0142】

改質ポリプロピレン樹脂の製造で使用したラジカル重合開始剤である有機過酸化物(A)および有機過酸化物(B)に関する各態様について、表1にまとめて記載した。表1の「一般式」には、有機過酸化物(A)または有機過酸化物(B)が有する一般式を示しており、表1の「炭素数(個)」には、かかる一般式の各Rにおける官能基の炭素数を示している。

【0143】

50

【表 1】

(表1)

種類		10時間 半減期温 度(°C)	一般式	炭素数(個)			
有機過酸化物(A)	t-ブチルパーオキシ イソプロピルモノカーボ ネート	98.7	一般式(1)	R ₁ =4	R ₂ =3	—	—
有機過酸化物(B)	2,2-ジ(t-ブチル パーオキシ)ブタン	103.0	一般式(4)	R ₈ =4	R ₉ =4	R ₁₀ =1	R ₁₁ =2
	2,2-ジ(t-アミル パーオキシ)ブタン	97.0	一般式(4)	R ₈ =5	R ₉ =5	R ₁₀ =1	R ₁₁ =2
	p-メンタン-ハイドロ パーオキシド	128.0	一般式(5)	R ₁₂ =10	R ₁₃ =0	—	—

10

(改質ポリプロピレン樹脂の製造)

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 8 として、改質ポリプロピレン樹脂 MP - 1 ~ MP - 13 を製造した。MP - 1 ~ MP - 13 における原料は、以下の通りである。ランダムポリプロピレン樹脂としては、表 2 のランダムポリプロピレン樹脂の「種類」の欄に記載のランダムポリプロピレン樹脂を使用した。用いたランダムポリプロピレン樹脂における、エチレン単位の含有量は、ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して、表 2 の「エチレン単位の含有量」の欄に記載の量であった。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物(A)として t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、および、有機過酸化物(B)として 2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ジ(t-アミルパーオキシ)ブタンもしくは p-メンタン-ハイドロパーオキシドを含む混合物を使用した。ラジカル重合開始剤の混合物は、有機過酸化物(A)と有機過酸化物(B)との合計含有量を 100 重量%としたとき、有機過酸化物(A)を表 2 の「有機過酸化物(A)の割合」の欄に記載の割合で含み、かつ有機過酸化物(B)を表 2 の「有機過酸化物(B)の割合」の欄に記載の割合で含むように調整した。共役ジエン化合物としては、イソブレン(イソブレンモノマー)を使用した。

20

30

【0144】

以下の方法により、実施例 1 である改質ポリプロピレン樹脂 MP - 1 を製造した。(1)ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部と、ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対してラジカル重合開始剤の混合物 1.4 重量部とを、ホッパーから 70 kg / 時で直径 45 mm の二軸押出機に供給した。(2)シリンダ温度 200、および回転数 230 rpm で、供給した原料を熔融混練した。(3)前記(2)の途中で、押出機の途中に設けた圧入部より、ランダムポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して共役ジエン化合物を 0.86 重量部供給し、供給した原料を、前記二軸押出機中で熔融混練し、熔融混練物を得た。(4)熔融混練物をダイから押し出し、押し出された熔融混練物(ストランド)を、水冷し、細断することにより改質ポリプロピレン樹脂を得た。

40

【0145】

実施例 2 ~ 5 および比較例 1 ~ 8 : 表 2 記載の組成であることを除いては、MP - 1 と同様の製法で改質ポリプロピレン樹脂 MP - 2 ~ 13 を得た。

【0146】

得られた MP - 1 ~ MP - 13 について、(a)伸長時間 1 秒の伸長粘度 1 と伸長時間 30 秒の伸長粘度 30 との比 (30 / 1)、(b)ゲル分率、(c)破断時メルトテンション(メルトテンション)、および(d)破断時の引取速度(引取速度)を、それぞれ前述の方法にて測定した。

【0147】

50

なお、比較例 6 ~ 8 である、改質ポリプロピレン樹脂 MP - 11 ~ MP - 13 は、伸長粘度を測定できるほどの弾性を有していなかったため、30 / 1 について「測定不能」と記載した。また、比較例 6 ~ 8 である、改質ポリプロピレン樹脂 MP - 11 ~ MP - 13 は、測定機器の測定上限値である 200 m / 分の速度で巻き取り続けても破断しなかった。そのため、測定上限値である 200 m / 分が改質ポリプロピレン樹脂 MP - 11 ~ MP - 13 の引取速度とは言えないため、引取速度およびメルトテンションについて「測定不能」と記載した。

【 0 1 4 8 】

実施例 1 ~ 5 である改質ポリプロピレン樹脂 MP - 1 ~ MP - 5、および比較例 1 ~ 8 である MP - 6 ~ MP - 13 について、用いたランダムポリプロピレン樹脂の物性、用いた原料の配合量、および得られた改質ポリプロピレン樹脂の物性を表 2 に示す。

【 0 1 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

改質ポリプロピレン樹脂の種類	実施例										比較例							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8					
ランダムポリプロピレン樹脂	MP-1	MP-2	MP-3	MP-4	MP-5	MP-6	MP-7	MP-8	MP-9	MP-10	MP-11	MP-12	MP-13					
配合量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
MFR	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.5	22.0	2.3	7.5	7.5	7.5	7.5					
エチレン単位の含有量	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.8	2.3	2.7	2.8	2.8	2.8	2.8					
配合量	1.40	1.25	0.90	1.40	1.40	1.40	1.14	1.10	1.00	1.10	1.10	0.70	0.70					
有機過酸化物 (A) の割合	66.7	66.7	80.0	66.7	80.0	100.0	66.7	66.7	66.7	100.0	0.0	0.0	0.0					
有機過酸化物 (B) の割合	33.3	33.3	20.0	33.3	20.0	0.0	33.3	33.3	33.3	0.0	100.0	100.0	100.0					
共役ジエン化合物	0.86	0.81	0.58	0.73	0.78	0.60	0.60	0.83	0.50	0.55	0.90	0.60	1.15					
改質ポリプロピレン樹脂の物性	伸長時間1秒の伸長粘度 η_{1t}	40.6	55.3	65.0	52.4	94.6	29.0	1.6	39.0	39.5	測定不能	測定不能	測定不能					
	伸長時間30秒の伸長粘度 η_{30t} との比 (η_{30t}/η_{1t})	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
ゲル分率	%	0.9	0.9	0.6	0.9	2.6	4.9	0.7	0.3	13.9	0.0	0.8	0.0					
マルチアングション	cN	9.6	10.6	10.2	8.6	10.3	6.5	7.7	9.4	8.8	測定不能	測定不能	測定不能					
引取速度	m/分	5.5	4.6	4.6	5.4	4.0	5.7	8.5	9.2	4.0	測定不能	測定不能	測定不能					

(表 2)

10

20

30

40

(ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造)
 (実施例 1)

以下の方法により、実施例 1 のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子を製造した。(1)
 (a) 表 3 に示す改質ポリプロピレン樹脂 100 重量部、および、(b) 改質ポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して気泡核形成剤として林化成製タルカン PK-S を 0.02 重量部、をタンブラーにてブレンドし、ブレンド物を作製した後、直径 15 mm の二軸押出機にブレンド物を供給した。(2) 200 に設定した二軸押出機中にて、ブレンド物を溶融させた後、発泡剤としての炭酸ガスを改質ポリプロピレン樹脂 100 重量部に対して 5 重量部、溶融したブレンド物に圧入混合し、樹脂溶融物を作製した。(3) 146

50

に設定したスタティックミキサー中で樹脂溶融物を冷却した。(4)その後、直径0.7 mmの細孔1穴を備えるダイより、大気圧下(低圧領域下)に吐出量1 kg/時間で樹脂溶融物を押出すことにより発泡させ、押出发泡体を得た。得られた押出发泡体を粒子形状にカットして、発泡倍率18.3倍、連続気泡率13.3%のポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子を得た。結果を表3に示す。ここで、発泡倍率は上述した方法によって、測定した。

【0150】

ここで連続気泡率は以下に記す方法で測定した。空気比較式比重計[東京サイエンス(株)製、モデル1000]を用いて、ASTM D2856-87の手順C(PROSE DURE C)に記載の方法に準拠して、得られたポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子の体積 V_c (cm^3)を測定した。次いで、 V_c を測定後のポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子の全量を、メスシリンダーに入っているエタノール中に沈めた。その後、メスシリンダー中におけるエタノールの位置の上昇量から(すなわち、水没法とも称されるこれらの方法によって)、ポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子の見かけ上の体積 V_a (cm^3)を求めた。ポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子の連続気泡率は、下記の式によって算出した：

$$\text{連続気泡率}(\%) = (V_a - V_c) \times 100 / V_a。$$

10

【0151】

(実施例2~5および比較例1~5)

改質ポリプロピレン樹脂として、表3に示す改質ポリプロピレン樹脂を用いること以外は、実施例1と同様にして、実施例2~5および比較例1~5のポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子をそれぞれ製造した。ただし、実施例4については、発泡剤としての炭酸ガスの使用量を、改質ポリプロピレン樹脂100重量部に対して2.5重量部とした。

20

【0152】

実施例1~5および比較例1~5にて得られたポリプロピレン系樹脂押出发泡粒子の発泡倍率と連続気泡率を上述した方法にて測定した。結果を表3に示す。

【0153】

30

40

50

【表 3】

(表 3)	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
	MP-1	MP-2	MP-3	MP-4	MP-5	MP-6	MP-7	MP-8	MP-9	MP-10	
原料	改質ポリプロピレン樹脂の種類	-									
	配合量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	気泡核形成剤配合量	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の物性	発泡剤配合量	5.0	5.0	5.0	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	発泡倍率	18.3	20.5	20.0	7.7	19.1	18.8	18.9	22.1	17.8	
	連続気泡率	13.3	18.6	18.4	15.5	43.9	40.7	41.0	74.5	43.5	

表 3 より、以下のことがわかる。実施例 1 ~ 5 のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、それぞれ、改質ポリプロピレン樹脂として MP - 1 ~ MP - 5 を使用して製造された。改質ポリプロピレン樹脂 MP - 1 ~ MP - 5 は、本発明の一実施形態に係る改質ポリプロピレン樹脂の製造方法によって製造された改質ポリプロピレン樹脂である。そのため、改質ポリプロピレン樹脂 MP - 1 ~ MP - 5 は、伸長時間 1 秒の伸長粘度 1 と伸長時間 30 秒の伸長粘度 30 との比 (30 / 1) が本発明の一実施形態の範囲内であった。かかる改質ポリプロピレン樹脂を用いて製造された結果、実施例 1 ~ 5 のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、発泡倍率が 2 . 0 倍以上 30 . 0 倍未満であり、連続気泡率が 0 . 0 % 以上 20 . 0 % 以下であった。

10

20

30

40

50

【0154】

実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造に用いたMP-1は、ゲル分率が0.5重量%以上1.5重量%以下であり、メルトテンションが10.0cN以下であり、かつ引取速度が4.5m/分以上6.0m/分以下であった。実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は実施例および比較例の中で最も低いものであった。

【0155】

実施例2のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、メルトテンションがMP-1より高く、10cNより高い、MP-2を用いて製造された。しかし、実施例2のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子と比較して、若干増加した程度でとどまっている。

10

【0156】

実施例3のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、メルトテンションがMP-1より高く、10cNより高い、MP-3を用いて製造された。また、MP-3は、有機過酸化物質(A)の割合がMP-1の製造条件よりも高い割合の条件で製造されたものである。しかし、実施例3のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子と比較して、若干増加した程度でとどまっている。

【0157】

実施例4のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の製造に用いたMP-4は、ゲル分率が0.5重量%以上1.5重量%以下であり、メルトテンションが10.0cN以下であり、かつ引取速度が4.5m/分以上6.0m/分以下であった。実施例4のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、発泡剤(炭酸ガス)の使用量を減らしたため、発泡倍率が実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子よりも低いものであった。実施例4のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子と比較してほんのわずか増加したが、実施例2および3のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子よりは低いものである。

20

【0158】

実施例5のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の連続気泡率は、実施例1~5の中で最も高いものである。実施例5のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、MP-5を用いて製造された。MP-5のゲル分率は、実施例1のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子よりも高く、2.6重量%であった。また、MP-5は、メルトテンションが10cNより高く、かつ、引取速度が4.5未満であった。

30

【0159】

比較例1~5のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、それぞれ、改質ポリプロピレン樹脂としてMP-6~MP-10を使用して製造された。改質ポリプロピレン樹脂MP-6~MP-10は、本発明の範囲外の製造方法によって製造された改質ポリプロピレン樹脂である。そのため、改質ポリプロピレン樹脂MP-6~MP-10は、伸長時間1秒の伸長粘度1と伸長時間30秒の伸長粘度30との比(30/1)が本発明の範囲外であった。かかる改質ポリプロピレン樹脂を用いて製造された比較例1~5のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子は、実施例1~5のポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子と比較して、連続気泡率がかなり高いものであった。実施例で得られたポリプロピレン系樹脂押出発泡粒子の方が型内成形性に優れていると推測できることは明白である。

40

【産業上の利用可能性】

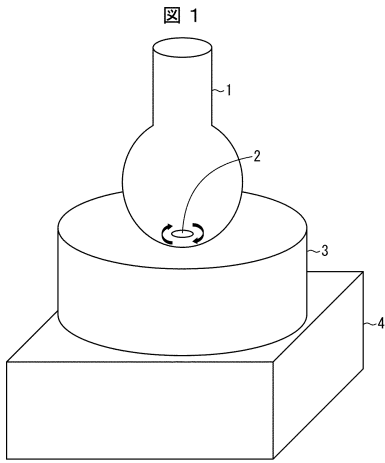
【0160】

本発明の一実施形態によれば、幅広い発泡倍率において連続気泡率の低いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を押出発泡法によって提供することができる、改質ポリプロピレン樹脂を得ることができる。そのため、本発明の一実施形態は、優れた、形状の任意性、緩衝性、軽量性、および断熱性を有するポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得るために、好適に利用できる。そのため、本発明の一実施形態は、自動車内装部材、緩衝材、包装材、および断熱材等の分野等において好適に利用できる。

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2018/016399(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08J3/00 - 3/28; 99/00

C08J9/00 - 9/42