(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5415810号
(P5415810)
(45)発行日　平成26年2月12日(2014.2.12)　(24)登録日　平成25年11月22日(2013.11.22)

(51)Int.Cl.　F I
C08J 9/12 (2006.01)　C08J 9/12 CES

請求項の数 5　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2009-98067(P2009-98067)
(22)出願日　平成21年4月14日(2009.4.14)
(65)公開番号　特開2010-248337(P2010-248337A)
(43)公開日　平成22年11月4日(2010.11.4)
審査請求日　平成24年3月30日(2012.3.30)

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100076532
弁理士　羽鳥　修
(74)代理人　100101292
弁理士　松嶋　善之
(74)代理人　100112818
弁理士　岩本　昭久
(72)発明者　高橋　敬蔵
東京都墨田区文花２－１－３　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】発泡体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
成形用樹脂を収容した圧力室内において、成形用樹脂を超臨界流体に接触させる工程と、その後に圧力室内を減圧させる工程とを備える成形用樹脂の発泡体を得る製造方法であって、
圧力室内を減圧させる工程が、第１減圧工程及び第１減圧工程より後の第２減圧工程を有し、
第２減圧工程の減圧スピードが、第１減圧工程の減圧スピードよりも遅く、
第１減圧工程の減圧スピードが５０～１０００ＭＰａ／分であり、
第１減圧工程の終了時の圧力室の内部の圧力は、臨界圧力より１２ＭＰａ～４ＭＰａ高い圧力である発泡体の製造方法。
【請求項２】
第２減圧工程の減圧スピードが０．１～１０ＭＰａ／分である請求項１に記載の発泡体の製造方法。
【請求項３】
第２減圧工程終了時の圧力室の内部の温度は、超臨界流体の臨界温度以上である請求項１又は２に記載の発泡体の製造方法。
【請求項４】
第１減圧工程が前記超臨界流体の臨界点以上の温度の領域で減圧され、第２減圧工程が前記超臨界流体の臨界圧力より低い圧力まで減圧される請求項１～３の何れか１項に記載

の発泡体の製造方法。
【請求項５】
第２減圧工程において、超臨界流体の臨界圧力より３～１２ＭＰａ高い圧力から臨界圧力より低い圧力まで減圧させる請求項１～４の何れか１項に記載の発泡体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、超臨界流体を用いた発泡体の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
二酸化炭素や窒素等の物質を臨界点以上の温度及び圧力にすると超臨界流体となる。超臨界流体は、液体と気体の性質を併せ持つ流体であり、液体のように物を溶かす性質と気体のような高い拡散性を併せ持つことが知られている。超臨界流体の具体的な応用例としては、コーヒー豆からのカフェイン抽出、半導体製造工程での洗浄、クリーニング溶媒、樹脂発泡等が挙げられる。
超臨界流体を樹脂中に拡散浸透させた後、常圧まで減圧させると樹脂中の超臨界流体が気化膨張することにより発泡体が得られることが知られている。この方法により得られた発泡体は、従来の化学発泡及び物理発泡により得られた発泡体に比べて気泡サイズを小さくすることが可能となり、発泡体形成時の強度低下の少ないことが期待される。また、超臨界流体として二酸化炭素や窒素用いることによって、環境と人体により安全な成形品が可能となる。
【０００３】
超臨界流体を用いた発泡体の製造方法として、例えば、特許文献１には、圧力室内に熱可塑性ポリマーを収容し、圧力室内を所定圧力、所定温度及び所定時間の条件下で超臨界流体により飽和させた後に、急速に圧力室内の圧力を減少させることにより、熱可塑性ポリマーの発泡体を製造する方法が記載されている。また、特許文献２には、圧力室内の熱可塑性ポリマーに超臨界流体を含浸させ、所定温度の条件下、所定の減圧スピードで急速に圧力室内を減圧させることにより、熱可塑性ポリマーの発泡体を製造する方法が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特許第３５４４５５６号公報
【特許文献２】特開２０００－２２６４６５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１及び特許文献２に記載の方法では、圧力室内の圧力を急速に減少させるため、超臨界流体が気体に変わる時に断熱膨張し圧力室内の温度が低下する。このような圧力室内の温度の低下は、超臨界流体として二酸化炭素を用いて１００℃未満の低い温度で処理した場合に、又は圧力室の容量が大きく超臨界流体の使用量が多くなった場合に、特に顕著に現れる。圧力室内の温度が急激に低下すれば、常圧まで減圧させた時に圧力室の内部表面にドライアイスが付着した状態となり、発泡体を圧力室から素早く取り出せなくなることがある。また、このような状態では、発泡体の表面、または発泡体の内部にドライアイスが付着し、発泡体の表面に凹凸ができたり、大きな気泡が生成される場合がある。そして、得られた発泡体は気泡サイズが不均一となり好ましくない。
【０００６】
ドライアイスの発生を抑えるために、処理温度を高くすることが考えられるが、この場合、減圧後のドライアイス発生を抑えることは可能かもしれないが、得られた発泡体の気泡サイズが大きくなったり、減圧時の樹脂粘度が低くなり未発泡部分が発生する不完全な

発泡体となり好ましくない。

【０００７】

圧力室内の温度低下を小さくし、ドライアイスの発生を抑えるために、減圧スピードを低速にすることが考えられるが、この場合、特許文献２の比較例に見られるように、発泡体の気泡サイズが大きくなるので好ましくない。また、気泡サイズが大きくなると薄肉の発泡体は得られなくなる。

【０００８】

従って、本発明の課題は、気泡サイズが細かく均一な発泡体の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、成形用樹脂を収容する圧力室内において、成形用樹脂を超臨界流体に接触させる工程と、その後に圧力室内を減圧させる工程とを備える成形用樹脂の発泡体を得る製造方法であって、圧力室内を減圧させる工程が、第１減圧工程及び第１減圧工程より後の第２減圧工程を有し、第２減圧工程の減圧スピードが、第１減圧工程の減圧スピードよりも遅い発泡体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の製造方法によれば、気泡サイズが細かく均一な発泡体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は、本発明の製造方法を実施する好適な装置を示す概略図である。

【図２】図２（ａ）は、本発明の製造方法で得られる発泡体を備える歯間ブラシの要部拡大斜視図であり、図２（ｂ）は、本発明の製造方法で得られる発泡体を備える舌ブラシの要部拡大斜視図である。

【図３】図３は、図１に示す圧力室の内部にセットする金属製容器の概略図である。

【図４】図４（ａ）は、実施例１で得られた発泡体の走査型電子顕微鏡像であり、図４（ｂ）は、実施例２で得られた発泡体の走査型電子顕微鏡像であり、図４（ｃ）は、実施例３で得られた発泡体の走査型電子顕微鏡像である。

【図５】図５（ａ）は、比較例１で得られた発泡体の走査型電子顕微鏡像であり、図５（ｂ）は、比較例２で得られた発泡体の走査型電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の製造方法は、成形用樹脂を圧力室内に収容した後に、成形用樹脂を超臨界流体に接触させる工程と、その後に圧力室内を減圧させる工程とを備える。成形用樹脂を超臨界流体に接触させるまでの工程は以下のとおりである。固形の成形用樹脂を圧力室内にセットした後に、超臨界流体用原料をコンプレッサーやプランジャーポンプ等の加圧器を用いて圧力室内に供給し、圧力室内の超臨界流体用原料の圧力を臨界圧力以上にするとともに、圧力室内の温度が臨界温度以上となるように電気ヒーターやオイルヒーター等により加熱し、超臨界流体用原料を超臨界流体の状態とする。そして、成形用樹脂を超臨界流体に接触させる。その後の圧力室内を減圧させる工程は、圧力室内の圧力を減圧バルブの操作により減圧させる第１減圧工程と、それより後の第２減圧工程とをへて、最終的には常圧まで減圧させることにより成形用樹脂を発泡させる。

以下、本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。発泡体の製造に用いられる装置は、減圧バルブを備えた圧力室と、圧力室に超臨界流体用原料又はこの超臨界流体用原料の超臨界流体を供給する超臨界流体供給部とを備えている。このような装置を用いた発泡体の製造方法について説明する。

【００１３】

成形用樹脂としては、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリプ

ロピレン等のオレフィン樹脂、ポリメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ポリメタクリル酸等のポリアクリル酸又はポリメタクリル酸系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ナイロン、ポリオレフィンエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ナイロンエラストマー、ポリエステルエラストマー等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。また、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性シリコーン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂も用いることができる。

【００１４】

成形用樹脂は、ペレット、シート、又はその他の所定形状に加工された固形状のものを用いる。加工された成形用樹脂は、圧力室内に、直接にセットされる。または、加工された成形用樹脂は、予め金型等の金属製容器に収容され、その金属製容器を、圧力室内にセットする。

【００１５】

ペレット、シート、又はその他の所定形状に加工した成形用樹脂を圧力室内に、直接にセットする。または、加工された成形用樹脂を、予め金属製容器に収容し、その金属製容器を、圧力室内にセットする。

【００１６】

圧力室は、好ましくは０．５リットル～１００リットルの内容積のものであり、更に好ましくは１リットル～３０リットルの内容積のものを用いる。

【００１７】

成形用樹脂を直接セット、又は成形用樹脂を収容した金属製容器をセットした圧力室を、圧力室の外周に設けられたヒーター等によって加熱しながら、圧力室の内部に、超臨界流体用原料又はその超臨界流体を流体供給部から供給する。以下、供給する超臨界流体原料について詳述する。

【００１８】

超臨界流体用原料としては、例えば窒素、酸素、二酸化炭素、アンモニア、空気、ネオン、アルゴン、エタン、プロパン、ブタン、エチレンなどの常温（２０℃）常圧で気体の原料、エタノールや水等の常温で液体の原料が挙げられる。これらの中で、成形用樹脂への溶解性に優れ、臨界温度Ｔｃ（Ｔｃ＝３１．１℃）及び臨界圧力Ｐｃ（Ｐｃ＝７．４３ＭＰａ）が常温常圧に近く、加圧工程が簡単であり、超臨界流体を得ることが容易であるため、二酸化炭素を用いることが好ましい。また樹脂の分解が無く、不燃性であり、樹脂中に残存した場合でも人体に対して安全であるという観点からも二酸化炭素が好ましい。

【００１９】

二酸化炭素や窒素のように常温（２０℃）常圧で気体の超臨界流体用原料はボンベに収容されており、ボンベの供給バルブを開いて、加圧器に供給される。二酸化炭素のように臨界温度が常温付近の超臨界流体用原料の場合、冷却器に通して液化した二酸化炭素を加圧器に供給することが好ましい。この場合の加圧器としては、プランジャーポンプが好ましい。窒素のように臨界温度が低い超臨界流体用原料の場合、冷却器を通さずに加圧器に供給することが好ましい。この場合の加圧器としてはコンプレッサーが好ましい。水やエタノールのように常温（２０℃）常圧で液体の超臨界流体用原料はタンクに収容されており、タンクの供給バルブを開いて、加圧器に供給される。この場合の加圧器としては、プランジャーポンプが好ましい。加圧器で加圧されながら超臨界流体用原料は、圧力室に供給される。

【００２０】

超臨界流体用原料を冷却器によって冷却する場合の設定温度としては、超臨界流体用原料が液化する臨界温度以下にすることが好ましい。加熱器を用いる場合の設定温度としては、成形用樹脂に超臨界流体を拡散浸透する際の圧力室内と同じ温度にすることが好ましい。

【００２１】

成形用樹脂及び超臨界流体用原料が供給された圧力室の内部を、ヒーター等によって加熱しながら、加圧器によって超臨界流体用原料を圧力室内に供給し続けることによって圧

力室内の圧力を上げ、圧力室の内部を超臨界流体の臨界温度Ｔｃ以上とし、さらに超臨界流体の臨界圧力Ｐｃ以上とする。

【００２２】

圧力室の内部温度としては、超臨界流体の臨界温度Ｔｃ以上であって、さらに、上記成形用樹脂の中で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、等の結晶性樹脂を使用する場合には、その樹脂の融点付近の温度が好ましく、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ポリメタクリル酸等の非結晶性樹脂を使用する場合には、その樹脂のガラス転移温度以上の温度が好ましい。また、ＥＶＡのように結晶性樹脂の部分（ポリエチレンの部分）と非結晶性樹脂の部分（ポリ酢酸ビニルの部分）とを持つ共重合体を使用する場合には、非結晶性樹脂のガラス転移温度から結晶性樹脂の融点付近までの温度範囲が好ましい。このように内部温度を設定することにより、未発泡の樹脂部分が発生し難く、発泡体が硬くなり難い。

【００２３】

圧力室の内部圧力（超臨界流体に接触する際の圧力）としては、超臨界流体の臨界圧力Ｐｃ以上であって、さらに、気泡サイズの適正化の観点から、臨界圧力より８ＭＰａ以上が好ましく、臨界圧力より１３ＭＰａ以上がさらに好ましい。内部圧力の上限は、製造設備の容易さの観点から、５０ＭＰａ以下であることが好ましい。

【００２４】

圧力室内の圧力が臨界圧力Ｐｃを超えて十分に上昇したら、超臨界流体供給部の供給バルブを閉めて、加圧器からの超臨界流体用原料又はその超臨界流体の供給を停止し、圧力室内を一定の圧力と温度に保つことにより、成形用樹脂を超臨界流体に接触させて、超臨界流体が成形用樹脂に拡散浸透（含浸）していく。

【００２５】

成形用樹脂を超臨界流体に接触させる時間としては、発泡に必要な量の超臨界流体が成形用樹脂に溶解し十分に含浸する時間であれば良く、０．５時間（ｈｒ）～３時間（ｈｒ）であることが好ましい。超臨界流体用原料として二酸化炭素を用いた場合には、液体に近い密度を持ち、また気体のように大きな拡散度及び低い粘度を示す。このような性質によって、圧力室内においては、超臨界流体が成形用樹脂に拡散浸透し、成形用樹脂内部に均一に分散する。

【００２６】

超臨界流体を十分に樹脂に拡散浸透させた後、圧力室に設けられた減圧バルブを開いて減圧する。本発明の発泡体を得る製造方法は、第１減圧工程と、この第１減圧工程の後に減圧する第２減圧工程とを有しており、第２減圧工程の減圧スピードは、第１減圧工程の減圧スピードよりも遅くする。

【００２７】

先ず、第１減圧工程について詳述する。

第１減圧工程の減圧スピードは、５０～１０００ＭＰａ／分であることが好ましく、１００～７００ＭＰａ／分であることがさらに好ましい。減圧スピードが５０ＭＰａ／分より速ければ、発泡体の気泡サイズが小さく、セル密度が大きくなるので好ましく、減圧スピードが１０００ＭＰａ／分より遅ければ、他の吸引装置が必要とならず、圧力室の減圧バルブを開放するだけで対応できるので、設備費が低く抑えられるので好ましい。

【００２８】

第１減圧工程は、超臨界流体の臨界点以上の圧力及び温度の領域にあることが好ましい。即ち、第１減圧工程は、セル密度を大きくする観点から、第１減圧工程の終了時も、圧力室内の圧力が超臨界流体の臨界圧力Ｐｃ以上であって、圧力室内の温度が超臨界流体の臨界温度Ｔｃ以上であることが好ましい。

【００２９】

第１減圧工程の終了時の圧力室の内部の圧力は、発泡体内部に大きな気泡のかたまりの発生を抑制し、セル密度を高くする観点から、臨界圧力Ｐｃより１２ＭＰａ～３ＭＰａ高い圧力であることが好ましく、臨界圧力Ｐｃより１１ＭＰａ～４ＭＰａ高い圧力であるこ

とがさらに好ましい。また、発泡体のセル密度を高くする観点から第１減圧工程は、圧力室内部の圧力を当初の圧力から５～１５ＭＰａ減圧することが好ましい。

【００３０】

第１減圧工程による圧力室の減圧後、第２減圧工程により圧力室内部の圧力をさらに減圧する。第１減圧工程の終了時から、第２減圧工程の開始時までの時間（減圧工程の中断時間）は、大きな気泡たまりを抑制する観点から中断時間がないか、又は中断時間が０秒（ｓｅｃ）より長く２秒（ｓｅｃ）以下であることが好ましい。

【００３１】

次に、第２減圧工程について詳述する。

第２減圧工程の減圧スピードは、０．１～１０ＭＰａ／分であることが好ましく、３～７ＭＰａ／分であることがさらに好ましい。減圧スピードが０．１ＭＰａ／分より速ければ、生産性が低下することがなく、１０ＭＰａ／分より遅ければ、圧力室の内部表面にドライアイスが発生し難いので好ましい。

【００３２】

第２減圧工程は、臨界圧力Ｐｃより１２ＭＰａ～３ＭＰａ高い圧力から臨界圧力Ｐｃより低い圧力まで減圧することが好ましい。即ち、第２減圧工程の終了時の圧力室内の圧力は、超臨界流体の臨界圧力Ｐｃより低いことが好ましい。気泡成長は臨界圧力Ｐｃより低い圧力において行われるため、気泡成長における減圧速度を遅くすることによって気泡サイズが小さくなりすぎることを防止し、適度な大きさの柔らかな発泡体となる観点から、第２減圧工程の終了時に、圧力室内の圧力が、臨界圧力Ｐｃより低いことが好ましい。

【００３３】

第２減圧工程終了時の圧力室の内部の温度は、超臨界流体の臨界温度Ｔｃ以上であることが好ましく、さらに、気泡成長を促進するという観点から、超臨界流体を成形用樹脂に含浸させる温度より３０℃以内の範囲で低いことが好ましい。

【００３４】

第２減圧工程による減圧後に、圧力室内の圧力を常圧とした後、圧力室から発泡体を取り出す。また、金属製容器を用いた場合には、圧力室から金属製容器を取り出し、さらに金属製容器内から発泡体を取り出す。本発明によれば、圧力室の内部表面にドライアイスが発生し難く、発泡体を金属製容器から取り出し易い。また、本発明によれば、金属製容器を用いた場合、圧力室の内部表面にドライアイスが発生し難く、金属製容器の外表面及び内表面（発泡体の表面）及び発泡体の内部にも、ドライアイスが発生し難いため、金属製容器から発泡体を取り出し易いだけでなく、発泡体の表面にドライアイスによる凹凸が形成されることを防止し、気泡サイズが細かく均一な超臨界発泡体を得ることができる。

【００３５】

次に、本発明を、超臨界流体用原料として最も好ましい二酸化炭素を用いた場合の好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図１は、発泡体の製造に用いられている装置の一例の概略図を示す。装置は、減圧バルブを備えた圧力室１と、圧力室１に超臨界流体用原料である二酸化炭素を供給する、又はこの二酸化炭素の超臨界流体である超臨界二酸化炭素を供給する超臨界流体供給部２とを備えている。以下、図１に示す装置を用いた発泡体の製造方法について具体的に説明する。

【００３６】

成形用樹脂としては、上述した樹脂を用いることができる。ペレット、シート、又はその他の所定形状に加工した成形用樹脂を図１に示す圧力室１内に、直接セットする。または、加工された成形用樹脂を、予め図３に示す金属製容器３に収容し、その金属製容器３を、圧力室１内にセットする。

【００３７】

成形用樹脂を収容する金属製容器３は、図３に示すように、矩形状の２枚の金属板３１，３２からなり、金属板３２における金属板３１との対向面には、成形用樹脂を収容する凹部３３が形成されている。また、金属板３２には、凹部３３に接続されたガス抜き溝３

４が形成されている。凹部３３の形状は、図２（ａ）に示すような歯間ブラシのブラシ部４若しくは図２（ｂ）に示すような舌ブラシのブラシ部５等の製品の形状に応じて形成される。凹部３３に成形用樹脂を収容した後、金属板３１及び金属板３２の四隅をボルトとナットによりボルト締めすることにより一体化する。この金属製容器３を、圧力室１の内部にセットする。

【００３８】

成形用樹脂を直接セット、又は成形用樹脂を収容した金属製容器３をセットした圧力室１を、図１に示すように、圧力室１の外周に設けられたヒーター１１によって加熱しながら、圧力室１の内部に、二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素を流体供給部２から供給する。

【００３９】

超臨界流体用原料である二酸化炭素は、図１に示すように、ボンベ２１に収容されており、ボンベ２１の供給バルブを開いて、冷却器２２に供給される。冷却器２２により冷却され液化した二酸化炭素を、図１に示すように、プランジャーポンプ２３を用いて圧力室１内に供給する。液化された二酸化炭素は、圧力室１内に供給される前に、図１に示す加熱器２４により加熱されながら圧力室１内に供給される。

【００４０】

超臨界流体用原料として二酸化炭素を用いた場合の冷却器２２の冷却温度としては、－１０℃～３０℃であることが好ましく、－５℃～５℃であることが更に好ましい。

【００４１】

二酸化炭素を冷却器２２によって冷却する場合は、プランジャーポンプ２３と圧力室１との間に加熱器２４を設けることが好ましい。超臨界流体用原料として二酸化炭素を用いた場合の加熱器２４の加熱温度としては、臨界温度以上であることが好ましく、成形用樹脂が結晶性の場合には、融点近傍がさらに好ましく（例えば融点±２０℃、好ましくは±１０℃）、非晶性の場合には、ガラス転移温度以上であることがさらに好ましい。

【００４２】

成形用樹脂及び二酸化炭素、又は成形用樹脂及び超臨界二酸化炭素が供給された圧力室１の内部を、ヒータ１１によって加熱しながら、プランジャーポンプ２３によって、二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素を圧力室１内に供給し続け、圧力室１内の圧力を上げ、圧力室１の内部を超臨界二酸化炭素の臨界温度Ｔｃ以上とし、さらに超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃ以上とする。

【００４３】

圧力室１の内部温度としては、超臨界二酸化炭素の臨界温度Ｔｃ以上であって、さらに、上記成形用樹脂の中で、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、等の結晶性樹脂を使用する場合には、その樹脂の融点近傍の温度が好ましく、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ポリメタクリル酸等の非結晶性樹脂を使用する場合には、その樹脂のガラス転移温度以上の温度が好ましい。また、ＥＶＡのように結晶性樹脂の部分（ポリエチレンの部分）と非結晶性樹脂の部分（ポリ酢酸ビニルの部分）とを持つ共重合体を使用する場合には、非結晶性樹脂のガラス転移温度から結晶性樹脂の融点付近までの温度範囲が好ましい。このように圧力室１の内部温度を設定することにより、未発泡の樹脂部分が発生し難く、発泡体が硬くなり難い。

【００４４】

圧力室１の内部圧力としては、超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃ以上であって、さらに、気泡サイズの適正化の観点から、１２ＭＰａより高圧が好ましく、１９ＭＰａより高圧がさらに好ましく、２０ＭＰａ以上が特に好ましい。内部圧力の上限は、設備製造の容易さの観点から、５０ＭＰａ以下であることが好ましい。

【００４５】

圧力室１内の圧力が臨界圧力Ｐｃを超えて十分に上昇したら、流体供給部２の供給バルブを閉めて、プランジャーポンプ２３からの二酸化炭素又は超臨界二酸化炭素の供給を停止し、圧力室１内を一定の圧力と温度に保つことにより、成形用樹脂を超臨界二酸化炭素に接触させて、超臨界流体が成形用樹脂に拡散浸透（含浸）していく。

【００４６】
超臨界二酸化炭素を含浸させる時間としては、発泡に必要な量の超臨界二酸化炭素が成形用樹脂に溶解する時間であれば良く、０．５時間（ｈｒ）～３時間（ｈｒ）であることが好ましい。超臨界二酸化炭素は、気体のような高い拡散浸透性と低い粘度を有し、特に、液体に近い密度を持つ。このような性質によって、圧力室１内においては、超臨界二酸化炭素が成形用樹脂に拡散浸透し、成形用樹脂内部に均一に分散する。
【００４７】
超臨界二酸化炭素を十分に樹脂に拡散浸透させた後、圧力室１に設けられた減圧バルブ１２を開いて減圧する。本発明の発泡体を得る製造方法は、第１減圧工程と、該第１減圧工程の後に減圧する第２減圧工程とを有しており、前記第２減圧工程の減圧スピードが、前記第１減圧工程の減圧スピードよりも遅いことを特徴とする。
【００４８】
先ず、第１減圧工程について詳述する。
第１減圧工程の減圧スピードは、５０～１０００ＭＰａ／分であることが好ましく、１００～８００ＭＰａ／分であることがさらに好ましい。減圧スピードが５０ＭＰａ／分より速ければ、発泡体の気泡サイズが小さく、セル密度が大きくなるので好ましく、減圧スピードが１０００ＭＰａ／分より遅ければ、他の吸引装置が必要とならず、圧力室１の減圧バルブ１２を開放するだけで対応できるので、設備費が低く抑えられるので好ましい。
【００４９】
第１減圧工程は、超臨界二酸化炭素の臨界点以上の圧力及び温度の領域にあることが好ましい。即ち、第１減圧工程は、セル密度を大きくするという観点から、第１減圧工程終了時も、圧力室１内の圧力が超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃ以上であって、圧力室１内の温度が超臨界二酸化炭素の臨界温度Ｔｃ以上であることが好ましい。
【００５０】
第１減圧工程終了時の圧力室１の内部の圧力は、超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃ以上であることが好ましく、さらに、発泡体内部に大きな気泡のかたまりが発生し難く、セル密度が高くなりやすい大きくなり難いとの観点から、１９ＭＰａ～１１ＭＰａであることが好ましく、１８ＭＰａ～１２ＭＰａであることがさらに好ましい。また、第１減圧工程による減圧は、５～１５ＭＰａであることが好ましい。
【００５１】
第１減圧工程による圧力室１の減圧後、第２減圧工程により圧力室１の内部の圧力をさらに減圧する。第１減圧工程終了時から、減圧開始までの時間は、０秒（ｓｅｃ）～２秒（ｓｅｃ）であることが好ましい。中断を２秒以内とすることにより大きな気泡たまりがなくなるので好ましい。
【００５２】
次に、第２減圧工程について詳述する。
第２減圧工程の減圧スピードは、０．１～１０ＭＰａ／分であることが好ましく、３～７ＭＰａ／分であることがさらに好ましい。減圧スピードが０．１ＭＰａ／分より速ければ、生産性が低下することがなく、１０ＭＰａ／分より遅ければ、圧力室１の内部表面にドライアイスが発生し難いので好ましい。
【００５３】
第２減圧工程は、超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃより低い圧力まで減圧することが好ましい。即ち、気泡成長は臨界圧力より低い圧力において行われる。この時の減圧速度を遅くすることにより気泡サイズが小さくなりすぎることなく柔らかな発泡体となるという観点から、第２減圧工程終了時に、圧力室１内の圧力が、臨界圧力Ｐｃより低いであることが好ましい。
【００５４】
第２減圧工程終了時の圧力室１の内部の圧力は、超臨界二酸化炭素の臨界圧力Ｐｃ（７．１３ＭＰａ）より低いことが好ましく、超臨界二酸化炭素では７ＭＰａ以下であることが好ましく、さらに、製造工程の簡素化の観点から、常圧であることが好ましい。圧力室

１内の圧力が３ＭＰａ以下であれば第２減圧工程の後に１０ＭＰａ／分より早い速度で減圧を行っても良い。

【００５５】

第２減圧工程終了時の圧力室１の内部の温度は、超臨界二酸化炭素の臨界温度Ｔｃ（３２℃）以上であることが好ましく、さらに、気泡成長を促進するという観点から、超臨界二酸化炭素を成形用樹脂に含浸させる温度より３０℃以内の範囲で低いことであることが好ましい。

【００５６】

第２減圧工程による減圧後に、圧力室１内の圧力を常圧とした後、圧力室１から発泡体を取り出す。また、金属製容器３を用いた場合には、圧力室１から金属製容器３を取り出し、ボルトとナットをゆるめて、金属板３２の凹部３３から発泡体を取り出す。本発明によれば、圧力室１の内部表面にドライアイスが発生し難く、発泡体を取り出し易い。また、本発明によれば、金属製容器３を用いた場合、圧力室１の内部表面にドライアイスが発生し難く、金属製容器３の外表面及び内表面（発泡体の表面）、発泡体の内部にも、ドライアイスが発生し難いため、金属製容器３から発泡体を取り出し易い。本発明により得られる発泡体は、気泡サイズが細かく、均一な超臨界発泡体である。

【００５７】

本発明により得られた超臨界発泡体とは、気泡サイズが細かく且つ均一な発泡セル領域と、発泡セル領域の全周面を覆うスキン層とから形成される発泡体のことをいう。発泡セルは各々のセルがセル壁で隔離された独立発泡セル及びセル壁が連通した連続発泡セルが含まれる。本発明により得られる発泡体の発泡セル領域における気泡のセル面積は、２００～３２０００μｍ^{2}であり、好ましくは３００～５０００μｍ^{2}であり、セル同士の間の間隔（セル壁の厚み）は、０．１μｍ～５μｍであることが好ましい。ここで、スキン層とは、気泡を含まない部分及びセル面積が２００μｍ^{2}より小さい気泡を含む部分のことをいい、その厚みは、０μｍ～７０μｍである。尚、セル面積、セル壁の厚み、スキン層の厚みは、以下の方法により測定する。

【００５８】

＜セル面積等の測定法＞

セル面積の測定は、走査型電子顕微鏡（リアルサーフェイス顕微鏡　商品名ＶＥ７８００；（株）キーエンス製）を用いて測定できる。得られた超臨界発泡体を、その中心を通るようにカッターで半分に切断する。走査型電子顕微鏡を用いて、超臨界発泡体の切断面の拡大写真を撮影する。そして、この拡大写真から、１０個の気泡（セル）を選択し、画像処理ソフト（商品名ウィンルーフ　バージョン５．６．２　三谷商事製）を用いて、それぞれの気泡における面積を測定する。それらの結果から各気泡の平均面積を算出し、セル面積とする。尚、セル壁の厚みは、同様に、走査型電子顕微鏡を用いて、超臨界発泡体の切断面の拡大写真を撮影し、この拡大写真から、気泡同士の間の間隔を１０箇所測定し、測定値の平均をセル壁の厚みとする。尚、気泡同士の間隔が２０μｍ以上である場合は、未発泡部分とする。スキン層の厚みも同様に走査型電子顕微鏡を用いて、超臨界発泡体の切断面の拡大写真を撮影し、この拡大写真から、スキン層の厚みを１０箇所測定し、測定値の平均をスキン層の厚みとする。

【００５９】

本発明により得られる発泡体の発泡セル領域における気泡の均一性は、セル面積、セル壁の厚み及びセル密度により判断する。気泡が均一であるとは、セル面積が２００μｍ^2～３２０００μｍ^{2}の範囲にあり、セル壁の厚みが５μｍ以下であり且つセル密度が２５００個／ｃｍ^2～２５００００個／ｃｍ^{2}の範囲にあり発泡体切断面の気泡同士の間隔が２０μｍ以上の未発泡部分が無い均一なセルで形成されていることをいう。尚、セル密度は、以下の方法により測定する。

【００６０】

＜セル密度の測定法＞

超臨界発泡体の切断面１ｃｍ^{2}当たりに気泡が何個含まれているのかを表すセル密度も

走査型電子顕微鏡を用いて測定する。

【００６１】

本発明により得られる発泡体は、気泡サイズが細かいため、発泡体形成時の強度低下が発生し難いと共に衝撃吸収性等の効果が優れており、また、気泡同士の間隔が２０μｍ以上の未発泡部分のない均一な気泡であるため、滑らかで良好な感触を発現する。そして、このような発泡体を、肉厚が０．１～３０ｍｍ、好ましくは０．５～１０ｍｍの薄肉発泡体や、表面に突部や窪みを備える成形品であっても得ることができる。

【００６２】

そのため、圧力室１に成形用樹脂を直接セットすることにより得られた発泡体は、図２（ａ）に示すような歯間ブラシのブラシ部４、図２（ｂ）に示すような舌ブラシのブラシ部５、メイクアップ化粧パフ、デンタルフロス等の薄肉製品として使用することができる。これら薄肉製品を得るために成形用樹脂をそれぞれの製品形状となる金型内にセットした後、圧力室１内に収容し、超臨界流体にて発泡処理を行うことが好ましい。尚、図２（ａ）に示すような歯間ブラシのブラシ部４は、その長さが、５ｍｍ～２０ｍｍであり、その幅が０．８ｍｍ～５ｍｍのものである。図２（ｂ）に示すような舌ブラシのブラシ部５は、その長さが、１０ｍｍ～３０ｍｍであり、その幅が５ｍｍ～２０ｍｍのものである。

【００６３】

以上、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明したが、本発明は前記実施形態に制限されない。例えば、第２減圧工程の減圧スピードが、前記第１減圧工程の減圧スピードよりも遅ければ、前述の説明に制限されない。また、第１減圧工程と第２減圧工程以外の減圧スピードからなる減圧工程を有するものであっても良い。

【００６４】

また、前記実施形態においては、圧力室１の内部に、成形用樹脂及び超臨界流体用原料（二酸化炭素）のみ、又は成形用樹脂及び超臨界流体（超臨界二酸化炭素）のみが供給されているが、それらに加え、成形用樹脂の可塑剤や改質剤等を圧力室１の内部に供給してもよい。

【００６５】

また、超臨界流体用原料として二酸化炭素を用いた場合の前記実施形態においては、金属製容器３は、図３に示すように、金属板３２に、歯間ブラシのブラシ部４若しくは舌ブラシのブラシ部５等の製品の形状に応じて形成された凹部３３を１個有しているが、複数個の凹部３３を有していてもよい。

【実施例】

【００６６】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されない。

【００６７】

〔発泡体の成形用樹脂シートの作製〕

成形用樹脂としては、東ソー株式会社製の商品名ウルトラセン７１０（エチレン酢酸ビニル共重合体：酢酸ビニル含量２６重量％）を用い、それを加熱プレスし、厚み０．６ｍｍのシートとしたものを、３０ｍｍ×３０ｍｍにカットし成形用樹脂シートを作製した。ウルトラセン７１０は、結晶性樹脂の部分と非結晶性の部分とを併せ持つ共重合体の樹脂であり、結晶性樹脂の部分の融点が７２℃であり非結晶性の部分のガラス転移温度が３１℃であった。融点及びガラス転移温度の測定には、示差走査熱量計（ＤＳＣ）（セイコーインスツルメント社製、商品名EXTＲＡ６０００）を用いた。

【００６８】

〔実施例１〕

発泡処理装置としては、図１に示す装置を用いた。圧力室１は内容積１リットルのものを用いた。成形用樹脂シートを収容する金属製容器３としては、図３に示すアルミ製容器を用いた。

金属板３２の凹部３３に成形用樹脂シートを収容した金属製容器３を、ヒーター１１の

処理温度を７０℃に設定した圧力室１の内部にセットした。次に、ボンベ２１から超臨界二酸化炭素を冷却器２２、プランジャーポンプ２３、加熱器２４を通して密閉状態の圧力室１に供給する。冷却器２２の設定温度は、０℃とし、ガス状の二酸化炭素を一旦液化させたものをプランジャーポンプ２３で送り、設定温度７０℃で加熱された加熱器２４を通して二酸化炭素を圧力室１に供給し続け、圧力室１内の圧力が２５ＭＰａになるまで圧力を上げた。圧力室内の温度７０℃、圧力２５ＭＰａになった後、超臨界流体供給部２の供給バルブを閉めて、その温度及び圧力の状態を１時間保持し、超臨界二酸化炭素を成形用樹脂に含浸溶解させた。続いて、圧力室１の減圧バルブ１２を開いて減圧スピード６００ＭＰａ／分にて減圧し、圧力室１内の圧力を２５ＭＰａから１８ＭＰａに減圧した（第１減圧工程）。次に、再度、圧力室１の減圧バルブ１２を開いて減圧スピード４ＭＰａ／分にて減圧し、圧力室１内の圧力を１８ＭＰａから常圧まで減圧（第２減圧工程）し、成形用樹脂を発泡させた。尚、第１減圧工程の終了時と第２減圧工程の開始時との間の時間は、０．５秒であった。

【００６９】

〔実施例２〕

実施例１において、第１減圧工程の減圧スピードを８００ＭＰａ／分とし、第１減圧工程により圧力室１内の圧力を２５ＭＰａから１２ＭＰａに減圧する以外は実施例１と同様にして成形用樹脂を発泡させた。

【００７０】

〔実施例３〕

実施例１において、プランジャーポンプ２３により圧力室１内の圧力を２０ＭＰａになるまで圧力を上げ、第１減圧工程の減圧スピードを５００ＭＰａ／分とし、第１減圧工程により圧力室１内の圧力を２０ＭＰａから１２ＭＰａに減圧する以外は実施例１と同様にして成形用樹脂を発泡させた。

【００７１】

〔比較例１〕

実施例１において、プランジャーポンプ２３により圧力室１内の圧力を２０ＭＰａになるまで圧力を上げ、第１減圧工程及び第２減圧工程を設けず、圧力室１の減圧バルブ１２を開いて減圧スピード１００ＭＰａ／分にて減圧し、圧力室１内の圧力を２０ＭＰａから常圧まで一気に減圧する以外は実施例１と同様にして成形用樹脂を発泡させた。

【００７２】

〔比較例２〕

実施例１において、第１減圧工程及び第２減圧工程を設けず、圧力室１の減圧バルブ１２を開いて減圧スピード４ＭＰａ／分にてゆっくりと減圧し、圧力室１内の圧力を２５ＭＰａから常圧まで一気に減圧する以外は実施例１と同様にして成形用樹脂を発泡させた。

【００７３】

〔ドライアイスの発生状態の観察〕

実施例１、２及び３並びに比較例１及び２で用いた金属製容器３を圧力室１から取り出す際の圧力室１の内部表面及び金属製容器３の外表面にドライアイスが発生しているか否かを目視にて観察した。その結果を、表１に示す。

【００７４】

表１に示す結果から明らかなように、実施例１、２及び３で用いた圧力室１の内部表面及び金属製容器３の外表面にはドライアイスが発生しておらず、金属製容器３から発泡体を取り出し易かった。一方、比較例１及び２で用いた圧力室１の内部表面及び金属製容器３の外表面にはドライアイスが発生しており、金属製容器３から発泡体を取り出し難いだけでなく、比較例１及び２の発泡体の表面には金型により成形される突部や窪みとは異なる僅かな凹凸が部分的にみられた。

【００７５】

〔発泡体の気泡状態の評価〕

実施例１、２及び３並びに比較例１及び２で得られた発泡体を、二等分にカットし、そ

のカット断面について、前述した走査型電子顕微鏡（リアルサーフェイス顕微鏡　商品名ＶＥ７８００；（株）キーエンス製）リアルサーフェイス顕微鏡（商品名ＶＥ７８００；（株）キーエンス製）による拡大観察を行った。その結果を図４（実施例１，２及び３）及び図５（比較例１及び２）に示す。また、実施例１、２及び３並びに比較例１及び２で得られた発泡体のセル壁の厚み、スキン層の厚み、セル面積及びセル密度を、上述した方法により測定した。その結果を、表１に示す。

【００７６】

【表１】

	単位	実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２
セル壁の厚み	μｍ	1	2	1	6	10
スキン層の厚み	μｍ	11	10	5	32	90
平均セル面積	μm^2	710	570	2120	2120	9670
セル密度	個／cm^2	200000	210000	47000	35000	10000
均一性	－	良好	良好	良好	未発泡部分あり	未発泡部分あり
ドライアイス発生	－	無し	無し	無し	発生	発生

【００７７】

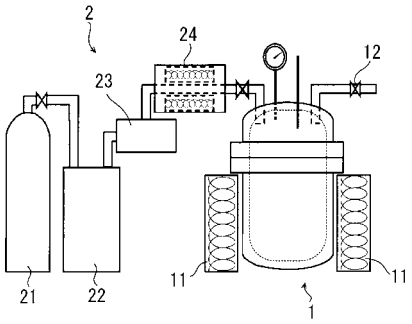
表１に示す結果から明らかなように、実施例１、２及び３で得られた発泡体は、気泡サイズが細かく、気泡が均一な超臨界発泡体であった。一方、比較例１及び２で得られた発泡体は、実施例１、２及び３で得られた発泡体に比べて、比較例１は発泡体断面において気泡同士の間に４０～７０μｍの未発泡部分が存在し、セル密度が低いとともにセル壁の厚みが厚く、気泡が不均一であった。特に、比較例２で得られた発泡体は、気泡サイズが大きく、気泡同士の間に１００～１２０μｍの大きな未発泡部分が存在するとともにスキン層が厚く、気泡が不均一であった。

【符号の説明】

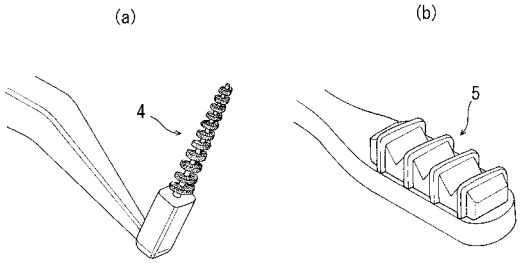
【００７８】

１　圧力室
　１１　ヒーター
　１２　減圧バルブ
２　超臨界流体供給部
　２１　ボンベ
　２２　冷却器
　２３　プランジャーポンプ
　２４　加熱器
３　金属製容器
　３１　金属板
　３２　金属板
　３３　凹部
　３４　ガス抜き溝
４　歯間ブラシのブラシ部
５　舌ブラシのブラシ部

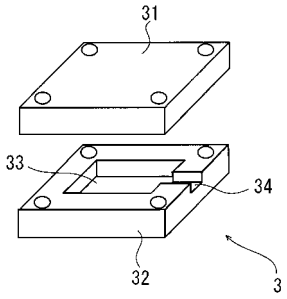
【図１】



【図２】

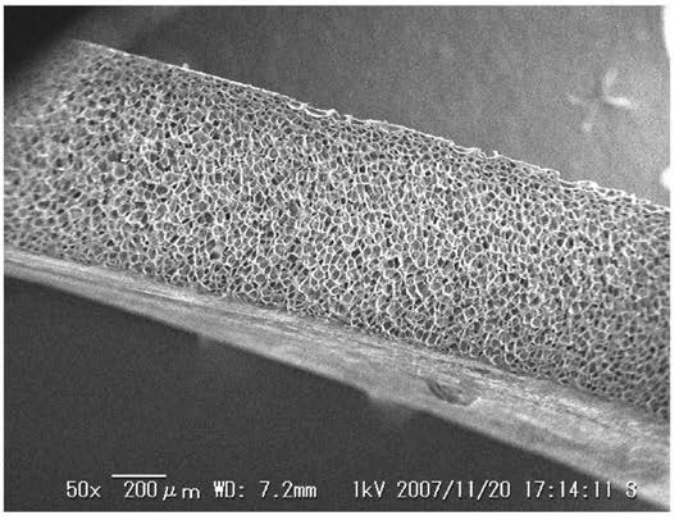


【図３】

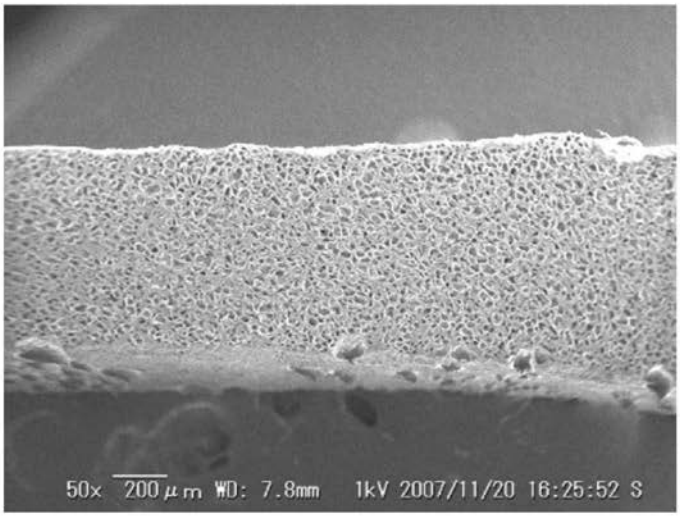


【図４】

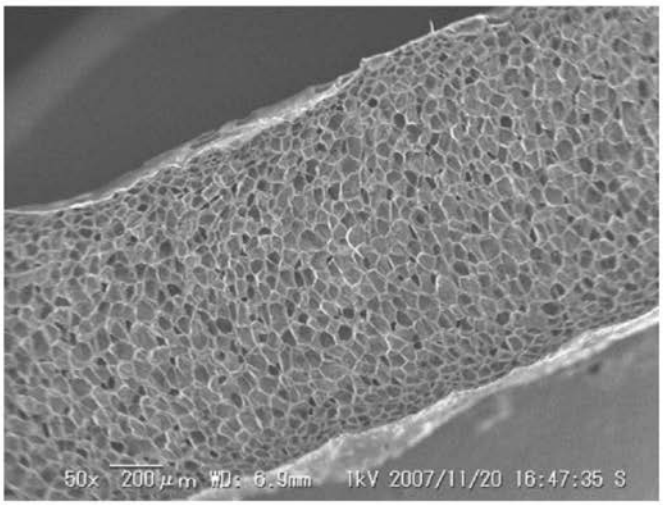
(a)


50x 200μm WD: 7.2mm 1kV 2007/11/20 17:14:11 S

(b)

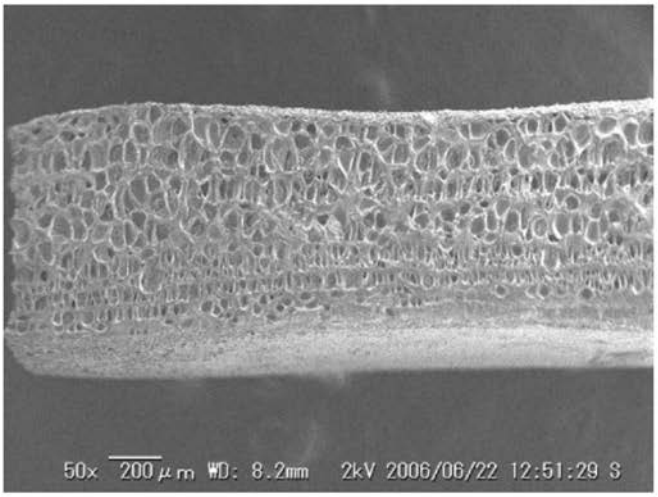

50x 200μm WD: 7.8mm 1kV 2007/11/20 16:25:52 S

(c)

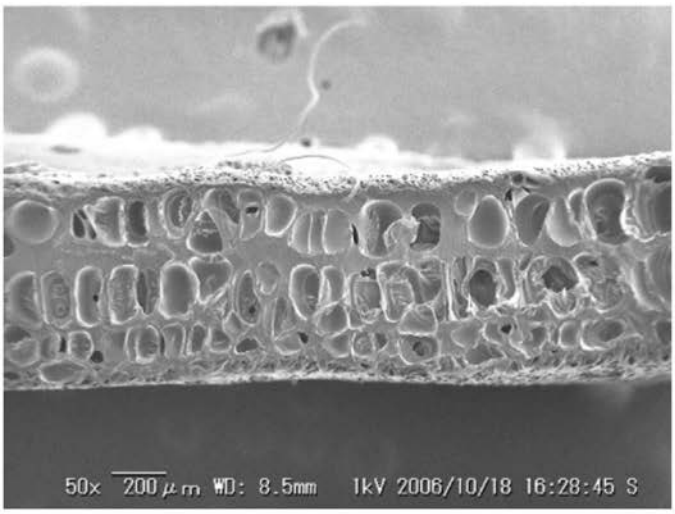

50x 200μm WD: 6.9mm 1kV 2007/11/20 16:47:35 S

【図５】

(a)


50x 200μm WD: 8.2mm 2kV 2006/06/22 12:51:29 S

(b)


50x 200μm WD: 8.5mm 1kV 2006/10/18 16:28:45 S

フロントページの続き

(72)発明者　大崎　和友
和歌山県和歌山市湊１３３４　花王株式会社研究所内

審査官　家城　雅美

(56)参考文献　特開２００７－３３２２４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０９６２２９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１７９２８９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１２７４６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ９／００－９／４２