

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3597221号
(P3597221)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004.9.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 8 J 9/38

C 0 8 J 9/38

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

請求項の数 37 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-178895	(73) 特許権者	300007154
(22) 出願日	平成6年7月29日(1994.7.29)		デブロン、ベスローテン、フェンノートシ
(65) 公開番号	特開平7-145260		ヤップ
(43) 公開日	平成7年6月6日(1995.6.6)		オランダ国 ウェールト、ウェッテリング
審査請求日	平成13年2月22日(2001.2.22)		、20
(31) 優先権主張番号	P4325879.4	(74) 代理人	100064285
(32) 優先日	平成5年8月2日(1993.8.2)		弁理士 佐藤 一雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100067079
			弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性プラスチック成形構造体、その製造法および用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック発泡体を含んでなる成形体構造であって、そのプラスチック発泡体が、少なくとも1種のポリマーと、初期には密閉されている2つの表面と、前記成形構造体の内部で前記の初期には密閉されている2つの表面の間に配列され、前記発泡体の少なくとも10容量%をしめる多面体様形状の気泡であって、前記気泡が複数の壁面を有し、少なくとも2つの壁面のそれぞれが開口を有していて開口気泡を形成している、多面体様形状の気泡と、隣接して配置された前記気泡の壁面により形成されているウェブであって、前記気泡とウェブとが前記プラスチック発泡体内にスペースマトリックスを画成し、ここで、前記スペースマトリックスは機械的または熱的にも変形されておらず、その形状が維持されて形状が損なわれておらず、前記発泡体のひとつの表面の少なくとも一部が機械的に開口されているか、押出ダイから出た直後に冷却と伸長とを同時に行なうことにより開口されており、壁面に開口を有する表面に隣接する気泡および構造中のすべての気泡が液体を受け入れるウェブと、を含んでなる発泡構造体。

【請求項2】

(イ) ポリオレフィンから成る群、(ロ) スチレンポリマーから成る群、(ハ) ポリエステルから成る群、(ニ) エチレン/プロピレンターポリマーおよびポリビニルクロライド

10

20

から成る群、および／または（ホ）ポリフエニレンオキシドから成る群、から選択された少なくとも一種のプラスチックから作られた熱可塑性プラスチック発泡体である、請求項 1 に記載の成形構造体。

【請求項 3】

ポリエチレン（HDPE、LDPE、LLDPE）、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリプロピレンコポリマー（PPC）、エチレン／ビニルアセテートコポリマー（EVA）およびハロゲン化ポリオレフィンから選択された少なくとも一種のプラスチックから作られた熱可塑性プラスチック発泡体である、請求項 2 に記載の成形構造体。

【請求項 4】

ポリスチレン（PS）、ポリスチレンコポリマー（PSC）、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンコポリマー（ABS）、スチレン／無水マレイン酸および耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）から選択された少なくとも一種のプラスチックから作られた熱可塑性プラスチック発泡体である、請求項 2 に記載の成形構造体。

10

【請求項 5】

ポリアルキレンテレフタレート熱可塑性プラスチック発泡体である、請求項 2 に記載の成形構造体。

【請求項 6】

発泡プラスチックが熱可塑性ポリマー、または熱可塑性ポリマーのブレンド、または熱可塑性ポリマーと非熱可塑性ポリマーとのブレンドを含んでなる、請求項 2 に記載の成形構造体。

20

【請求項 7】

発泡プラスチックの出発材料が、少なくとも一種のポリマーと一種の発泡剤ならびに／または一種の核剤である、請求項 2 に記載の成形構造体。

【請求項 8】

ポリマーが 95 重量％以下のポリスチレンを含んでなり、核剤が 3 重量％以下のタルク、チヨーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび／またはクエン酸を含んでなり、発泡剤が 6 重量％以下のブタン、プロパンまたはこれらの混合物を含んでなる、請求項 7 に記載の成形構造体。

【請求項 9】

ある重量のポリマーを、同一オーダー重量の異種ポリマーで置換した、請求項 7 に記載の成形構造体。

30

【請求項 10】

異種ポリマーの重量がポリマーの重量よりも少ない、請求項 9 に記載の成形構造体。

【請求項 11】

異種ポリマーの重量が 0.2 乃至 9 重量％である、請求項 10 に記載の成形構造体。

【請求項 12】

発泡プラスチックが、出発材料としてのポリスチレン 90 重量％、タルク 3 重量％、ブタン 4 重量％以下およびポリプロピレンコポリマー 3 重量％以下を含有して成る、請求項 8 に記載の成形構造体。

【請求項 13】

ポリマーがポリスチレンであり、異種ポリマーがポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、エチレン／ビニルアセテートコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリウレタンから成る群から選択される、請求項 9 に記載の成形構造体。

40

【請求項 14】

発泡プラスチックの出発材料がポリマー、核剤、発泡剤、異種ポリマー、および添加剤としての湿潤剤である、請求項 9 に記載の成形構造体。

【請求項 15】

発泡プラスチックが、出発原料としてのポリスチレン粒体 87 重量％、タルク 3 重量％、ブタン、プロパンおよび水素含有フルオロアルカンから成る群から選択された発泡剤 4 重

50

量%、ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、およびポリエチレンから成る群から選択された異種ポリマー 3 重量%、および極性湿潤剤としてアルカンスルホネート 3 重量%を含有して成る、請求項 1 4 に記載の成形構造体。

【請求項 1 6】

密度が 0.020 乃至 0.350 g/cm^3 の範囲にある、請求項 1 4 に記載の成形構造体。

【請求項 1 7】

極性および非極性液体に対する発泡プラスチックの吸収力が発泡体密度の 1 乃至 30 倍である、請求項 1 5 または 1 6 に記載の成形構造体。

【請求項 1 8】

気泡の最大寸法が 1.0 mm である、請求項 1 に記載の成形構造体。

【請求項 1 9】

少なくとも 10 容量%の開口気泡を含有する、気泡が開口されたプラスチック発泡体の製造法であって、

少なくとも一種のポリマーおよび少なくとも一種の核剤を含有する混合物を温度 300 以下で第 1 押出工程で溶融させてポリマー溶融物を形成させ、

第 1 押出工程末期に前記ポリマー溶融物中に 350 バール以下の高圧で発泡剤を注入し、前記発泡剤を前記ポリマー溶融物と均一に混合し、

第 2 押出工程で、前記プラスチックの組成に基づいて予め決められた温度まで前記ポリマー溶融物を冷却し、気泡が開口された発泡体を押出しに付し、

前記ポリマー溶融物を押出して、開口気泡発泡フィルムを形成させる（ここで前記開口気泡は前記ポリマー溶融物を前記第 2 押出工程において、押出の直前に前記少なくとも一種のポリマーの疑塑性粘性温度の下限領域である溶融温度まで冷却されることにより形成され、前記第 2 押出工程における前記混合物の前記溶融温度が、同一の混合物からなる独立気泡発泡プラスチックの押出溶融温度よりも 10 乃至 20 % 高く設定されている）

ことを含んでなる、気泡が開口されたプラスチック発泡体の製造法。

【請求項 2 0】

掻取り、引掻き、または孔開けによる機械的処理により、または押出ダイから出た際に冷却と同時に伸長させることにより、発泡成形構造体の表面の少なくとも一つを部分的に開口させる、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

ある程度の重量のポリマーを同一オーダ重量の異種ポリマーで置換し、かつポリマー溶融物中の異種ポリマーの湿潤性を事実上ゼロに設定する、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

異種ポリマー添加の場合、独立気泡発泡プラスチックの押出時と同一温度で押出を実施する、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

（イ）ポリオレフィンから成る群、（ロ）スチレンポリマーから成る群、（ハ）ポリエステルから成る群、（ニ）エチレン/プロピレンターポリマーおよびポリビニルクロライド（PVC）から成る群、および/または（ホ）ポリフエニレンオキシドから成る群、から選択された少なくとも一種のプラスチックを溶融することによりポリマー溶融物を調製する、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 4】

ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、エチレン/ビニルアセテートコポリマーおよびハロゲン化ポリオレフィンから選択された少なくとも一種のプラスチックを溶融することによりポリマー溶融物を調製する、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

ポリスチレン（PS）、ポリスチレンコポリマー（PSC）、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー（ABS）、スチレン/無水マレイン酸および耐衝撃性ポリス

10

20

30

40

50

チレン (H I P S) から選択された少なくとも一種のプラスチックを溶融することによりポリマー溶融物を調製する、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

ポリアルキレンテレフタレートを溶融することによりポリマー溶融物を調製する、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

発泡剤として、飽和、不飽和または環状炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、水、窒素、二酸化炭素、またはこれらの混合物を使用する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 8】

発泡剤が、メタン、エタン、プロパン、プロペン、n - ブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、イソブタン、イソブテン、n - ペンタン、イソペンタン、2, 2 - ジメチルプロパンおよびシクロペンタンから成る群から選択される、請求項 2 7 に記載の方法。 10

【請求項 2 9】

プロパン 3 0 乃至 8 0 重量%と n - ブタン 2 0 乃至 7 0 重量%の混合物を発泡剤として使用する、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタンおよびポリテトラフルオロエチレンから成る群から選択した異種ポリマーを、ポリマー溶融物の基本原料としてのポリスチレン中に添加し、かつポリマー溶融物中の異種ポリマーにより気泡壁ウェブの機械的破壊なしに気泡壁を開口する、請求項 2 4 に記載の方法。 20

【請求項 3 1】

異種ポリマーを粒体、マスターバッチまたは粉体として添加し、かつポリマー溶融物基準で 0 . 2 乃至 9 重量%の量の異種ポリマーを添加する、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 3 2】

核剤としての炭酸、水、窒素、タルク、チョーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、および/またはクエン酸をポリマー溶融物基準で 0 . 0 5 乃至 5 重量%の量で添加する、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 3】

カチオン性、アニオン性、両性またはノニオン性化合物から成る湿潤剤をポリマー溶融物中に添加して、成形構造体の気泡壁に対する極性液体の相境界角を減少させる、請求項 2 4 に記載の方法。 30

【請求項 3 4】

アルカンスルホネートをマスターバッチの形態で湿潤剤中に計量し、かつポリマー溶融物基準で 0 . 1 乃至 1 0 重量%のアルカンスルホネートを使用する、請求項 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

成形構造体表面の一つをコロナ処理、コロナエアロゾル処理または分子コーティング処理 (M C S) して極性液体の吸収速度を増加させる、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 3 6】

湿気含有食品用の包装シェルの形態である材料を含んでなる、請求項 1 乃至 1 8 のいずれか一つに記載の成形構造体。 40

【請求項 3 7】

極性および/または非極性液体の吸引フィルターの形態である、請求項 1 乃至 1 8 に記載の成形構造体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は少なくとも 1 0 容量%の連続気泡を含む熱可塑性プラスチックから成る成形された構造体 (s t r u c t u r e)、成形構造体の製造法および成形構造体の用途に関する 50

。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

この成形構造体は連続気泡発泡プラスチックフィルムであって、独立気泡を含む発泡プラスチックフィルムとは対照的に、液体類を吸収できるものである。

【 0 0 0 3 】

発泡プラスチックフィルムは公知であり、特に発泡ポリスチレンフィルムは広く使用に供され、例えば包装用シェルとして使用され、さらに建築分野で特に絶縁材料として、例えば壁紙用下敷きとして、使用される。

【 0 0 0 4 】

一般に発泡プラスチックフィルムは熱可塑性プラスチックを発泡剤、特に気体発泡剤、と共に環状またはスロットダイまたは同時押出ダイから押出成形して製造する。プラスチック中に微細に分散していた発泡剤は押出ダイを出た直後に膨張して、極めて微細なバブルが発泡プラスチック成形品中に形成される。バブルの大きさは、温度および押出速度に関するプロセス条件によって変わる。したがって、得られる発泡プラスチックフィルム中には密にパックされた、気体充填独立気泡が含まれており、気泡中の気体は一般に空気および/または発泡剤残留物である。発泡プラスチックフィルムの優れた絶縁性は密にパックされた、気体充填独立気泡に本質的に依存し、このような独立気泡はある程度まで「静止」気体層、特に空気層を形成している。このような静止空気層の熱伝導性は小さい。

【 0 0 0 5 】

気泡が独立ではなく連続する、すなわち気泡が貫通通路を有する、場合の発泡プラスチックフィルムの挙動は完全に異なる。このような発泡プラスチックフィルムは、例えばスポンジのように液体類を貯蔵できる。このような連続気泡発泡体の場合、気泡は気体相を通じて互いに連結している。極端な場合、気泡はウェブだけから成る。

【 0 0 0 6 】

WO 90 / 1 4 1 5 9 号明細書中には微粉碎ポリエチレン発泡体から成る油吸収材が記載されているが、原材料である吸収性発泡プラスチックフィルムがどのように得られるかについては言及されていない。この発泡プラスチックフィルム上に機械的圧力を加えると、これまで独立気泡であったポリエチレン発泡体の大半の気泡が開口する。しかし、一部の気泡壁が機械的圧力により変形するために、発泡プラスチックフィルムの機械的強度と安定性が相当低下する。このようなフィルムは50%以上の連続気泡を含んでいよう。

【 0 0 0 7 】

EP - A - 0 0 9 0 5 0 7 号明細書には、連続気泡発泡ポリマー層および液体バリアー層としての独立気泡高分子量外層から成るファーストフード用シェル様包装材料が開示されている。例えば、両層に用いるポリマーとしてポリスチレンが使われる。この連続気泡発泡プラスチックフィルムは例えば重炭酸ナトリウムおよびクエン酸等の核剤を重量比で0.8乃至1.2および1.2乃至0.8の過剰量で添加すること以外は独立気泡外層の押出成形と同様に成形するが、発泡剤は使用しない。発泡剤を用いないので、単一混合室および単一押出スクリーだけが用いられる。この公知方法では連続気泡平均含有量50乃至90容量%の発泡ポリスチレン層が得られる。しかし、この公知方法では個々の気泡が互いに連結した気泡構造は得られず、発泡プラスチックフィルムの表面気泡だけが下部隣接気泡に連結しているだけで、気泡が互いに直接隣接し合い、かつ気泡壁によってのみ互いに分離されているような気泡構造は得られない。

【 0 0 0 8 】

特公平第3 - 5 7 3 4 8 号公報には、エチレンポリマー50乃至85重量%および水吸収時に膨潤しない吸収剤15乃至50重量%の均一混合物を含んでなる成形品から作られた湿気吸収性包装材料が開示されている。

【 0 0 0 9 】

特公昭第54 - 3 1 0 2 6 号公報には、連続気泡構造のポリプロピレン発泡体の製法が開示され、ここでは発泡剤または膨張剤としてのクロロフルオロ炭素、ならびに公知核剤の

10

20

30

40

50

添加の下で、プロピレンのホモポリマーまたはコポリマーを加圧下で加熱してゲル化させる。この押出ポリプロピレン発泡体は均一で微細な気泡構造を持ち、平均気泡直径 0.5 mm、密度は約 0.028 g/cm³ である。水に対するこのポリプロピレン発泡体の吸収力は発泡体密度の 3 乃至 7.6 倍である。

【0010】

本発明の目的は、広範囲に改変可能な連続気泡構造を有し、気泡相互が互いに連結して成り、かつ成形構造体内部に存在する気泡が気泡壁の機械的破壊無しに媒体透過性であるような発泡プラスチックを含んでなる成形構造体を提供することにある。

【0011】

10

本発明によれば、もし気泡が多面体様形状を有し、かつ互いに隣接して成り、スペースマトリックス中に配列した多面体様気泡のウェブの形状が完全に保たれ、個々の連続気泡の少なくとも二つの壁がオリフィスを有し、かつスペースマトリックスの機械的強度が維持されているならば、最初から述べたタイプの成形構造体により本発明の目的が達成される。

【0012】

本発明の他の態様では、表面に隣接する気泡が液体を取り入れ易いように成形構造体の表面の一つの少なくとも一部が開口されている。

【0013】

本発明の一態様における成形構造体は、(イ)ポリオレフィン、例えばポリエチレン(HDPE、LDPE、LLDPE)、塩素化ポリエチレン、例えばポリプロピレン(PP)、ポリプロピレンコポリマー(PPC)、エチレン/ビニルアセテートコポリマー(EVA)およびハロゲン化ポリオレフィン、から成る群、(ロ)スチレンポリマー、例えばポリスチレン(PS)、ポリスチレンコポリマー(PPSC)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー(ABS)、スチレン/無水マレイン酸および耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、から成る群、(ハ)ポリエステル、例えばポリアルキレンテレフタレート、から成る群、(ニ)エチレン/プロピレンターポリマーおよびポリビニルクロライド(PVC)から成る群、および/または(ホ)ポリフエニレンオキシド、から選択された少なくとも一種のプラスチックから作られた熱可塑性プラスチック発泡体である。

20

【0014】

30

この発泡プラスチック中には便宜上熱可塑性ポリマー、または熱可塑性ポリマーのブレンド(COポリマーも包含)、または熱可塑性と非熱可塑性ポリマーとのブレンドを含んでなる。

【0015】

他の態様では、この発泡プラスチックの出発材料は少なくとも一種のポリマーおよび少なくとも一種の気体発泡剤および/または一種の核剤である。またこの核剤は気体発泡剤としても機能し、逆にこの気体発泡剤は核剤として機能しうる。少なくとも一種のポリマーと気体発泡剤を必要とし、必要に応じて気泡構造調整剤も使用する。好ましいポリマーは 95 重量%以下のポリスチレンであり、好ましい核剤は 3 重量%以下のタルク、チヨーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび/またはクエン酸であり、好ましい発泡剤は 6 重量%以下のブタン、プロパン、炭酸ガスまたはこれらの混合物である。個々の成分の重量は、特に使用する押出機の種類に依存する。

40

【0016】

さらに本発明の他の一態様では、ある程度の重さのポリマーを同一オーダー重量の他のポリマーで置き換える。

【0017】

成形構造体のその他の態様は請求項 7 乃至 16 中に記載した特徴から明瞭に理解されるはずである。

【0018】

この発泡プラスチックフィルムの出発材料の使用量(重量基準)を変えることにより、連

50

続気泡構造の割合を広範に変更できる。後処理の結果として、後処理された側の連続気泡の割合が未処理側より多いフィルムが得られる。この発明によれば、連続気泡構造の割合が少なくとも50容量%の場合においてさえも、得られる硬質発泡プラスチックフィルムの引張り強さおよび弾性率等の機械的性質が、主として独立気泡構造の同一タイプの発泡プラスチックフィルムの性質に較べて事実上差異がないという利点がある。このことは、この発泡プラスチックフィルムの気泡は連続ではあるが、実際の気泡骨格は維持されたままであり、かつ機械的にも熱的にも変形または破壊されていないという事実に起因する。

【0019】

「気泡」なる用語は発泡プラスチックフィルム中に含まれるキャビティを意味するものと理解されるべきである。キャビティを取り巻く気泡壁が他の種類の媒体に対して非孔あき性または不透過性である場合には、これらの気泡は独立気泡である。このキャビティを取り巻く気泡壁の少なくとも二つがオリフィスを有し、その結果、物質の交換、特に流体媒体の交換、が隣接気泡間で可能な場合、連続気泡なる用語が使われる。

【0020】

独立または連続気泡の数は、硬質発泡体中の連続および独立気泡の容積画分を測定する標準法（例えばDIN4590）を用いて決定できる。連続気泡の容量%なる表示は、代表的容量単位による全容積を基準とした表示である。

【0021】

本発明の他の目的は、発泡プラスチックフィルムの公知押出方法に較べて工程に僅かの修正を加えた程度の、発泡プラスチックを含んでなる成形構造体の製法を提供することにある。この目的は、少なくとも一種のポリマーと核剤とから成るポリマー溶融物を第1押出工程で300以下で溶融させ、350バール以下の高圧下で発泡剤を第1工程末期にポリマー溶融物中に注入して均一に溶融物を混合し、次いで第2工程で押出に先立って120乃至250の溶融温度範囲に溶融物を冷却し、この際の溶融温度を独立気泡発泡プラスチックの押出時の溶融温度より10乃至20%高めに設定することにより達成される。

【0022】

上記の発泡プラスチックは、広い温度範囲で発泡が可能で安定な発泡体を与えるようなポリマー、すなわちポリスチレン等のアモルファスポリマー、である。結晶性ポリマーの場合には、結晶化温度の ± 2 以内に温度調節する。押出ダイのダイ圧、気体発泡剤の量および気泡サイズ等のプロセス変数を、温度に応じて調節して連続気泡特性を達成する。

【0023】

この方法の他の一態様では、発泡成形構造体表面の少なくとも一つを搔取り、引っ掻き、または孔開け等の機械的処理により部分的に開口するか、または押出ダイから出た直後に冷却と伸長とを同時に行なうことにより開口させる。この方法の変形では、ある程度の重量のポリマーを、ポリマー溶融物中で事実上湿潤性を示さない同一オーダー重量の異種ポリマーで置換する。

【0024】

製法に関する他の実施態様は、請求項20乃至30の記載から明らかである。

【0025】

このようにして製造した成形構造体は湿気含有食品包装材料および吸引フィルターとして使用されるが、必ずしもこれらのみに限定されるものではない。

【0026】

この発泡プラスチックフィルムの押出時の温度勾配に応じて、発泡フィルム内部に存在する連続気泡の程度が変わるが、表面は密閉されている。後処理すれば、連続気泡特性をこのフィルム表面の一方向に指向させることができる。以下、図面を参照しながら本発明をさらに詳しく述べる。

【0027】

図1Aは公知方法によるプラスチック溶融物の押出、続いて機械的圧力をこの押出發泡プラスチックフィルムに加えることにより得られた成形構造体11の一断面を示す概要図である。公知方法では熱可塑性プラスチック、例えばポリスチレン、の発泡の際に、独立気

10

20

30

40

50

泡構造のフィルムが形成される。ポリスチレンは押出成形により独立気泡構造の各種発泡製品を与える。所望物性を得るために異なった発泡剤や核剤が使用される。発泡プラスチックの気泡サイズ、密度および構造、ならびに連続気泡特性が得られるか否かは物理的変数および添加剤により要望通りの変更ができる。製造される、独立気泡構造を有する発泡プラスチックは各種の分野に使用でき、低密度、絶縁力および変形能等の特定の物性が利用される。成形構造体 11 の表面 20 に機械的圧力を加えると、表面 20 に直接隣接している最初の独立気泡 12 およびその下部気泡 14 が機械的に破壊されて開口し、その結果オリフィス 17 が気泡壁 15 および 16 中に形成される。この気泡壁の複数ウェブ 13 が機械的変形を起こす結果、個々の気泡および成形構造部材のスペースマトリックス 18 が機械的強度を失う。その結果、成形構造体 11 の複数上層部が硬質発泡体から崩壊して発泡プラスチックフィルムが柔軟になる。このようなことはポリエチレンから成るフレキシブル発泡体およびそれから誘導した発泡体に就いても同様に言える。

10

【0028】

図 1 B は熱可塑性プラスチックを含んでなる本発明の成形構造体 1 を示し、気泡 2 および 4 は最高サイズ 1.0 mm、特に 0.4 mm、の多面体様をなし、互いに隣接している。成形構造体 1 の表面 10 は最初は独立気泡であるが、掻取り、引っ掻きまたは孔開け等の機械的処理、または押出時に冷却と伸長とを同時に行なうことにより開口する。孔開けは針状工具 9 による表面 10 の所謂ニードリングである。気泡 2 および 4 はスペースマトリックス 8 または気泡骨格を形成し、形状は損われておらず、すなわちオリフィス 7 を有する気泡壁 5 および 6 は何等の機械的変形を受けていない。連続気泡 4 のそれぞれの二つの壁 5、6 はこのようなオリフィス 7 を有する。図 1 a の成形構造体 11 に較べて変形していないウェブ 3 は、各オリフィス 7 の両側に位置している。符号 2 は気泡 10 に直接隣接している気泡を指し、その下部の気泡は符号 4 で示してある。

20

【0029】

例えば、図 2 は本発明による成形構造体の製造用押出機の代表的説明図であるが、この押出機は独立気泡発泡プラスチックの製造に使用する公知装置と異なるところはない。原料ホッパー 22 経由で、第 1 押出機 21 を核剤含有プラスチック粒体で満たす。この押出機では、プラスチック粒体と核剤との混合物を均一に混合し、プラスチック粒体の種類に応じて混合物を 300 以下に加熱する。第 1 押出機 21 において、このプラスチック溶融物を発泡剤インジェクター 23 により 350 バール以下の高圧で発泡剤で処理する。この発泡剤をプラスチック溶融物と均一に混合後、混合物を第 2 押出機に供給し、ここで押出に先立ってプラスチック溶融物を例えば 120 乃至 250 の、疑塑性粘性温度の下限領域の溶融温度まで冷却する。この溶融温度はプラスチック溶融物が独立気泡発泡プラスチックを与えるプラスチック溶融物の押出溶融温度よりも 10 乃至 20 % 高めである。例えば基本材料がポリスチレンの場合、プラスチック溶融物の溶融温度は約 170 、一方押出ダイから出たポリスチレンの溶融温度は通常約 150 である。温度は制御因子の一つである。密度、気泡サイズおよびダイ圧等の変数もまた使用できる。

30

【0030】

独立気泡発泡プラスチックの製造では、押出ダイから出る約 150 の発泡剤または気体発泡剤の圧力は、冷却の結果としてプラスチック溶融物を可塑状態からおおよそその弾性状態に転換させる効果がある。発泡剤の急速な蒸発および膨張ならびに約 20 の温度損失が押出ダイで生起する。次いで押出发泡プラスチックをさらに徐冷する。

40

【0031】

図 3 は環状押出ダイにおけるプラスチック溶融物の温度の関数としての、ポリスチレン発泡体の独立および連続気泡構造形成を示すグラフである。下側の曲線から判るように、このポリスチレン発泡体の気泡は約 155 以下では実質的に独立気泡である。このポリスチレン溶融物の温度が環状押出ダイ出口においてさらに上昇するにつれて、ポリスチレン発泡体の気泡が開口をはじめ、約 170 のポリスチレン溶融物出口温度では気泡の殆どが開口している。独立気泡ポリスチレン発泡体の通常の製造温度範囲は 140 乃至 150 である。ここでは核剤としてタルクを基本的原材料のポリスチレン中に添加する。グラ

50

フ3の上側の曲線は環状ダイのポリスチレン溶融物の出口温度135乃至170の範囲に亘って実質的に連続気泡構造を有するポリスチレン発泡体を示す。このポリスチレン発泡体の出発原料はポリスチレン粒体と、核剤としてのタルクおよび異種ポリマーである。このグラフは、環状押出ダイのポリスチレン溶融物出口温度を適切に上昇させるか、または通常の温度範囲140乃至150、特に150、におけるポリスチレン発泡体の公知標準処方に異種ポリマーを添加するかの何れかによりポリスチレン発泡体の連続気泡構造が達成できることを示している。

【0032】

連続気泡ポリマー発泡体を達成するための一層の高温については、独立気泡ポリマー発泡体の押出温度よりも10乃至20高いことが必要であることは一般的事実である。押出ダイ温度が一層高いので、他の点では独立気泡発泡プラスチックの製造条件と同じ条件と処方の下では気泡中に閉じ込められた発泡剤が柔軟な気泡壁を均一に開口させ、次いで押出ダイの外側の冷却相においてスキン層が発泡プラスチックフィルムを被覆する。この発泡プラスチックフィルム表面を搔取り、引っ掻きまたは突き刺す、すなわち機械的に孔開けすると、連続気泡構造となり、このものは非極性液体、すなわち油状液体の吸収に適する。表面の開口は押出發泡プラスチックの冷却と延伸とを同時に行うことによっても達成できる。

【0033】

温度を一層高温に設定する結果、粘度が減少し、かつガス圧の上昇により気泡壁が破裂や変形なしに開口する結果、連続気泡構造の効果が得られる。さらに冷却した結果として気泡が表面で塞がって機械的处理により開口しなければならない場合でさえも、発泡プラスチックフィルム内部の気泡は閉じず、すなわち依然として連続気泡として残る。

【0034】

図4のグラフでは、押出ダイ中の、または押出ダイ出口のポリマー溶融物の温度範囲()を種々のアモルファスポリマーに就いて記載したものである。この場合のポリマーの陰影をつけた温度範囲は独立気泡構造に適し、一方関連ポリマーの陰影をつけなかった一層の高温領域は連続気泡構造の製造領域である。結晶性ポリマーの場合、この溶融温度は発泡体を押出しようするためには結晶化温度に近接(±2)している必要がある。アモルファスポリマーの場合の陰影をつけた、および陰影をつけてなかった両温度領域では、ポリマー溶融物中に注入すべき発泡剤の量は各温度範囲の最低温度では少なく、かつ微細気孔の気泡構造が得られることは事実である。各温度範囲の最高温度では比較的大量の発泡剤が注入され、粗大気孔の気泡構造が得られる。当然乍ら気泡サイズも発泡剤以外の変更により制御可能である。

【0035】

発泡プラスチックを与える熱可塑性ポリマーは、(イ)ポリオレフィン、例えばポリエチレン(HDPE、LDPE、LLDPE)、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)、ポリプロピレンコポリマー(PPC)、エチレン/ビニルアセテートコポリマー(EVA)およびハロゲン化ポリオレフィン、から成る群、(ロ)スチレンポリマー、例えばポリスチレン(PS)、ポリスチレンコポリマー(PS-C)、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー(ABS)、スチレン/無水マレイン酸および耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、から成る群、(ハ)ポリエステル、例えばポリアルキレンテレフタレート、から成る群、(ニ)エチレン/プロピレンターポリマーおよびポリビニルクロライド(PVC)から成る群、および/または(ホ)ポリフエニレンオキシドから成る群、から選択されたポリマーである。これらのリストは単なる例示であり、これらのみにに限定されることを意味するものではない。

【0036】

また発泡プラスチックは熱可塑性(コ)ポリマー、または熱可塑性(コ)ポリマーと非熱可塑性(コ)ポリマーとのブレンドからも製造でき、これらブレンドの例中にはポリプロピレン/ポリエチレン、ポリプロピレン/ポリブチレンまたはポリプロピレン/ポリエチレン/ポリブチレンターポリマーが包含される。

10

20

30

40

50

【0037】

発泡プラスチック出発材料は上記ポリマー、コポリマーまたはブレンド、核剤および発泡剤から成る粒体、粉体またはマスターバッチである。

【0038】

連続気泡押出ポリマー発泡体の製造に際して、ある程度の重量のポリマーを同一オーダ - 重量の異種ポリマーで置換することもできる。一般に異種ポリマーの重量は置換されるポリマーの重量よりも少なく、0.2乃至9重量%、特に2乃至5重量%、である。押出機の種類により、異種ポリマーの量を約6重量%から9重量%までの範囲で増加させる必要があるかもしれない。湿潤剤等の添加剤もこれらの出発原料中に添加でき、これにより特に極性液体に対する吸着力が向上する。発泡プラスチックの密度は0.02乃至0.35 g/cm^3 であり、極性液体に対する吸着力はこのフォーム密度の1乃至30倍、特に8乃至10倍、である。

10

【0039】

異種ポリマーの選択は、ポリマーマトリックス中での異種ポリマーの湿潤性が事実上ゼロ、すなわちポリマーマトリックスと異種ポリマーとの親和性が極く僅かであるような異種ポリマーを選択する。可能性のある異種ポリマーの作用機構を次に述べるが、他の説を必ずしも排除するものではない。

【0040】

「異種ポリマー」なる用語は、ポリマー発泡体マトリックス中に相溶しないために分散相を形成するようなアモルファス、結晶性または半結晶性熱可塑性プラスチックを指す。その形態学的形状は図5Aにみられるような液滴状である。この場合、ポリプロピレン粒子から成る異種ポリマーがポリスチレン発泡体マトリックス中に封入されたポリスチレンマトリックスを示している。ポリスチレン発泡体マトリックス中のポリプロピレン粒子の拡大図(図5A)に見られるように、ポリスチレン発泡体マトリックスとポリプロピレン粒子との間の相界面における接着力は極めて小さい。発泡体の製造方法において気泡壁の伸びが著しいと、界面でのクラッキングが起こり、特に気泡壁が極端に薄い場合にはポリスチレン発泡体が連続気泡構造になる。

20

【0041】

気泡壁のクラッキングを図5Bに示す。この気泡壁の厚さは約3 μm であり、異なった2種のポリマーの相界面間に生じたクラッキングであるために、この気泡壁は実質的にその形状を維持したままで変形していないのが観察できる。相界面の冷却期間中の体積収縮はポリスチレンに較べて半結晶性ポリマー、すなわち当該ポリプロピレン、の方が一層大きいので、このクラッキングはさらに増加する。150乃至100の同一温度における比容積変化はポリプロピレンの方が遥かに大きいことが知られているからである。

30

【0042】

発泡剤としては飽和、不飽和または環状の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、水、窒素、二酸化炭素またはこれらの混合物が挙げられる。好ましくはメタン、エタン、エテン、プロパン、プロペン、n-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブタン、イソブテン、n-ペンタン、イソペンタン、2,2-ジメチルペンタンおよびシクロペンタンから選択する。具体的にはプロパン30乃至80重量%とn-ブタン20乃至80重量%比の混合物が挙げられ、また特にポリスチレン発泡体の場合、n-ブタンの単独使用もできる。一般に、炭酸、水、窒素、タルク、チヨーク、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムおよび/またはクエン酸を0.1乃至5重量%(ポリマー溶融物基準)の量で核剤として添加する。異種ポリマーは一般にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマー、ポリスチレン、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタンおよびポリテトラフルオロエチレンから成る群から選択される。この異種ポリマーは粒体、粉体またはマスターバッチとして使用し、添加量はポリマー溶融物基準で0.2乃至9重量%である。

40

【0043】

調製すべきポリマー溶融物の出発材料中に異種ポリマーを添加する際には、押出ダイの出

50

口最適温度として約 150 が維持される。湿潤剤を添加しなくても、得られる発泡プラスチックフィルムはすでに非極性液体、すなわち油に類似した液体、の吸収には適する。例えば水のような極性液体の吸収の場合は状況が異なり、水滴の場合には表面張力の関係で一般に球形をなす結果、発泡プラスチックフィルムと極性液体の液滴の表面間の相境界角が一般に著しく大きく、その結果極性液体が吸収されない。気泡壁に対する、または発泡プラスチックフィルム表面に対する極性液体の相境界角を小さくするために、カチオン性、アニオン性またはノニオン性湿潤剤をポリマー溶融物中に添加する。特にアルキルスルホネートの一種をマスターバッチの形態でポリスチレン溶融物中に添加する。アルキルスルホネートまたはその混合物の添加量は一般に 0.1 乃至 10 重量%、好ましくは 0.5 乃至 5 重量%、(溶融物基準)である。

10

【0044】

極性液体の吸収速度を向上させるために、プラスチックフィルムの表面の一つを例えばコロナまたはコロナエアロゾル処理する。この発泡プラスチックフィルム表面の一つを所謂ミスト法により分子被覆して極性液体の吸収速度を向上させたり、水性液体、エマルジョン等から極性または非極性成分のいずれかを選択的に吸収させることも可能である。

【0045】

得られた連続気泡発泡プラスチックフィルムの厚さは限定されず、シート、異形材および塊状等に成形できる。特に吸引フィルターおよび食品もしくは他の湿気含有食品包装用の包装用シェルとして利用される。

【0046】

20

図6は発泡プラスチックフィルムの気泡構造を示す拡大した概要断面図であり、それらの液体吸収挙動を示している。

【0047】

図6Aは基本的処方を用いて製造した連続気泡ポリスチレン発泡体を示し、これについては次の例において述べる。このポリスチレン発泡体の出発材料はポリスチレン粒体および核剤としてのタルクである。この連続気泡構造は押出ダイ出口での高温により達成される。図6Aから判るように、このようなポリスチレン発泡体は例えば油等の非極性液体に対して優れた吸収性を示し、この液体が発泡体表面から容易に連続気泡の内部に流れうることを意味している。図6Bから明らかなように、例えば水のような極性液体に対する吸収性に関しては状況が異なる。水滴が有する大きな表面張力に起因して、ポリスチレン発泡体と水滴表面間に比較的大きな相境界角が形成される結果、水滴の連続気泡中への浸透が阻害される。非極性および極性液体に対する同様な挙動が、発泡体製造時に異種ポリマーの一種を基本処方に添加し、かつ押出ダイ温度が約 150 である場合の連続気泡ポリスチレン発泡体の場合にも観察される。

30

【0048】

図6Cおよび6Dは極性および非極性液体に対する吸収挙動を示すもので、ポリスチレン発泡体製造時に湿潤剤の一種を基本処方に添加してあり、該湿潤剤は図6Cおよび図6Dの断面のポリスチレンマトリックス中およびポリスチレン気泡壁中に黒点でそれぞれ示してある。湿潤剤が原因で、極性液体、特に水、の相境界角が小さくなる結果、極性液体が連続気泡中に容易に流入する。

40

【0049】

図6Eは湿潤剤の添加なし、および予備処理なしの場合の連続気泡ポリスチレン発泡体の吸収性が、コロナ放電またはコロナエアロゾル放電を用いて活性化、すなわち促進、できることを示したものである。このポリスチレン発泡体は 170 の高温押出ダイまたは公知押出温度 150 のいずれかで製造できるが、この場合には異種ポリマーの一種が添加されている。

【0050】

図6Fは湿潤剤を含有するポリスチレン発泡体中への極性液体の吸収性がコロナ処理により活性化、すなわち促進できることを示す。図6Eおよび6Fのポリスチレン発泡体の実施態様の場合、非極性(油)または極性(水)液体が両成分含有液体から選択的に吸収さ

50

れる。

【 0 0 5 1 】

【 実施例 】

発泡体密度 7 0 乃至 7 5 g / L の連続気泡ポリスチレン発泡体の例を表 1 に示す。例 A では、ポリスチレン溶融物の出発材料の標準処方、すなわち 9 5 重量 % ポリスチレン粒体、核剤としての 1 重量 % タルクおよび発泡剤としての 4 重量 % ブタンまたはハロゲン化炭化水素を用いる。押出ダイ出口温度は約 1 7 0 である。例 B および C それぞれの場合、約 3 重量 % の異種ポリマーが添加され、一方発泡剤の量は変わらず、核剤の量は 3 重量 % に増加させる。押出工程中のダイ温度は 1 5 0 である。したがってポリスチレン粒体の量はそれぞれ 9 0 および 8 7 重量 % である。さらに、例 C では 3 重量 % のアルキルスルホネートである湿潤剤も添加される結果、得られるポリスチレン発泡体は極性または非極性液体に対する優れた選択性を有する。例 D によるポリスチレン発泡体は 9 2 重量 % ポリスチレン、1 重量 % 核剤、3 重量 % 湿潤剤、および 4 重量 % 発泡剤を含み、異種ポリマーは含有しない。押出工程中のダイ温度は 1 7 0 である。フォーム密度、水に対する最高吸収量およびポリスチレン発泡体の吸収力は表 2 に示す通りである。液体吸収量は次式：

$$\text{液体吸収量} = \rho L \left(1 - \frac{\rho F}{\rho PS} \right)$$

式中、液密度 L 、発泡体密度 F 、およびポリスチレン密度 PS はそれぞれ g / L 単位である。

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

10

20

	A	B	C	D
	標準処方	油状液体の	水性液体の	水性液体の
	選択吸収	選択吸収	選択吸収	選択吸収
P S 粒 体	9 5 %	9 0 %	8 7 %	9 2 %
核 剤 (例 , タ ル ク)	1 %	3 %	3 %	1 %
異 種 ポ リ マ ー (例 , P E , P P , P P C , E V A)	—	3 %	3 %	—
湿 潤 剤 (例 , ア ル キ ル ス ル ホ ネ ー ト)	—	—	3 %	3 %
発 泡 剤 (例 , プ タ ン , ハ ロ ゲ ン 化 炭 化 水 素 等 の ア ル カ ン 類	4 %	3 %	4 %	4 %
集 合 気 泡 構 造 (微 細)	連 続	連 続	連 続	連 続
≤ 0 . 4 m m				

10

20

30

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

フォーム密度 (g/L)	水に対する 最高液体吸収量 (g/L)	吸収力
30	971.4	32.4
40	961.9	24.0
50	952.4	19.0
60	942.9	15.7
70	933.3	13.3
80	923.8	11.5
90	914.3	10.2
100	904.8	9.0

10

20

【図面の簡単な説明】

【図1】Aは連続気泡構造を有する発泡プラスチックフィルムの一断面図（気泡が機械的圧力により開口している）。Bは本発明による連続気泡構造を有する発泡プラスチックフィルムの一断面図。

【図2】本発明による連続気泡発泡プラスチックフィルムの縦列押出装置の透視図。

【図3】押出ダイから出たポリスチレン溶融物の温度と、押出プラスチックフィルムの連続および独立気泡構造形成との関係を示すグラフ。140～150の温度域はポリスチレン発泡体製造時の慣用温度域である。

30

【図4】図4は押出ダイから出た各種プラスチック溶融物の温度と、発泡プラスチックフィルムの連続気泡および独立気泡構造形成との関係を示すグラフ。

【図5】発泡プラスチックフィルムの気泡構造中または気泡壁中の異種ポリマー粒子の配列を示す概要図。

【図6】発泡プラスチックフィルムの気泡構造およびその液体吸収挙動を示す拡大概要断面線図。

【符号の説明】

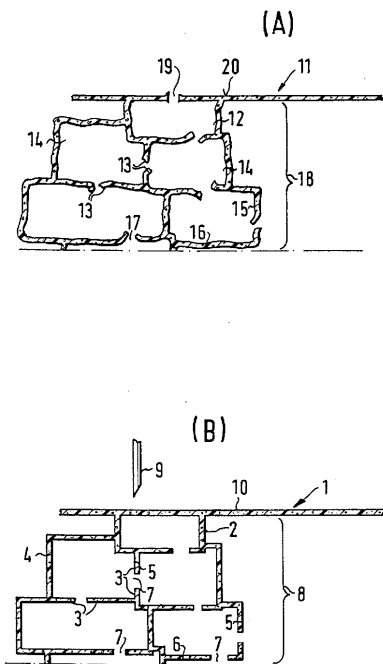
- 1、11 構造部材
- 2、12 気泡
- 3、13 ウェブ
- 4、14 気泡
- 5、6、15、16 気泡壁
- 7、17 オリフィス
- 8、18 スペースマトリックス
- 9 針状工具
- 10、20 表面
- 21 第1押出機
- 22 原料ホッパー

40

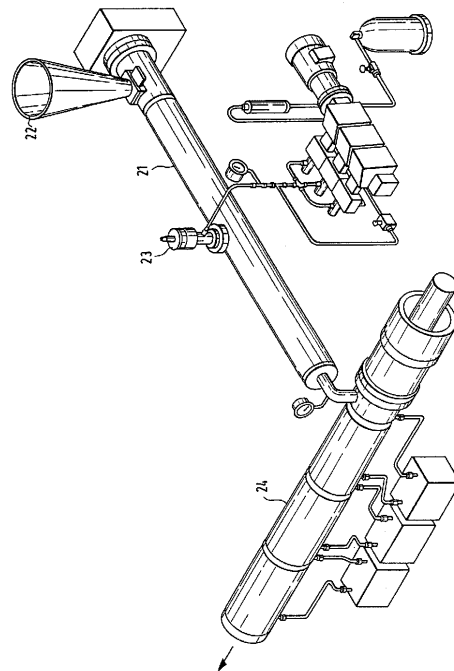
50

- 2 3 発泡剤インジェクター
- 3 1 ポリスチレンマトリックス
- 3 2 ポリプロピレン粒子
- 3 3 ポリプロピレン
- 4 1 油性物質
- 4 2 発泡体表面
- 4 3 ポリスチレン気泡壁
- 4 4 水
- 4 5 湿潤剤

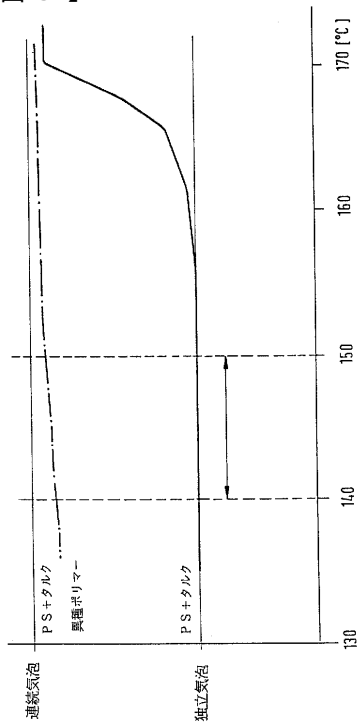
【図 1】



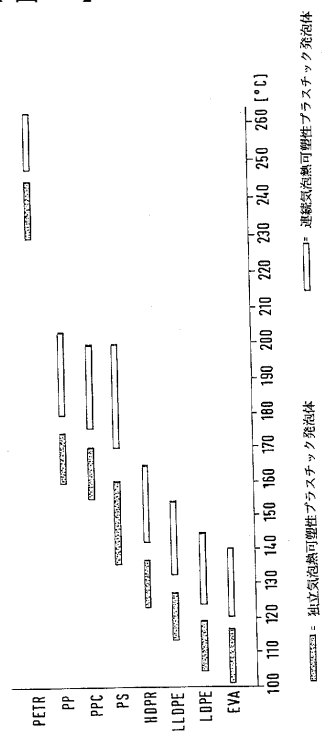
【図 2】



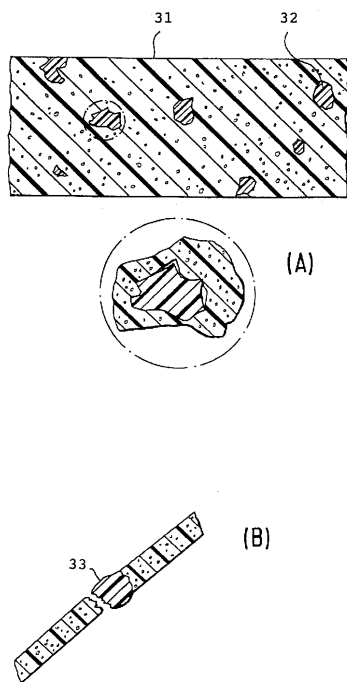
【図 3】



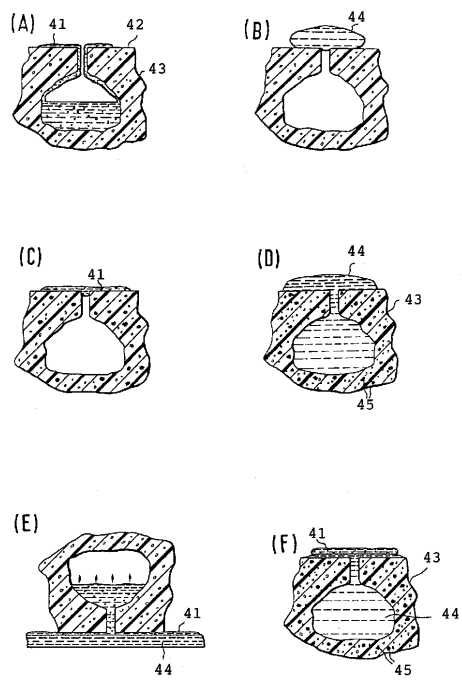
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 フープ、アー、ゲー、フォンケン
オランダ国ウェールト、オラニエブライン、175
- (72)発明者 ヘンドリック ヤン、ムンテンダム
オランダ国デン、ハーク、ファン、ストルクウェーク、7アー
- (72)発明者 ヨス、ファン、デル、フーベン
オランダ国ホルン、グラーフ、フィリップ、ストラート、15
- (72)発明者 ウド、ピケ
ドイツ連邦共和国バート、ゾーデン、アドルフ コルピング シュトラーゼ、6

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 実開平02-055816(JP,U)
特開昭53-124574(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08J 9/04,9/36
B29C 67/20,47/00-47/08