

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136875 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055625
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 25 日(25.02.2016)
- (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 2015-037217 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山口 武馬(YAMAGUCHI, Takema); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 三浦 新太郎(MIURA, Shintaro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMA

R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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),

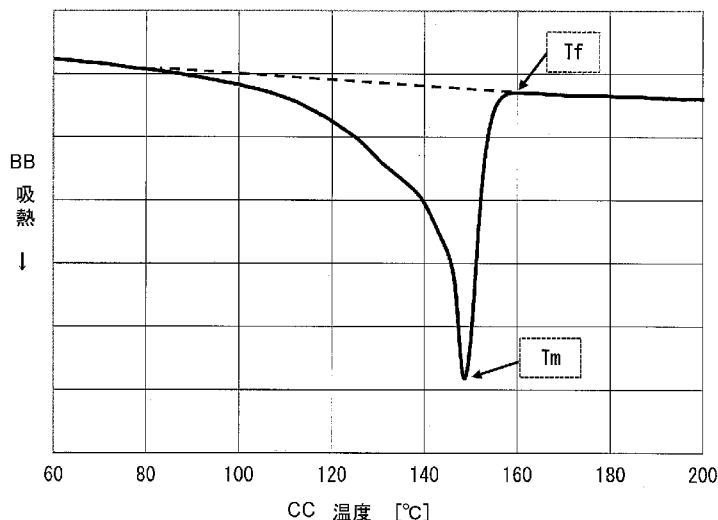
[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN FOAM PARTICLES AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂発泡粒子及びその製造方法

図 1

図 1 ポリプロピレン系樹脂のDSC曲線 AA



AA DSC curve for polypropylene resin
BB Heat flow
CC Temperature

(57) Abstract: Polyolefin resin foam particles that do not decrease in foamability during production and that do not decrease in fusibility during molding. The polyolefin resin foam particles can be used to produce a molded body that does not generate frictional sound and are formed by using water and/or an inorganic gas to foam polyolefin resin particles that include a polyolefin resin (a), a product (b) that is obtained by heating and kneading a mixture that includes a prescribed substance, and a water-absorbing substance (c).

(57) 要約: 製造時の発泡性の低下、成形時の融着性の低下が無いポリオレフィン系樹脂発泡粒子であって、摩擦音が発生しない成形体を製造し得るポリオレフィン系樹脂発泡粒子を、ポリオレフィン系樹脂 (a) と、所定の物質を含む混合物を加熱混練して得られた生成物 (b) と、吸水性物質 (c) と、を含むポリオレフィン系樹脂粒子を、水および/または無機ガスによって発泡させてなるポリオレフィン系樹脂発泡粒子、によって実現する。

WO 2016/136875 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン系樹脂発泡粒子及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、緩衝包装材、通い箱、自動車部材（例えば、ツールボックス、フロアー芯材など）に用いられるポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の製造に好適に使用しうるポリオレフィン系樹脂発泡粒子および、その製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリオレフィン系樹脂発泡成形体は、緩衝包装材、通い箱、自動車部材（例えば、ツールボックス、フロアー芯材など）などの用途に広く使われている。しかし、これらポリオレフィン系樹脂発泡成形体は、発泡成形体同士の間、又は、発泡成形体と他のプラスチック製品若しくは金属製品等との間で摩擦が生じた際に、周波数の高い耳障りな摩擦音（キュッキュッ音）が発生することがある。

[0003] 従来、ポリオレフィン系樹脂発泡成形体の摩擦音を防止する方法としては、ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサンを溶融混練して得られる樹脂組成物からなる樹脂粒子を発泡させてなるポリオレフィン系樹脂発泡粒子を成形してなるポリオレフィン系樹脂発泡成形体を得る方法（特許文献1）、ポリプロピレン系樹脂に、分子量1000以上4000以下のポリエチレンワックスを溶融混練して得られる樹脂組成物からなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得る方法（特許文献2）等が、知られている。

[0004] しかしながら、これらの方法には、摩擦音を継続的に防止する能力に改善の余地があった。また、特許文献1の方法では、基材樹脂からポリシロキサンがブリードアウトする為、発泡成形体を製造する際に発泡粒子同士の融着性に改善の余地があった。ところで、特許文献1の方法では、発泡粒子製造の際に、発泡剤として親油性の炭化水素（例えば、ブタン等）を発泡剤とし

て用いている為、樹脂粒子の発泡性が問題となることはなかった。

[0005] これに対して、特許文献1の方法において、本発明者らが発泡剤を水および／または炭酸ガスに変更することを検討したところ、発泡剤として水および／または炭酸ガスを用いると、発泡粒子の製造時に発泡性が低下することが明らかとなってきた。その後の本発明者の検討において、発泡剤として水および／または無機ガスを用いる場合、発泡性を確保する為に、樹脂粒子中へ吸水させて含水率を増大させる必要があるが、ポリシロキサンの撥水効果により樹脂粒子中への吸水が阻害され、その結果、発泡性が低下すると、推察している。かかる課題は新たな技術課題である。

[0006] なお、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびポリプロピレン系樹脂組成物に関する技術を開示した文献として、特許文献3および4も挙げることができる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2010-180295号公報（2010年8月19日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2013-67816号公報（2013年4月18日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2009-209334号公報（2009年9月17日公開）」

特許文献4：日本国公開特許公報「特開2013-241534号公報（2013年12月5日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、発泡成形体同士の間、又は、発泡成形体と他のプラスチック製品若しくは金属製品等との間で摩擦が生じた際に、周波数の高い耳障りな摩擦音（キュッキュッ音）が発生しないポリオレフィン系樹脂発泡粒子

を、発泡剤として水および／または無機ガスを用いて製造する際に、発泡性の低下を引き起こすことなく得ることである。更に、当該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内成形するときに、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子同士の融着性の低下を引き起こすことなく発泡成形体を得ることである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意研究した結果、ポリオレフィン系樹脂（a）と、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）からなる混合物を加熱混練して得られる生成物（b）（以降、「生成物（b）」と略する場合がある。）と、吸水性物質（c）と、を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなるポリオレフィン系樹脂粒子を用いることにより、ポリオレフィン系樹脂粒子が撥水性能を持つ物質を含有するにも関わらず、ポリオレフィン系樹脂粒子を水系分散媒に発泡剤（具体的には、水および／または無機ガス）と共に密閉容器内に分散させ、ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで密閉容器内を加熱、および加圧した後、密閉容器の内圧よりも低い圧力域に、ポリオレフィン系樹脂粒子および発泡剤が分散している水系分散媒を放出し、ポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させる方法にて、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子が高い発泡性を維持できることを見出した。

[0010] さらに、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形する際に、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子同士の高い融着性を維持でき、更に、得られる発泡成形体は、摩擦音（キュッキュッ音）の抑制効果を継続的に発揮できることを見出し、本発明に至った。

[0011] 本発明は、以下のとおりである。

[0012] [1] ポリオレフィン系樹脂（a）と、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機

過酸化物（４）を含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物（ｂ）と、吸水性物質（ｃ）と、を含有するポリオレフィン系樹脂粒子を、発泡剤として水および／または無機ガスによって発泡させてなることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0013] [２] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子が、さらに、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（ｄ）を含有することを特徴とする、[１]に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0014] [３] 上記ポリオレフィン系樹脂（ａ）が、ポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする、[１]または[２]に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0015] [４] 上記吸水性物質（ｃ）が、メラミン、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコールおよびホウ酸亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも１種以上であることを特徴とする、[１]～[３]の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0016] [５] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリオレフィン系樹脂（ａ）１００重量部あたり、上記ポリプロピレン系樹脂（１）および上記ポリプロピレンワックス（２）に対して上記ポリオルガノシロキサン（３）がグラフト化している上記生成物（ｂ）を、０．５重量部以上１５重量部以下含有しているものであることを特徴とする、[１]～[４]の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0017] [６] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリオレフィン系樹脂（ａ）１００重量部あたり、上記吸水性物質（ｃ）を、０．０１重量部以上１重量部以下含有しているものであることを特徴とする、[１]～[５]の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0018] [７] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリプロピレン系樹脂（１）および上記ポリプロピレンワックス（２）に対して上記ポリオルガノシロキサン（３）がグラフト化している上記生成物（ｂ）１００重量部あたり、上記非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（ｄ）を、１０重量部以上

60重量部以下含有しているものであることを特徴とする、[2]～[6]の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0019] [8] ポリオレフィン系樹脂粒子を、密閉容器内で発泡剤と共に水系分散媒に分散させ、上記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで上記密閉容器内を加熱および加圧した後、上記ポリオレフィン系樹脂粒子および上記発泡剤が分散している水系分散媒を密閉容器の内圧よりも低い圧力域に放出して、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法であって、上記ポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂(a)と、ポリプロピレン系樹脂(1)、ポリプロピレンワックス(2)、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン(3)および有機過酸化物(4)を含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物(b)と、吸水性物質(c)と、を含有するものであり、上記発泡剤が、水および／または無機ガスであることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

[0020] [9] 上記ポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂(a) 100重量部と、ポリプロピレン系樹脂(1)、ポリプロピレンワックス(2)、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン(3)および有機過酸化物(4)を含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物(b) 0.5重量部以上15重量部以下と、吸水性物質(c) 0.01重量部以上1重量部以下と、を含有するものであることを特徴とする、[8]に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、発泡剤として水および／無機ガス（例えば、二酸化炭素）を用いてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る場合において、良好な発泡性を維持しつつ、目的とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることができる。また、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を型内発泡成形して得られる

ポリオレフィン系発泡成形体は、摩擦音（キュッキュッ音）の抑制効果を継続的に維持できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂の、示差走査熱量計（DSC）を用いた、融解ピーク温度の測定結果の一例である。実施例1に用いたポリプロピレン系樹脂を、DSCを用いて40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後220℃から40℃まで10℃/分の速度で冷却し、再度40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温した時に得られるDSC曲線における、2回目の昇温時の融解ピーク温度を測定したものである。

[図2]本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子（具体的には、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子）の、DSCを用いた測定結果の一例である。実施例1で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、10℃/分の昇温速度にて40℃から220℃まで昇温する示差走査熱量測定（DSC）より得られるDSC曲線（温度vs吸熱量）である。全融解熱量（Q）、低温側融解熱量（Q_l）および高温側融解熱量（Q_h）は、次のように定義される。低温側融解熱量（Q_l）および高温側融解熱量（Q_h）の和である全融解熱量（Q = Q_l + Q_h）は、得られるDSC曲線において、温度80℃での吸熱量（点A）と、高温側融解が終了する温度での吸熱量（点B）とを結ぶ線分ABを引き、線分ABとDSC曲線とで囲まれた部分である。DSC曲線の低温側融解熱量および高温側融解熱量の2つの融解熱量領域の間の最も吸熱量が小さくなる点を点Cとし、点CからY軸に平行な直線を線分ABへ向かって上げて、当該直線と線分ABとが交わる点をDとした時、線分ADと線分CDとDSC曲線とで囲まれた部分が、低温側融解熱量（Q_l）であり、線分BDと線分CDとDSC曲線とで囲まれた部分が高温側融解熱量（Q_h）である。

発明を実施するための形態

[0023] 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い。

く、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や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て得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及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。

[0024] 〔1. ポリオレフィン系樹脂発泡粒子〕

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂（a）と、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を含有する混合物（または、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）からなる混合物）を加熱混練して得られる生成物（b）と、吸水性物質（c）と、を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなるポリオレフィン系樹脂粒子を、発泡剤として水および／または二酸化炭素によって発泡させてなることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子である。

[0025] 〔1-1. ポリオレフィン系樹脂（a）〕

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂（a）としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0026] 本発明で用いられるポリエチレン系樹脂としては、例えば、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等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0027] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンホモポリマー、 α -オレフィン-プロピレンランダム共重合体、 α -オレフィン-プロピレンブロック共重合体などが挙げられる。これらは、単独で用

いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0028] α -オレフィン-プロピレンランダム共重合体とは、プロピレンと、プロピレン以外の α -オレフィンとを含んだ、ポリプロピレン系ランダム共重合体である。 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、エチレン、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 α -オレフィンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは、単独で使用されてもよいし、併用されてもよい。これらのうちでも、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る際の発泡性や、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の表面性が優れる点からは、 α -オレフィンとしては、1-ブテンおよび／またはエチレンであることが好ましく、ポリプロピレン系ランダム共重合体としては、1-ブテンおよびエチレンの両方を含んだものであることがより好ましい。

[0029] 本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂(a)がポリプロピレン系樹脂である場合、当該ポリプロピレン系樹脂における前記 α -オレフィンの含有量は、ポリプロピレン系樹脂100重量%中、1重量%以上10重量%以下が好ましい。 α -オレフィン含有量が1重量%未満のポリプロピレン系樹脂は、融点が160℃を超える樹脂となる傾向が強く、得られる発泡粒子を型内発泡成形しても、成形圧(水蒸気加熱圧)が0.40MPa(ゲージ圧)を超えてしまい、成形が困難な場合がある。また、仮に得られる発泡粒子に対して成形圧0.40MPa(ゲージ圧)以下で型内発泡成形を実施しても、成形サイクルが長くなる傾向がある。 α -オレフィン含有量が10重量%を超えると、型内発泡成形時の水蒸気加熱圧は低下するものの、ポリプロピレン系樹脂自体の融点が低くなり、剛性も弱くなり、成形サイクルが長くなったり、得られる成形体が圧縮強度等の実用剛性を満足しなくなる傾向がある。成形体の実用剛性が満足 of いくものでない場合、成形体の発泡倍率を下げる必要が生じ、この場合、成形体の密度が大きくなって成形体の軽量化が

図りにくくなる。このようなことから、 α -オレフィン含有量は、ポリプロピレン系樹脂100重量%中、2重量%以上8重量%以下が好ましく、3重量%以上6重量%以下がより好ましい。

[0030] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、JIS K7171に準拠して測定された曲げ弾性率が、800MPa以上1700MPa以下のものであることが好ましく、1000MPa以上1600MPa以下のものであることがより好ましい。曲げ弾性率が800MPa未満では、得られた成形体を自動車用途に適用した際に機械的強度が不十分な場合がある。曲げ弾性率が1700MPaを越えると、型内成形時に成形圧力が高くなる傾向がある。

[0031] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、メルトフローレート（以降、「MFR」と略す場合がある。）が、5g/10分以上20g/10分以下のものであることが好ましく、6g/10分以上12g/10分以下のものであることがより好ましい。ポリプロピレン系樹脂のMFRが5g/10分未満では、発泡粒子を製造する際の発泡力が低く、高発泡倍率の発泡粒子を得るのが難しくなる場合がある。また、発泡成形体としたときの発泡粒子間の融着強度を確保することが難しくなる場合がある。また、ポリプロピレン系樹脂のMFRが20g/10分を越えると、発泡粒子を製造する際にセルが破泡する場合がある。

[0032] なお、本発明におけるMFRの測定は、JIS-K7210記載のMFR測定器を用い、オリフィス2.0959 $\pm$ 0.005mm ϕ 、オリフィス長さ8.000 $\pm$ 0.025mm、荷重2160g、230 $\pm$ 0.2 $^{\circ}$ Cの条件下で測定した際の値である。

[0033] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂の融点は、機械的強度、耐熱性に優れた発泡成形体を得る為に、130 $^{\circ}$ C以上160 $^{\circ}$ C以下が好ましく、135 $^{\circ}$ C以上160 $^{\circ}$ C以下がより好ましく、140 $^{\circ}$ C以上155 $^{\circ}$ C以下がさらに好ましい。ポリプロピレン系樹脂の融点が130 $^{\circ}$ C以上160 $^{\circ}$ C以下であると、型内成形時の成形圧力を好適に上昇（成形性）させ、発泡成形体の機

械的強度と耐熱性とのバランスが取り易い傾向が強い。

[0034] ここで、ポリプロピレン系樹脂の融点とは、図1に示すように、示差走査熱量計DSCを用いて、ポリプロピレン系樹脂1mg以上10mg以下を、40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後220℃から40℃まで10℃/分の速度で冷却し、再度40℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温した時に得られるDSC曲線における、2回目の昇温時の融解ピーク温度（図1のT_m）である。

[0035] なお、本発明におけるポリオレフィン系樹脂（a）としては、後述する生成物（b）がポリプロピレン分子鎖を有する為、ポリオレフィン系樹脂（a）と生成物（b）との相溶性の面から、ポリプロピレン系樹脂が特に好ましい。

[0036] [1-2. 生成物（b）]

本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を含有する混合物（または、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）からなる混合物）を加熱混練して得られる生成物（b）（以降、「生成物（b）」と略する場合がある。）を含有している。生成物（b）は、ポリオレフィン系樹脂（a）（ポリオレフィン系樹脂（a）がポリプロピレン系樹脂の場合には、相溶性が特に高い）との相溶性が高いため、生成物（b）が、ポリオレフィン系樹脂粒子（a）中に均一に分散することができ、さらに、オルガノシロキサン成分のブリードアウトが抑制される。その結果、発泡粒子製造時の発泡阻害、および、発泡成形体製造時の発泡粒子同士の融着性を向上させ、かつ、得られる発泡成形体は、擦れ音防止効果の長期間発揮が可能である。また、得られる発泡成形体は、撥水性能においても長期間性能を発揮できる。

- [0037] 本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂（１）、ポリプロピレンワックス（２）、１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）および有機過酸化物（４）を含有する混合物を加熱混練して得られる生成物（ｂ）は、例えば、特開２０１３－２４１５３４号公報に記載の方法により得ることが可能である。
- [0038] ポリプロピレン系樹脂（１）、ポリプロピレンワックス（２）、１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）および有機過酸化物（４）を含有する混合物を加熱混練することにより、（３）成分中のラジカル重合性官能基によって、（３）成分が（１）成分および（２）成分と化学結合（グラフト化）を形成し得る。それ故に、本発明の生成物（ｂ）は、（３）成分が（１）成分に化学結合している化合物、および、（３）成分が（２）成分に化学結合している化合物を含み得る。
- [0039] 生成物（ｂ）の製造に用いられるポリプロピレン系樹脂（１）は、プロピレンの単独重合体、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィン（例えば、エチレン、ブテンー１など）との共重合体（例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体など）、及びこれらの混合物からなる樹脂である。
- [0040] 生成物（ｂ）の製造に用いられるポリプロピレンワックス（２）は、プロピレンを重合、もしくは一般の高分子量ポリプロピレンを解重合して得られるものである。ポリプロピレンワックスの数平均分子量は、好ましくは約１０００～２００００である。
- [0041] 生成物（ｂ）の製造に用いられる１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）は、ポリオルガノシロキサン中のケイ素原子に１個以上のラジカル重合性官能基が結合しているものである。
- [0042] ケイ素原子結合ラジカル重合性官能基の具体例としては、アクリロキシメチル基、３-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基、３-メタ

クリロキシプロピル基、4-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-(2-プロペニル)フェニル基、3-(2-プロペニル)フェニル基、2-(4-ビニルフェニル)エチル基、2-(3-ビニルフェニル)エチル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、デセニル基などを挙げることができる。これらの中では、合成、および入手のし易さから、ビニル基が最も好ましい。

[0043] なお、本発明においては、ケイ素原子結合ラジカル重合性官能基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、デセニル基などを包含するアルケニル基に限らず、上記に例示した官能基のいずれを用いてもよい。

[0044] 生成物(b)の製造に用いられる有機過酸化物(4)は、加熱によりラジカルを発生し、(3)成分と(1)成分または(2)成分との間に化学結合(グラフト化)を形成させる為のものである。

[0045] 有機過酸化物(4)の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド；イソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどのハイドロパーオキシド；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、1,3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン、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)-ヘキサン-3などのジアルキルパーオキシド；1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、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；*t*-ブチルパーオキシピバレイト、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル；*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーカーボネートなどが挙げられる。

[0046] 生成物(b)を得る場合に用いられるポリプロピレン系樹脂(1)とポリ

プロピレンワックス（２）との配合比率（重量比）は、好ましくは８５：１５～５０：５０であり、より好ましくは８０：２０～６０：４０である。これ以外の配合比率では、本発明の効果が十分に得られなくなる場合がある。

[0047] 生成物（ｂ）を得る場合に用いられる１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）の配合量は、（１）成分と（２）成分との合計１００重量部に対して、好ましくは３０～１５０重量部、より好ましくは４０～１２０重量部である。これ以外の配合量では、本発明の効果が十分に得られなくなる場合がある。

[0048] 生成物（ｂ）を得る場合に用いられる有機過酸化物（４）の配合量は、（１）成分と（２）成分との合計１００重量部に対して、好ましくは０．０５～３．０重量部、より好ましくは０．１～１．５重量部である。

[0049] ポリプロピレン系樹脂（１）およびポリプロピレンワックス（２）にポリオルガノシロキサン（３）をグラフト化させた生成物（ｂ）のグラフト化効率は、５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましい。ここで、グラフト化効率が高い程、未反応のポリオルガノシロキサン（３）の量が減少する為、発泡粒子製造時の発泡性の低下、得られる発泡成形体の機械的強度の低下が抑制され、好ましい。

[0050] なお、生成物（ｂ）におけるグラフト化効率は、以下の方法にて測定した値である。

ポリプロピレン系樹脂（１）とポリプロピレンワックス（２）とにポリオルガノシロキサン（３）をグラフト化させた生成物（ｂ）１ｇをキシレン１００ｍＬに熱溶解した後、当該熱溶解物にヘキサン５０ｍＬ、メタノール５０ｍＬを加えて、（３）成分と化学結合を形成している又は化学結合を形成していない（１）成分及び（２）成分を沈殿させ、沈殿物を含む溶液を濾過することによって、（１）成分及び（２）成分と化学的結合をしていない（３）成分を除き、沈殿物を分離した。その後、沈殿物を乾燥させた。乾燥させた沈殿物および生成物（ｂ）のそれぞれについて、ＡＴＲを備えたＦＴ－ＩＲ（Ｐｅｒｋｉｎ Ｅｌｍｅｒ社 Ｆｒｏｎｔｉｅｒ ＦＴ－ＩＲ）を用

いてK B r 錠剤法で赤外スペクトルを測定し、(3)成分由来の吸収ピーク(1256 cm⁻¹)と(1)成分および(2)成分由来の吸収ピーク(1376 cm⁻¹)との吸光度比[(3)成分由来の吸光度/(1)成分および(2)成分由来の吸光度]を求め、下記式にてグラフト化効率を算出した。

グラフト化効率(%) = [乾燥させた沈殿物の吸光度比/生成物(b)の吸光度比] × 100 (式)。

[0051] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子におけるポリプロピレン系樹脂(1)、ポリプロピレンワックス(2)、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン(3)および有機過酸化物(4)を含有する混合物を加熱混練して得られる生成物(b)の含有量は、ポリオレフィン系樹脂(a)100重量部に対して、0.5重量部以上15重量部以下が好ましく、1.0重量部以上10部以下がより好ましい。生成物(b)の含有量が0.5重量部未満では、得られるポリオレフィン系型内発泡成形体が摩擦音(キュッキュッ音)の抑制効果を十分に発現できない傾向があり、15重量部超では、ポリオレフィン系型内発泡成形体の圧縮強度が低下する傾向がある。

[0052] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子は、さらに、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)を含有してもよい。ポリオレフィン系樹脂粒子が非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)を含有することにより、周波数の高い耳障りな摩擦音の抑制効果を、継続的に発揮することができる。

[0053] 本発明において(d)成分の配合時期については特に制限はなく、(i)(a)成分、(b)成分および(c)成分から、ポリオレフィン系樹脂粒子の原材料であるポリオレフィン系樹脂組成物を作製する時でも良いし、(ii)(b)成分の製造時の加熱混練前、または加熱混練中であっても良い。なお、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)は、(3)成分とは異なるポリオルガノシロキサンであり、(3)成分に必須の構成であるケイ素原子に結合するラジカル重合性官能基を含有しない。そのため、(d)

成分は、(1)成分、(2)成分とは化学的結合(グラフト化)することがない。

[0054] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子における非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)の含有量は、生成物(b)100重量部に対して10重量部以上60重量部以下が好ましく、20重量部以上40重量部以下がより好ましい。より具体的に、本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリプロピレン系樹脂(1)およびポリプロピレンワックス(2)に対してポリオルガノシロキサン(3)がグラフト化している生成物(b)100重量部あたり、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)を、10重量部以上60重量部以下、より好ましくは20重量部以上40重量部以下含有しているものであり得る。

[0055] なお、生成物(b)に非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン(d)を含有するものとして、例えば、リケエイドSG-100P、SG-170P[以上、理研ビタミン(株)製]等を用いることができる。

[0056] [1-3. 吸水性物質(c)]

本発明で用いられる吸水性物質(c)は、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際に、ポリオレフィン系樹脂粒子中の含浸水分量を増加させるための物質であり、発泡剤として水および／または無機ガスを用いる場合にポリオレフィン系樹脂粒子に発泡性を付与することができる。

[0057] 本発明で用いられる吸水性物質(c)としては、例えば、(i)塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、ホウ砂、ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、硫酸カリウムアルミニウム無水物、硫酸アルミニウムアンモニウム無水物等の水溶性無機物、(ii)メラミン、イソシアヌル酸、メラミン・イソシアヌル酸縮合物等の吸水性有機物、(iii)グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール等、(iv)C12~C18の脂肪アルコール類(例えば、ペンタエリスリトール、セチルアルコール、ステアリルアルコール)等の親水性重合体、(v)ポリオレフィン・ポリエーテルブロック共重合体等の親水性高分子、が挙げられる。更に、国際公開WO97/

38048号公報、特開平10-152574号公報に記載されている親水性物質も、吸水性物質(c)として使用しうる。これら親水性物質を2種以上併用してもよい。

[0058] これらの中でも、メラミン、グリセリン、ポリエチレングリコール、ホウ酸亜鉛が、少量添加でも発泡粒子の発泡倍率を高くし易く、発泡粒子の気泡の均一性や型内発泡成形性を損なうことがない点から、好ましい。

[0059] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子における親水性物質(c)の添加量は、ポリオレフィン系樹脂(a)100重量部に対して、0.01重量部以上1重量部以下が好ましく、0.05重量部以上0.7重量部以下がより好ましく、0.1重量部以上0.6重量部以下がさらに好ましい。

[0060] 本発明者らの検討において、撥水性を付与する物質(例えば、オルガノシロキサン)を含有するポリオレフィン系樹脂粒子から、発泡剤として水および/または炭酸ガスを用いて発泡粒子を製造する場合、ポリオレフィン系樹脂粒子中に吸水させる為に、ポリオレフィン系樹脂粒子中に含まれる親水性物質の量を増加させることが必要なことが明らかとなってきた。しかしながら、本発明のように、撥水性を付与する物質として生成物(b)を用いる場合、予想に反して、ポリオレフィン系樹脂粒子中に含まれる親水性物質の量を増加させることなく、発泡粒子製造時の発泡性を維持することができる。

[0061] [1-4. その他の成分]

ポリオレフィン系樹脂粒子(換言すれば、(a)成分、(b)成分および(c)成分を含有する、ポリオレフィン系樹脂粒子の原材料であるポリオレフィン系樹脂組成物)には、発泡する際に発泡核となりうる発泡核剤が添加されていることが好ましい。

[0062] 本発明で用いられる発泡核剤としては、例えば、シリカ(二酸化ケイ素)、ケイ酸塩、アルミナ、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、長石アパタイト、硫酸バリウム等が挙げられる。ケイ酸塩としては、例えば、タルク、ケイ酸マグネシウム、カオリン、ハロイサイト、

デッカイト、ケイ酸アルミニウム、ゼオライトなどが挙げられる。なお、これら発泡核剤は、単独で使用されても良いし、複数が併用されても良い。

[0063] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子における発泡核剤の含有量は、気泡径の均一性の観点から、ポリオレフィン系樹脂（a）100重量部に対して、0.005重量部以上2重量部以下が好ましく、0.01重量部以上1重量部以下がより好ましく、0.03重量部以上0.5重量部以下が最も好ましい。

[0064] 本発明において、本発明の効果を阻害しない範囲で、着色剤を用いることができる。より具体的に、本発明のポリオレフィン系樹脂粒子は、着色剤を含有していてもよい。本発明で用いられる着色剤としては、例えば、カーボンブラック、群青、シアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料カドミウム黄、酸化クロム、酸化鉄、ペリレン系顔料、アンスラキノ系顔料等を挙げることができる。

[0065] 本発明のポリオレフィン系樹脂粒子における着色剤の含有量としては、ポリオレフィン系樹脂（a）100重量部に対して、0.001重量部以上10重量部以下が好ましく、0.01重量部以上8重量部以下がより好ましい。特にカーボンブラックにより黒色化を図る場合は、ポリオレフィン系樹脂（a）100重量部に対して、1重量部以上10重量部以下の着色剤が好ましい。

[0066] ポリオレフィン系樹脂粒子（換言すれば、（a）成分、（b）成分および（c）成分を含有する、ポリオレフィン系樹脂粒子の原材料であるポリオレフィン系樹脂組成物）には、親水性化合物、発泡核剤、着色剤の他に、帯電防止剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、導電剤等の添加剤を含有させてもよい。このような添加剤は、ポリオレフィン系樹脂組成物へ直接添加してもよく、又、予めその他の樹脂に該添加剤を高濃度で含有させてマスターバッチ化しておき、当該マスターバッチ樹脂をポリオレフィン系樹脂組成物へ添加しても良い。マスターバッチ樹脂を作製する際に用いられる樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

[0067] [2. ポリオレフィン系樹脂発泡粒子、および、発泡成形体の製造方法]

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造するに際しては、まず、基材樹脂からなるポリオレフィン系樹脂粒子を製造する工程（造粒工程）が行われ得る。

[0068] ポリオレフィン系樹脂粒子を製造する方法としては、押出機を用いる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ポリオレフィン系樹脂と、必要に応じて、添加剤（例えば、他の樹脂、発泡核剤、親水性化合物、着色剤等）をブレンドし、ブレンド物を、押出機に投入して溶融混練し、ダイスより押し出し、水中を通す等により冷却した後、カッターにて細断することにより、円柱状、楕円状、球状、立方体状、直方体状等のような所望の形状のポリオレフィン系樹脂粒子を作製することができる。あるいは、上述したブレンド物を、ダイスより直接水中に押し出し、直後に粒子形状に裁断し、冷却しても良い。このように、溶融混練することにより、より均一なポリオレフィン系樹脂粒子となる。

[0069] 以上のようにして得られるポリオレフィン系樹脂粒子の一粒の重量としては、0.2 mg/粒以上10 mg/粒以下が好ましく、0.5 mg/粒以上5 mg/粒以下がより好ましい。ポリオレフィン系樹脂粒子の一粒の重量が0.2 mg/粒未満の場合、ハンドリング性が低下する傾向があり、10 mg/粒を超えると、型内発泡成形工程において金型充填性が低下する傾向がある。

[0070] 以上のようにして得られるポリオレフィン系樹脂粒子を用いて、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造することができる。

[0071] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する好ましい態様としては、耐圧容器内に、ポリオレフィン系樹脂粒子と、発泡剤としての無機ガス（例えば、二酸化炭素、窒素、空気等）とを共に水系分散媒に分散させ、耐圧容器内をポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで加熱、および加圧した後、一定時間保持した後、次いで耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出する発泡工程を経て、ポリオレフィン系樹脂発

泡粒子を得る方法（換言すれば、水分散系でポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法）が挙げられる。

[0072] 具体的には、

（１）耐圧容器内に、ポリオレフィン系樹脂粒子および水系分散媒、必要に応じて分散剤等を仕込んだ後、攪拌しながら、必要に応じて耐圧容器内を真空引きし、 0.5 MPa （ゲージ圧）以上 2 MPa 以下（ゲージ圧）の発泡剤を耐圧容器内に導入し、ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度まで耐圧容器内を加熱する。加熱することによって、耐圧容器内の圧力が約 2 MPa （ゲージ圧）以上 5 MPa 以下（ゲージ圧）まで上がる。必要に応じて、発泡温度付近にて、さらに発泡剤を追加導入して所望の発泡圧力に調整、さらに温度調整を行った後、一定時間保持し、次いで、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出することにより、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることができる。

[0073] また、別の好ましい態様としては、

（２）耐圧容器内に、ポリオレフィン系樹脂粒子、水系分散媒、必要に応じて分散剤等を仕込んだ後、攪拌しながら、必要に応じて耐圧容器内を真空引きし、ポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上の温度まで耐圧容器内を加熱しながら、耐圧容器内に発泡剤を導入してもよい。

[0074] さらに、別の好ましい態様としては、

（３）耐圧容器内に、ポリオレフィン系樹脂粒子、水系分散媒、必要に応じて分散剤等を仕込んだ後、耐圧容器内を発泡温度付近まで加熱し、さらに耐圧容器内に発泡剤を導入し、耐圧容器内を発泡温度とし、一定時間保持し、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることもできる。

[0075] なお、低圧域に放出する前に、二酸化炭素、窒素、空気あるいは発泡剤として用いた物質を耐圧容器内に圧入することにより、耐圧容器内の内圧を高め、発泡時の圧力開放速度を調節し、更には、低圧域への放出中にも、二酸化炭素、窒素、空気あるいは発泡剤として用いた物質を耐圧容器内に導入し

て圧力を制御することにより、発泡倍率の調整を行うこともできる。

[0076] 本発明におけるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡倍率には、特に制限はないが、3倍以上60倍以下が好ましい。ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡倍率が3倍未満では、成形体の軽量化が不十分となる傾向があり、60倍を超えると、成形体の機械的強度が実用的でなくなる傾向がある。

[0077] 本発明におけるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、80 μm 以上500 μm 以下が好ましく、90 μm 以上360 μm 以下がより好ましく、105 μm 以上330 μm 以下がさらに好ましい。ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径が80 μm 未満では、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の表面美麗性が低下する傾向があり、圧縮強度も低下する傾向がある。平均気泡径が500 μm を超えると、気泡径の均一性が低下する傾向があり、やはりポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の表面美麗性が低下する傾向がある。また、平均気泡径を500 μm よりも大きくしようとする場合、後述する高温熱量比を小さくしなければならない傾向があり、この場合はポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の圧縮強度が低下する傾向がある。

[0078] ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、例えば、後述する高温熱量比によって制御することができ、高温熱量比が15%未満では平均気泡径が大きくなり、50%を超えると小さくなる傾向がある。

[0079] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子としては、10℃/分の昇温速度で昇温した示差走査熱量測定(DSC)により得られるDSC曲線において、図2に示されるように、少なくとも2つの融解ピークを有し、低温側融解熱量(Q_l)と高温側融解熱量(Q_h)との少なくとも2つの融解熱量を有するものが、型内発泡成形工程における加工幅が広く、得られる発泡成形体の物性が向上することから、好ましい。

[0080] 少なくとも2つの融解ピークを有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、前述の水分散系でのポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、発泡時の耐圧容器内温度を適切な値に適宜調整し、一定時間保持することにより容易に得られる。

[0081] すなわち、通常、ポリオレフィン系樹脂（基材樹脂）の融点を T_m （℃）、融解終了温度を T_f （℃）とする場合、発泡時の耐圧容器内温度としては、 $T_m - 8$ （℃）以上が好ましく、 $T_m - 5$ （℃）以上 $T_m + 4$ （℃）以下がより好ましく、 $T_m - 5$ （℃）以上 $T_m + 3$ （℃）以下の温度がさらに好ましい。また、発泡時の耐圧容器内温度で保持する時間としては、1分以上120分以下が好ましく、5分以上60分以内がより好ましい。

[0082] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の全融解熱量（ Q ）、低温側融解熱量（ Q_l ）および高温側融解熱量（ Q_h ）は、図2を用いて、次のように定義される。低温側融解熱量（ Q_l ）および高温側融解熱量（ Q_h ）の和である全融解熱量（ $Q = Q_l + Q_h$ ）は、得られるDSC曲線（図2）において、温度80℃での吸熱量（点A）から、高温側融解が終了する温度での吸熱量（点B）を結ぶ線分ABを引き、線分ABとDSC曲線とで囲まれた部分である。DSC曲線の低温側融解熱量および高温側融解熱量の2つの融解熱量領域の間の最も吸熱量が小さくなる点を点Cとし、点CからY軸に平行な直線を線分ABへ向かって上げて、当該直線と線分ABとが交わる点をDとした時、線分ADと線分CDとDSC曲線とで囲まれた部分が、低温側融解熱量（ Q_l ）であり、線分BDと線分CDとDSC曲線とで囲まれた部分が高温側融解熱量（ Q_h ）である。

[0083] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子において、高温側融解熱量（ Q_h ）の全融解熱量に占める比率 $[= \{ Q_h / (Q_l + Q_h) \} \times 100 (\%)]$ （以降、「高温熱量比」と称する場合がある）としては、10%以上40%以下が好ましく、12%以上30%以下がより好ましく、15%以上25%以下がさらに好ましい。ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の高温熱量比が10%未満の場合、型内発泡成形で得られる成形体の圧縮強度が低く実用剛性が低下する傾向があり、また、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径も大きくなりすぎる傾向がある。高温熱量比が50%を超える場合は、型内発泡成形体の圧縮強度が高くなるが、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡力が低すぎ、型内発泡成形体全体が融着不良となる、あるいは、融着させるた

めに高い成形温度（水蒸気圧）が必要となる傾向があり、また、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径も小さくなる傾向がある。

[0084] ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の高温熱量比は、例えば、前記耐圧容器内温度での保持時間（所望の耐圧容器内温度に達した後から発泡するまでの保持時間）、発泡温度（発泡時の温度であり、前記耐圧容器内温度と同じである場合や異なる場合がある）、発泡圧力（発泡時の圧力）等により、適宜調整することができる。一般的には、保持時間を長くする、発泡温度を低くする、発泡圧力を低くすることにより、高温熱量比あるいは高温側融解ピーク熱量が大きくなる傾向がある。以上のことから、保持時間、発泡温度、発泡圧力を系統的に適宜変化させた実験を何回か試行することにより、所望の高温熱量比となる条件を容易に見出すことができる。なお、発泡圧力の調節は、発泡剤の量により調節することができる。

[0085] 本発明において、ポリオレフィン系樹脂粒子を分散させる耐圧容器には、特に制限はなく、発泡粒子製造時における容器内圧力、容器内温度に耐えられるものであればよく、例えば、オートクレープ型の耐圧容器が挙げられる。

[0086] 本発明で用いられる水系分散媒としては、水のみからなる分散媒を用いることが好ましいが、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等を水に添加した分散媒も使用できる。なお、本発明のポリオレフィン系樹脂粒子に親水性化合物を含有させる場合、水系分散媒中の水も発泡剤として作用し、発泡倍率の向上に寄与する。

[0087] 本発明で用いられる発泡剤としては、環境負荷が小さく、燃焼危険性もないことから、例えば、空気、窒素、二酸化炭素等の無機ガス、および／または水等が挙げられる。これら発泡剤は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。これらの中でも、経済性、取り扱い易さの点から、二酸化炭素、および／または水が好ましい。

[0088] 本発明においては、水系分散媒中に、ポリオレフィン系樹脂粒子同士の合着を防止する為に、分散剤、分散助剤を含有させることが好ましい。

- [0089] 分散剤として、例えば、第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、クレー等の無機系分散剤が例示できる。これらは、単独で用いられても良く、2種以上が併用されても良い。
- [0090] 分散助剤として、カルボン酸塩型、アルキルスルホン酸塩、*n*-パラフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩等のスルホン酸塩型、硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩等の硫酸エステル型、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンリン酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩等のリン酸エステル型等の陰イオン界面活性剤を挙げることができる。これらは、単独で用いられても良く、2種以上が併用されても良い。
- [0091] これらの中でも、分散剤として、第三リン酸カルシウム、第三リン酸マグネシウム、硫酸バリウムおよびカオリンよりなる群から選ばれる少なくとも一種、並びに、分散助剤として、*n*-パラフィンスルホン酸ソーダを併用することが好ましい。
- [0092] 本発明においては、水系分散媒は、ポリオレフィン系樹脂粒子の水系分散媒中での分散性を良好なものにするために、通常、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、100重量部以上500重量部以下使用するのが好ましい。また、分散剤や分散助剤の使用量は、その種類や、用いるポリオレフィン系樹脂粒子の種類と使用量とによって異なるが、通常、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、分散剤0.2重量部以上3重量部以下であることが好ましく、分散助剤0.001重量部以上0.1重量部以下であることが好ましい。
- [0093] 以上のように、ポリオレフィン系樹脂粒子からポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る工程を「一段発泡工程」と称す場合があり、このようにして得たポリオレフィン樹脂発泡粒子を「一段発泡粒子」と呼ぶ場合がある。
- [0094] 一段発泡粒子は、製造する際の発泡温度、発泡圧力、発泡剤の種類等の発泡条件にも依るが、発泡倍率が10倍に達しない場合がある。このような場

合には、一段発泡粒子に、無機ガス（例えば、空気、窒素、二酸化炭素、等）を含浸して内圧を付与した後、特定の圧力の水蒸気と接触させること等により、一段発泡粒子よりも発泡倍率が向上したポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることができる。

[0095] このように、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子をさらに発泡させてより発泡倍率の高いポリオレフィン系樹脂発泡粒子とする工程を、「二段発泡工程」と称す場合がある。そして、このような二段発泡工程を経て得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子を「二段発泡粒子」と呼ぶ場合がある。

[0096] 本発明において、二段発泡工程における水蒸気の圧力は、二段発泡粒子の発泡倍率を考慮した上で、0.04 MPa（ゲージ圧）以上0.25 MPa（ゲージ圧）以下に調整することが好ましく、0.05 MPa（ゲージ圧）以上0.15 MPa（ゲージ圧）以下に調整することがより好ましい。

[0097] 二段発泡工程における水蒸気の圧力が0.04 MPa（ゲージ圧）未満では、発泡倍率が向上し難い傾向があり、0.25 MPa（ゲージ圧）を超えると、得られる二段発泡粒子同士が合着してしまい、その後の型内発泡成形に供することができなくなる傾向がある。

[0098] 一段発泡粒子に含浸する空気の内圧は、二段発泡粒子の発泡倍率および二段発泡工程の水蒸気圧力を考慮して適宜変化させることが望ましいが、0.2 MPa以上（絶対圧）0.6 MPa以下（絶対圧）であることが好ましい。

[0099] 一段発泡粒子に含浸する空気の内圧が0.2 MPa（絶対圧）未満では、発泡倍率を向上させるために高い圧力の水蒸気が必要となり、二段発泡粒子が合着する傾向にある。一段発泡粒子に含浸する空気の内圧が0.6 MPa（絶対圧）を超えると、二段発泡粒子が連泡化する傾向があり、このような場合、型内発泡成形体の圧縮強度等の剛性が低下する傾向がある。

[0100] 本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、従来から知られている型内発泡成形法により、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体とすることができる。

[0101] 型内発泡成形法としては、例えば、

イ) ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を無機ガス（例えば、空気や窒素、二酸化炭素等）で加圧処理してポリオレフィン系樹脂発泡粒子内に無機ガスを含浸させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子に所定の内圧を付与した後、当該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、水蒸気で加熱融着させる方法、

ロ) ポリオレフィン系樹脂発泡粒子をガス圧力で圧縮して金型に充填し、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の形状回復力を利用しながら、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を水蒸気で加熱融着させる方法、

ハ) 特に前処理することなくポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、当該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を水蒸気で加熱融着させる方法、などの方法を利用し得る。

[0102] このようにして得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、断熱材、緩衝包装材、通い箱、自動車用内装部材（例えば、ツールボックス、フロアー芯材など）、自動車バンパー用芯材など様々な用途に用いることが可能である。

[0103] 本発明により得られるポリオレフィン系樹脂発泡成形体は、発泡成形体同士、あるいは発泡成形体と他のプラスチック製品または金属製品等との間で摩擦が生じた際に、周波数の高い耳障りな摩擦音の発生を抑制することができる。特に、本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、発泡成形体と他のプラスチック製品または金属製品等との間で摩擦が生じた際に、周波数の高い耳障りな摩擦音（キュッキュッ音）の発生を抑制することができることから、自動車内装部材、電気・電子部品用通い箱等の用途において好適に用いられる。さらに、本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、撥水性にも優れることから、野菜箱など洗浄して再利用する通い箱等の用途においても好適に用いられる。

[0104] 本発明は、以下のように構成することも可能である。

[0105] <1>ポリオレフィン系樹脂（a）に対して、ポリプロピレン系樹脂（1

）、ポリプロピレンワックス（２）、１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）および有機過酸化物（４）からなる混合物を加熱混練して得られる生成物（ｂ）、および吸水性物質（ｃ）を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなるポリオレフィン系樹脂粒子を発泡剤として水および／または無機ガス発泡させてなることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0106] <２>ポリオレフィン系樹脂組成物が、さらに、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（ｄ）を含有することを特徴とする、<１>に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0107] <３>ポリオレフィン系樹脂（ａ）が、ポリプロピレン系樹脂であることを特徴とする、<１>または<２>に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[0108] <４>吸水性物質（ｃ）が、メラミン、グリセロール類およびホウ酸亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも１種以上であることを特徴とする、<１>～<３>の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0109] <５>ポリオレフィン系樹脂（ａ）１００重量部に対し、ポリプロピレン系樹脂とポリプロピレンワックスにポリオルガノシロキサンをグラフト化させた生成物（ｂ）０．５重量部以上１５重量部以下を含有することを特徴とする、<１>～<４>の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0110] <６>ポリオレフィン系樹脂（ａ）１００重量部に対し、吸水性物質（ｃ）０．０１重量部以上１重量部以下を含有することを特徴とする、<１>～<５>の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0111] <７>ポリプロピレン系樹脂とポリプロピレンワックスにポリオルガノシロキサンをグラフト化させた生成物（ｂ）１００重量部に対し、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（ｄ）１０重量部以上６０重量部以下含有することを特徴とする、<２>～<６>の何れか一つに記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[0112] <8>ポリオレフィン系樹脂粒子を、水系分散媒に発泡剤と共に密閉容器内に分散させ、ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで加熱、加圧した後、密閉容器の内圧よりも低い圧力域に放出して、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法であって、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子が、ポリオレフィン系樹脂（a）100重量部に対して、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）からなる混合物を加熱混練して得られる生成物（b）0.5重量部以上15重量部以下、および吸水性物質（c）0.01重量部以上1重量部以下を含有するポリオレフィン系樹脂組成物からなり、発泡剤として水および／または無機ガスを用いることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

実施例

[0113] 以下、実施例および比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、係る実施例のみに限定されるものではない。

[0114] 実施例および比較例において、使用した物質は、以下のとおりである。

[0115] <1. ポリオレフィン系樹脂（a）（具体的には、ポリプロピレン系樹脂）>

ブテンーエチレンープロピレン系ランダム共重合体〔プライムポリマー（株）製、商品名：E309M、MI=10g/10分、 $T_m=149^{\circ}\text{C}$ 、1-ブテン含量3.8wt%およびエチレン含量0.5wt%〕

<2. ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を含有する混合物を加熱混練して得られる生成物（b）>

サンプルA：以下の方法で作製した：

バレル（C1～C9、H/D）温度を80～200℃（C1=80℃、C2=150℃、C3=160℃、C4=180℃、C5～C9=200℃、H

／D＝200℃）、スクリー回転数200rpmに設定した、二軸押出機〔（株）オーエヌ機械製、TEK45〕を用いた。具体的に、

原料投入口から、ポリプロピレン系樹脂（１）としてのプライムポリプロJ-105G〔プライムポリマー（株）製ホモPP、MFR＝9g／10分〕75重量部、ポリプロピレンワックス（２）としてのビスコール330-P〔三洋化成工業（株）製、分子量15000〕25重量部、および有機過酸化物（４）として2，5-ジメチル-2，5-ジ-（ｔ-ブチルパーオキシ）ヘキサン〔アルケマ吉富社製、商品名：ルペロックス101〕0.8重量部を、二軸押出機に投入した。次いで、

１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能を含有するポリオルガノシロキサン（３）としての両末端ジメチルビニルシロキサンの基封鎖ポリジメチルシロキサン〔モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名XF40A-1987〕100重量部を、C3バレルから液添装置を用いて二軸押出機に投入した。次いで、

二軸押出機に投入した材料を溶融混練することにより、サンプルAを作製した。サンプルAのグラフト化効率は90%であった。

[0116] <3. ポリプロピレン系樹脂（１）、ポリプロピレンワックス（２）、１分子中に少なくとも１個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（３）および有機過酸化物（４）からなる混合物を加熱混練して得られる生成物（b）、および、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（d）を含有するもの>

サンプルB：以下の方法で作製した：

バレル（C1～C9、H／D）温度を80～200℃（C1＝80℃、C2＝150℃、C3＝160℃、C4＝180℃、C5～C9＝200℃、H／D＝200℃）、スクリー回転数200rpmに設定した二軸押出機〔（株）オーエヌ機械製、TEK45〕を用いた。具体的に、

原料投入口から、サンプルA200.8重量部を二軸押出機に投入し、C3バレルから液添装置を用いて、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサ

ン（d）としてポリジメチルシロキサン[モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名TSF451-50] 50重量部を二軸押出機に投入した。次いで、

二軸押出機に投入した材料を熔融混練することにより、サンプルBを作製した。サンプルBのグラフト化効率は90%であった。

[0117] また、サンプルBとして、市販されているものも用いた。具体的に、リケエイドSG-100P [理研ビタミン株式会社製、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（d）の含有量が10重量%]、または、リケエイドSG-170P [理研ビタミン株式会社製、非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（d）の含有量が28重量%] を、サンプルBとして用いた。

[0118] <4. 吸水性物質（c）>

ポリエチレングリコール [ライオン（株）製、PEG#300]。

[0119] <5. 発泡核剤>

タルク [林化成（株）製、タルカンパウダーPK-S]。

[0120] <6. ポリシロキサン>

ポリシロキサンマスターバッチ [東レ・ダウコーニング（株）製、商品名BY-001S；ポリシロキサン含量50重量%、基材樹脂はホモポリプロピレン]。

[0121] なお、実施例および比較例における評価は、次の方法により行なった。

[0122] （ポリプロピレン系樹脂（あるいは基材樹脂）の融点T_m測定）

ポリプロピレン系樹脂の融点T_mの測定は、示差走査熱量計DSC [セイコーインスツルメンツ（株）製、DSC6200型] を用いて、ポリプロピレン系樹脂（ポリプロピレン系樹脂粒子）5～6mgを、10℃/分の昇温速度で40℃から220℃まで昇温して樹脂を融解し、その後10℃/分の降温速度で220℃から40℃まで降温することにより樹脂を結晶化させた後に、さらに10℃/分の昇温速度で40℃から220℃まで昇温して樹脂を融解したときに得られるDSC曲線から、2回目の昇温時の融解ピーク温度として求められる値とした（図1中のT_m参照）。

[0123] (ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の高温熱量比の算出)

高温熱量比 $[= \{ Q_h / (Q_l + Q_h) \} \times 100 (\%)]$ の測定は、示差走査熱量計 [セイコーインスツルメンツ (株) 製、DSC6200型] を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子 5 ~ 6 mg を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 40°C から 220°C まで昇温する際に得られる DSC 曲線 (図 2 参照) から、算出した。図 2 に示す通り、低温側融解熱量 (Q_l) および高温側融解熱量 (Q_h) の和である全融解熱量 ($Q = Q_l + Q_h$) とは、得られる DSC 曲線において、温度 80°C での吸熱量 (点 A) から、高温側融解が終了する温度での吸熱量 (点 B) を結ぶ線分 AB を引き、線分 AB と DSC 曲線とで囲まれた部分である。DSC 曲線の低温側融解熱量および高温側融解熱量の 2 つの融解熱量領域の間の最も吸熱量が小さくなる点を点 C とし、点 C から Y 軸に平行な直線を線分 AB へ向かって上げて、当該直線と線分 AB とが交わる点を D とした時、線分 AD と線分 CD と DSC 曲線とで囲まれた部分が、低温側融解熱量 (Q_l) であり、線分 BD と線分 CD と DSC 曲線とで囲まれた部分が高温側融解熱量 (Q_h) である。

[0124] (ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の発泡倍率)

得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子 3 g 以上 10 g 以下程度を秤取り、 60°C で 6 時間乾燥した後、 23°C 、湿度 50 % の室内で状態調節し、重量 w (g) を測定後、水没法にて体積 v (cm^3) を測定し、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の真比重 $\rho_b = w / v$ を求め、発泡前のポリプロピレン系樹脂粒子の密度 ρ_r と真比重 ρ_b との比から発泡倍率 $K = \rho_r / \rho_b$ を求めた。なお、以下に示す実施例および比較例においては、発泡前のポリプロピレン系樹脂粒子の密度 ρ_r は、いずれも $0.90 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

[0125] (ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の嵩密度)

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を容積約 10 L の容器に静かに投入して当該容器を満たした後、容器中のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の重量を測定し、当該重量を容器の容量で除し、算出された値を、 g / L 単位で嵩密度とした。

[0126] (ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径)

得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡膜（セル膜）が破壊されないように充分注意してポリプロピレン系樹脂発泡粒子のほぼ中央を切断し、その切断面をマイクロ스코プ〔キーエンス製：VHXデジタルマイクロSCOプ〕を用いて観察した。マイクロSCOプでの観察写真において、表層部を除く部分に、長さ1000 μ mに相当する線分を引き、該線分が通る気泡数 n を測定し、気泡径を1000/ n (μ m)で算出した。同様の操作を10個の発泡粒子で行い、それぞれ算出した気泡径の平均値を、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径とした。

[0127] (成形性評価)

ポリオレフィン発泡成形機〔ダイセン株式会社製、KD-345〕を用い、クラッキング5mmの状態で縦300mm×横400mm×厚み50mmの平板状型内発泡成形体を得ることのできる金型内に、予め内部の空気圧力が表1に記載の内圧になるように調整したポリプロピレン系樹脂発泡粒子を充填し、厚み方向に10%圧縮して、まず0.1MPa（ゲージ圧）の水蒸気で金型内の空気を追い出し（予備加熱工程）、その後、所定の成形圧力の加熱蒸気を用いて、加熱成形（一方面からの加熱工程、逆一方面からの加熱工程、両面からの加熱工程）することにより、縦300mm×横400mm×厚み50mmの平板状ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得た。なお、両面からの加熱工程では、成形圧力（水蒸気圧力）を0.26MPa（ゲージ圧）から0.01MPaずつ変化させて型内発泡成形体を作製した。また、予備加熱工程は3秒、一方面からの加熱工程は7秒、逆一方面からの加熱工程は5秒、両面からの加熱工程は10秒とした。得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体は、1時間室温で放置した後、75℃の恒温室内で3時間養生乾燥を行い、再び室温に取出してから室温で24時間放置した後、融着性、表面美麗性評価を行った。

[0128] (融着性)

得られた型内発泡成形体の厚み方向にカッターで深さ5mmの切り込みを

入れた後、型内発泡成形体を手で裂き、破断面を目視観察して、発泡粒子界面ではなく、発泡粒子内部が破断している割合を求めて、以下の基準にて、融着性を判定した。

優秀◎：発泡粒子内部破断の割合が80%以上。

良好○：発泡粒子内部破断の割合が60%以上80%未満。

失格×：発泡粒子内部破断の割合が60%未満（融着度合いが低い為、破断面に現れる発泡粒子界面割合が40%超）。

なお、表1における融着性は、型内発泡成形体の作製条件が、両面加熱圧力（水蒸気圧力）0.30MPa（ゲージ圧）で得られた、型内発泡成形体を評価した。また、両面加熱圧力を変化させて成形体を作製していった場合には、初めて融着性（発泡粒子内部破断の割合）が60%となった両面加熱圧力（水蒸気圧力）を、最低成形加熱蒸気圧力（ゲージ圧）とした。

[0129] （表面美麗性）

得られた型内発泡成形体の縦300mm×横400mm面を目視観察し、以下の基準にて、表面性を判定した。

優秀◎：粒間（ポリプロピレン系樹脂発泡粒子間の粒間）がほとんどなく、表面凹凸が目立たず、シワや収縮もなく美麗である。

良好○：粒間や表面凹凸、収縮あるいはシワが若干見られる。

失格×：観察面全体に明らかに粒間、表面凹凸、収縮あるいはシワが目立つ。

[0130] （成形体密度）

得られた型内発泡成形体のほぼ中央から、縦50mm×横50mm×厚み25mmのテストピースを切り出した。但し、型内発泡成形体の厚み方向の表層および裏層を含む、おおむね12.5mmずつを切り落とし、厚み25mmのテストピースとした。テストピースの重量 W （g）を測定し、テストピースの縦、横、厚み寸法をノギスで測定して体積 V （ cm^3 ）を算出し、成形体密度を W/V にて求めた。但し、単位が g/L となるように換算した。

[0131] （発泡成形体における摩擦音防止効果）

1) 摩擦音防止効果の評価（摩擦音評価－1）

縦300mm×横400mm×厚み40mmの平板状ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の平面部に、別途作成したもう1枚の平板状ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の角部を接触させた状態で当該角部を往復移動させることにより、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体同士を擦り合わせ、そのときの音の発生をそばで聴取した。摩擦音の発生の有無を観察した。評価基準は、下記による。

◎：全く摩擦音が発生しない。

○：殆ど摩擦音が発生しないが、数回移動させると僅かに発生する。

×：移動させた時に大きな摩擦音が発生する。

××：発泡成形体を接触させただけで、大きな摩擦音が発生する。

2) 継続的な摩擦音防止効果の評価（摩擦音評価－2）

継続的な発泡成形体の摩擦音防止効果については、発泡成形体を洗浄する前の摩擦音と、洗浄した後の摩擦音とを確認して評価した。ここで、洗浄操作前と洗浄操作後の摩擦音に差がない時に、継続的な摩擦音防止効果を有すると判定することができる。

洗浄操作としては、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の表面を、メチルエチルケトンに浸した脱脂綿で10回拭く操作を行い、1)の評価基準にて評価を実施した。

[0132] （摩擦音の評価：射出PP板に対するポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体の摺動による摩擦音評価）

得られた発泡成形体から、片面にスキン層を有するように、長さ50mm×幅50mm×厚み40mmの試験片を切り出した。なお、当該試験片は、試験片を切り出す前の発泡成形体の表面の一部分が試験片自体の表面の一部分となるように切り出されている。上述したスキン層とは、試験片の表面の一部分であって、元々は原料である発泡成形体の表面の一部分を形成していた部分、を意図する。表面性試験機（新東科学株式会社製、HEIDON Type 14）を使用し、試験片のスキン層を、射出PP板の上に接触させ

るように試験機にセットした。更に、試験片の上に0.75kgの錘を乗せて荷重をかけた状態のまま60秒間静止させた。60秒経過後に、試験片を5mmの距離を6000mm/分で往復移動させることにより、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体と射出PP板とを擦り合わせた。擦り合わせた場所から10cm離れた位置に設置したマイクで摩擦音を集音した。集音された音について吉正電子（株）製リアルタイムアナライザーDSSF3 Lightを用いて、周波数と音圧レベルとを解析し、擦り合わせ開始後60秒における周波数8000Hzでの平均音圧レベル（A音）と、発泡成形体を擦り合わせずに試験機を60秒間作動させた時の周波数8000Hzでの平均音圧レベル（B音）とを求め、以下の計算式で求められる値を摩擦音圧とした。結果を表1に示す。

摩擦音圧（dB）＝A音（dB）－B音（dB）・・・（式）。

[0133] （撥水性の評価）

1）撥水性の評価（接触角－1）

撥水性は、得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体表面の接触角を、接触角計〔協和界面科学（株）製、型式：CA-X〕を用いて $\theta/2$ 法によって測定し、当該接触角に基づいて評価した。得られたポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体表面の接触角と、表面改質剤を無添加のポリオレフィン系樹脂組成物成形品（比較例1）の接触角と、を比較し、撥水性の効果を評価した。ここで接触角の数値が大きいほど撥水性が良いことを示している。結果を表1に示す。

2）継続的な撥水性の評価（接触角－2）

継続的な撥水性については、洗浄操作前の接触角と洗浄操作後の接触角とを測定し、その数値を対比して評価した。ここで、洗浄操作前の接触角と洗浄操作後の接触角とに差がない時に、継続的な撥水性を有すると判定することができる。洗浄操作としては、ポリオレフィン系樹脂組成物成形品の表面を、メチルエチルケトンを浸した脱脂綿で10回拭く操作を行った。結果を表1に示す。

[0134] (50%歪時の静的圧縮強度)

平板状金型を用いて得られた発泡成形体から縦50mm×横50mm×厚み25mmのテストピースを切り出し、NDS Z 0504に準拠し、引張圧縮試験機〔ミネベア製、TGシリーズ〕を用いて、10mm/minの速度でテストピースを圧縮した際の50%圧縮時の圧縮応力を測定した。なお、50%圧縮時の圧縮応力は、型内発泡成形体の剛性の尺度である。測定結果を、成形体密度が30g/Lである場合に換算した値として表1に示す。

[0135] (実施例1～14)

〔ポリプロピレン系樹脂粒子の作製〕

ポリプロピレン系樹脂および添加剤を表1に記載の配合量とし、ブレンダーを用いて混合した。得られた混合物を、二軸押出機〔(株)オーエヌ機械製、TEK45〕を用いて、樹脂温度220℃にて溶融混練し、押出されたストランドを長さ2mの水槽で水冷後、切断して、ポリプロピレン系樹脂粒子(1.2mg/粒)を製造した。

[0136] 〔一段発泡粒子の作製〕

内容量10Lの耐圧容器中に、得られたポリプロピレン系樹脂粒子100重量部、水200重量部、分散剤としてのパウダー状塩基性第3リン酸カルシウム1.2重量部および分散助剤としてのn-パラフィンスルホン酸ソーダ0.07重量部、ならびに発泡剤として二酸化炭素を表1に示す通りに仕込み、攪拌しながら、表1に示す発泡条件の発泡温度まで昇温し、10分間保持した後、二酸化炭素を耐圧容器内に追加圧入して、表1に示す発泡圧力に調整し、20分間保持した。その後、炭酸ガスを耐圧容器内に圧入しながら耐圧容器内の温度、および圧力を一定に保持しつつ、耐圧容器下部のバルブを開いて、水系分散媒を開孔径3.6mmφのオリフィス板を通して、大気圧下に放出することによってポリプロピレン系樹脂発泡粒子(一段発泡粒子)を得た。得られた一段発泡粒子に関して、全融解熱量、高温側融解熱量、低温側融解熱量、高温熱量比、発泡倍率、嵩密度及び気泡径の測定を行っ

た。その結果を、表 1 に示す。

[0137] [型内発泡成形体の作製]

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子（一段発泡粒子）を耐圧容器内に投入し、加圧空気を含浸させて、表 1 に記載の発泡粒子内圧になるように予め調整した。次いで、クラッキング 4 mm の状態とし、縦 300 mm × 横 400 mm × 厚み 40 mm の平板状型内発泡成形体を得ることのできる金型内に、内圧が調整されたポリプロピレン系樹脂発泡粒子（一段発泡粒子）を充填し、厚み方向に 10 % 圧縮して加熱成形させることにより、縦 300 mm × 横 400 mm × 厚み 40 mm の平板状ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得た。この際、内圧が調整されたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、完全に型閉した後、まず 0.1 MPa（ゲージ圧）の水蒸気で金型内の空気を追い出し（予備加熱工程）、その後、所定の成形圧力の加熱蒸気を用いて加熱成形（一方向からの加熱工程、逆一方向からの加熱工程、両面からの加熱工程）させることにより、型内発泡成形体を得た。なお、両面からの加熱工程では、成形圧力（水蒸気圧力）を 0.26 MPa（ゲージ圧）から 0.01 MPa ずつ変化させて型内発泡成形体を作製した。また、予備加熱工程は 3 秒、一方向からの加熱工程は 7 秒、逆一方向からの加熱工程は 5 秒、両面からの加熱工程は 10 秒とした。成形性評価、および、得られた成形体の密度、摩擦音評価、摩擦音圧、接触角および 50 % 歪時圧縮強度測定を行った。その結果を、表 1 に示す。

[0138]

[表1]

		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ポリプロピレン系 樹脂粒子	樹脂(a)	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	生成物(b)	重量部	2	5	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	生成物(b)+(c)	重量部	0	0	0	2	5	10	5	0	0	0	0	0	0
	成分(d)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	2	5	10	10	0	0
	サンプリング	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	10
	吸水性物質(c)	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	発泡核剤	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	BY27-001S	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	初期二酸化炭素量	重量部	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.4	5.8	5.8	5.8
	初期インプタン量	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリプロピレン系 発泡粒子	発泡条件	℃	149.0	149.0	149.0	148.9	149.0	148.7	148.9	148.9	149.3	149.2	149.0	148.9	149.0
	発泡圧力(ゲージ圧)	MPa	2.75	2.70	2.70	2.80	2.70	3.00	2.80	2.70	2.50	2.60	2.70	2.70	2.50
	全融解熱量	J/g	89.0	84.0	84.0	89.2	86.0	86.2	90.3	89.0	85.5	84.7	89.0	85.0	84.0
	高温側融解熱量	J/g	16.6	16.5	16.7	16.7	16.7	16.0	17.1	18.1	17.1	14.3	17.0	17.3	16.5
	低温側融解熱量	J/g	72.0	71.0	70.0	72.5	69.2	70.0	73.2	71.3	68.4	70.4	69.0	69.0	68.0
	高温熱量比	%	18.7	19.6	19.9	18.7	19.4	18.6	18.9	20.3	20.0	16.9	19.1	20.4	19.6
	発泡倍率	倍	22.0	20.0	20.0	22.1	20.0	21.0	17.2	19.5	20.5	23.3	19.0	19.5	21.0
	嵩密度	g/L	25.0	26.9	27.0	24.9	26.9	26.0	26.7	28.2	27.2	23.2	28.5	28.2	26.0
	セル径	μm	95	104	145	90	104	90	98	123	163	170	105	123	180
	発泡粒子内圧(絶対圧)	MPa	0.21	0.22	0.21	0.20	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.20	0.22	0.22	0.22
	最低成形加熱蒸気圧力(ゲージ圧)	MPa	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.26	0.28	0.28	0.28
ポリプロピレン系 型内発泡成形体	成形体の融着性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	成形体の表面美観性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	成形体密度	g/L	30.0	32.4	32.5	30.0	32.4	31.0	30.8	34.1	32.5	27.8	34.3	34.1	31.0
	摩擦音評価-1	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	摩擦音評価-2(メチルエチルケトン洗浄後)	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	摩擦音圧	dB	23	23	20	24	22	19	22	24	19	19	23	22	19
	接触角-1	°	101	101	102	101	101	102	101	104	108	108	103	106	106
	接触角-2 (メチルエチルケトン洗浄後)	°	100	101	102	101	101	102	101	104	107	108	103	106	106
	圧縮強度 (成形体密度30g/Lの換算値)	MPa	0.278	0.277	0.274	0.28	0.274	0.274	0.275	0.278	0.264	0.245	0.277	0.265	0.244

[0139]

(比較例1～7)

〔ポリプロピレン系樹脂粒子の作製〕

ポリプロピレン系樹脂および添加剤を表 2 に記載の配合量とした以外は、実施例と同様の操作により、ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

[0140] 〔一段発泡粒子の作製〕

二酸化炭素の仕込み量、発泡温度、発泡圧力を、表 2 のように変更した以外は、実施例と同様の操作を行うことにより、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子（一段発泡粒子）を得た。

得られた一段発泡粒子に関して、全融解熱量、高温側融解熱量、低温側融解熱量、高温熱量比、発泡倍率、嵩密度及び気泡径の測定を行った。その結果を、表 2 に示す。

[0141] 〔二段発泡粒子の作製〕

比較例 7 のみ、二段発泡粒子を作製した。得られた一段発泡粒子を 80℃ にて 6 時間乾燥させた後、耐圧容器内にて、加圧空気を含浸させて、内圧を 0.28 MPa（絶対圧）にした後、0.08 MPa（ゲージ圧）の水蒸気と接触させることにより、二段発泡させた。得られた二段発泡粒子に関して、全融解熱量、高温側融解熱量、低温側融解熱量、高温熱量比、発泡倍率、嵩密度及び気泡径の測定を行った。その結果を、表 2 に示す。

[0142] 〔型内発泡成形体の作製〕

一段発泡粒子または二段発泡粒子を耐圧容器内に投入し、発泡粒子内圧を表 2 のように変更した以外は、実施例と同様の操作により、ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体を得た。成形性評価、および、得られた成形体の密度、摩擦音評価、摩擦音圧、接触角および 50%歪時圧縮強度測定を行った。その結果を、表 2 に示す。

[0143] （比較例 8）

〔ポリプロピレン系樹脂粒子の作製〕

ポリプロピレン系樹脂（a）100 重量部に対して、発泡核剤としてのタルク 0.03 重量部およびポリシロキサンマスターバッチ 10 重量部を配合して、ブレンダーを用いて混合した。得られた混合物を、二軸押出機〔（株

）オーエヌ機械製、TEK45]を用いて、樹脂温度220℃にて溶融混練し、押出されたストランドを長さ2mの水槽で水冷後、切断して、ポリプロピレン系樹脂粒子（1.2mg/粒）を製造した。

[0144] [一段発泡粒子の作製]

内容量10Lの耐圧容器中に、得られたポリプロピレン系樹脂粒子100重量部、水300重量部、分散剤としてのパウダー状塩基性第3リン酸カルシウム1.5重量部、n-パラフィンスルホン酸ソーダ0.05重量部、ならびに発泡剤としイソブタンを表2に示す通りに仕込み、攪拌しながら、表2に示す発泡条件の発泡温度まで昇温し、10分間保持した後、耐圧容器内にイソブタンを追加圧入して、表2に示す発泡圧力に調整し、30分間保持した。その後、耐圧容器内に窒素を圧入しながら耐圧容器内の温度、および圧力を一定に保持しつつ、耐圧容器下部のバルブを開いて、水系分散媒を開孔径4.0mmφのオリフィス板を通して、大気圧下に放出することによってポリプロピレン系樹脂発泡粒子（一段発泡粒子）を得た。得られた一段発泡粒子に関して、全融解熱量、高温側融解熱量、低温側融解熱量、高温熱量比、発泡倍率、嵩密度及び気泡径の測定を行った。その結果を、表2に示す。

[0145] [型内発泡成形体の作製]

実施例と同様の操作により、型内発泡成形を行い、成形性評価、および、得られた成形体の密度、摩擦音評価、摩擦音圧、接触角および50%歪時圧縮強度測定を行った。その結果を、表2に示す。

[0146]

[表2]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7 ^{※1}	8
ポリプロピレン系 樹脂粒子	樹脂(a)	重量部	100	100	100	100	100	100	100
	生成物(b)	重量部	0	0	0	0	0	0	0
	生成物(b) + 成分(d)	重量部	0	5	0	0	0	0	0
	市販のサンプルB(リケエイトSG-100P)	重量部	0	0	5	0	0	0	0
	市販のサンプルB(リケエイトSG-170P)	重量部	0	0	0	0	0	0	0
	サンプルB	重量部	0	0	0	0	0	0	0
	吸水性物質(c)	重量部	0.5	0	0	0.5	3	0.5	0
	発泡核剤	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.03
	ポリシロキサン	重量部	0	0	0	3	3	10	10
	BY27-001S	重量部	5.83	5.83	5.83	5.83	5.83	—	—
ポリプロピレン系 発泡粒子	発泡条件	重量部	—	—	—	—	—	—	14.0
	初期二酸化炭素量	重量部	—	—	—	—	—	—	143.5
	初期イソブタン量	重量部	—	—	—	—	—	—	—
	発泡温度	℃	148.9	148.9	148.9	148.9	149.1	148.9	—
	発泡圧力(ゲージ圧)	MPa	2.80	2.80	2.80	2.80	2.40	2.80	—
	全融解熱量	J/g	92.0	88.5	88.0	90.0	89.0	88.0	85.0
	高温側融解熱量	J/g	18.0	17.0	16.0	17.0	16.5	15.0	16.0
	低温側融解熱量	J/g	73.0	72.0	71.0	72.0	72.0	71.5	71.0
	高温熱量比	%	19.6	19.2	18.2	18.9	18.5	18.2	18.8
	発泡倍率	倍	19.1	9.0	11.0	15.0	18.0	10.2	20.0
ポリプロピレン系 型内発泡成形体	嵩密度	g/L	26.7	57.0	45.0	34.0	30.0	51.0	27.5
	セル径	μm	105	130	125	120	165	110	138
	発泡粒子内圧(絶対圧)	MPa	0.21	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20
	最低成形加熱蒸気圧力(ゲージ圧)	MPa	0.28	0.28	0.28	0.30	0.30	0.34	0.34
	成形体の融着性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	成形体の表面美麗性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	成形体密度	g/L	31.0	69.0	67.0	39.5	35.0	55.0	32.0
	摩擦音評価-1	—	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	摩擦音評価-2(メチルエチルケトン洗浄後)	—	x	◎	◎	x	x	x	x
	摩擦音圧	dB	40	21	20	25	25	23	23
ポリプロピレン系 型内発泡成形体	接触角-1	°	96	101	108	106	106	107	107
	接触角-2 (メチルエチルケトン洗浄後)	°	96	101	108	97	97	98	98
	圧縮強度 (成形体密度30g/Lの換算値)	MPa	0.288	0.265	0.275	0.260	0.240	0.250	0.230
	圧縮強度 (成形体密度30g/Lの換算値)	MPa	0.288	0.265	0.275	0.260	0.240	0.250	0.230

※1:比較例7では、二段発泡粒子を作製した。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明は、自動車内装部材、電気・電子部品用通い箱等の用途において好適に用いられる。さらに、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子のによって作製された成形体は、撥水性にも優れることから、本発明は、洗浄して再利用する通い箱（例えば、食品用の通い箱）等の用途においても好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン系樹脂（a）と、
 ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1
 分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を
 含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を
 含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物（b）と、
 吸水性物質（c）と、を含有するポリオレフィン系樹脂粒子を、発
 泡剤として水および／または無機ガスによって発泡させてなること
 を特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項2] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子が、さらに、非ラジカル重合性の
 ポリオルガノシロキサン（d）を含有することを特徴とする、請求項1
 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項3] 上記ポリオレフィン系樹脂（a）が、ポリプロピレン系樹脂である
 ことを特徴とする、請求項1または2記載のポリオレフィン系樹脂発
 泡粒子。
- [請求項4] 上記吸水性物質（c）が、メラミン、グリセリン、ジグリセリン、
 ポリエチレングリコールおよびホウ酸亜鉛よりなる群から選ばれる少
 なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一
 項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項5] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリオレフィン系樹脂（a）
 100重量部あたり、上記ポリプロピレン系樹脂（1）および上記
 ポリプロピレンワックス（2）に対して上記ポリオルガノシロキサン
 （3）がグラフト化している上記生成物（b）を、0.5重量部以上
 15重量部以下含有しているものであることを特徴とする、請求項1
 ～4の何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。
- [請求項6] 上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリオレフィン系樹脂（a）
 100重量部あたり、上記吸水性物質（c）を、0.01重量部以
 上1重量部以下含有しているものであることを特徴とする、請求項1

～5の何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[請求項7]

上記ポリオレフィン系樹脂粒子は、上記ポリプロピレン系樹脂（1）および上記ポリプロピレンワックス（2）に対して上記ポリオルガノシロキサン（3）がグラフト化している上記生成物（b）100重量部あたり、上記非ラジカル重合性のポリオルガノシロキサン（d）を、10重量部以上60重量部以下含有しているものであることを特徴とする、請求項2～6の何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

[請求項8]

ポリオレフィン系樹脂粒子を、密閉容器内で発泡剤と共に水系分散媒に分散させ、上記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化温度以上の温度まで上記密閉容器内を加熱および加圧した後、上記ポリオレフィン系樹脂粒子および上記発泡剤が分散している上記水系分散媒を密閉容器の内圧よりも低い圧力域に放出して、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得るポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法であって、

上記ポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂（a）と、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物（b）と、吸水性物質（c）と、を含有するものであり、

上記発泡剤が、水および／または無機ガスであることを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

[請求項9]

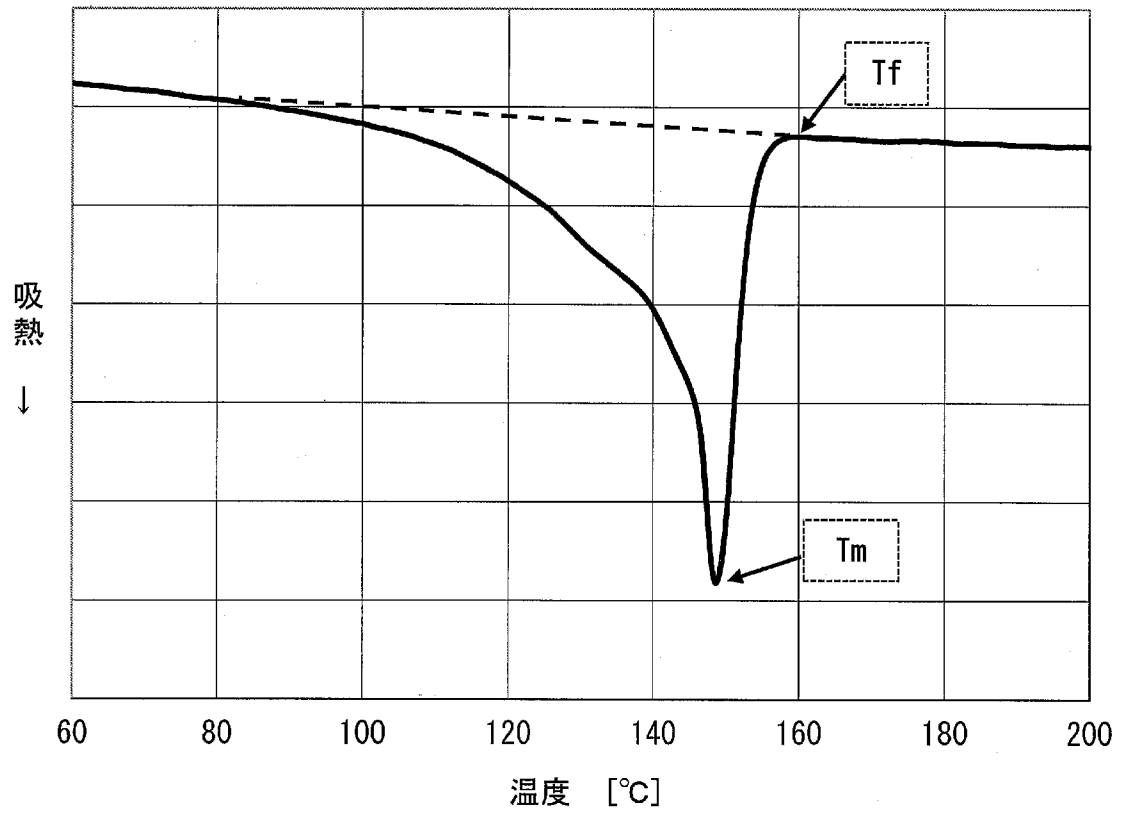
上記ポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂（a）100重量部と、ポリプロピレン系樹脂（1）、ポリプロピレンワックス（2）、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合ラジカル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサン（3）および有機過酸化物（4）を含有する混合物を加熱混練して得られたものである生成物（b）0.5重量部以上15重量部以下と、吸水性物質（c）0.

0.1重量部以上1重量部以下と、を含有するものであることを特徴とする、請求項8に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

[図1]

図 1

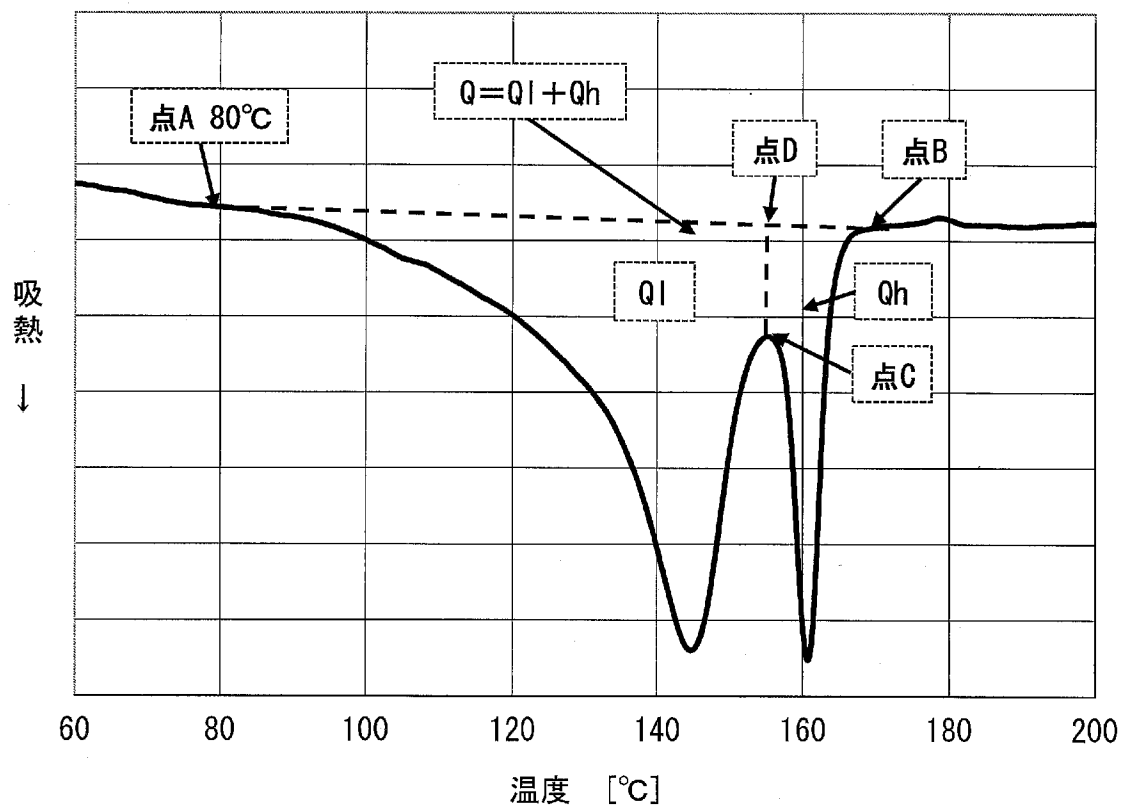
図 1 ポリプロピレン系樹脂のDSC曲線



[図2]

図 2

図 2 ポリプロピレン系樹脂発泡粒子のDSC曲線



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/04(2006.01)i

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2002-293975 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 October 2002 (09.10.2002), entire text; claims; paragraphs [0052] to [0061], [0071] to [0074], [0084], [0086], [0093], [0105], [0108] to [0110], [0113] to [0114]; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2008/117734 A1 (Kaneka Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraphs [0157] to [0158]; claims 35 to 36 (Family: none)	1-9
A	JP 2013-241534 A (Riken Vitamin Co., Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), entire text (Family: none)	1-9

☒ 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
09 May 2016 (09.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-032418 A (Riken Vitamin Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text & EP 2740762 A1 whole document & US 2014/0249259 A1 & WO 2013/018511 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J9/04(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08J9/00-9/42

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	JP 2002-293975 A(三井化学株式会社) 2002.10.09, 全文、例えば、特許請求の範囲、【0052】 - 【0061】、【0071】 - 【0074】、【0084】、【0086】、【0093】、【0105】、【0108】 - 【0110】、【0113】 - 【0114】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2008/117734 A1(株式会社カネカ) 2008.10.02, [0157]-[0158], 請求項 35-36 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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矛盾するものではなく、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

09.05.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 晋治

4 F

3535

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 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 2013-241534 A (理研ビタミン株式会社) 2013.12.05, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-032418 A (理研ビタミン株式会社) 2013.02.14, 全文 & EP 2740762 A1, whole document & US 2014/0249259 A1 & WO 2013/018511 A1	1-9