(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3563518号
(P3563518)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08J 9/04　C08J 9/04 CES
// C08L 51:06　C08J 9/04 101
C08L 51:06

請求項の数 5　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-2600
(22)出願日　平成8年1月10日(1996.1.10)
(65)公開番号　特開平9-188774
(43)公開日　平成9年7月22日(1997.7.22)
審査請求日　平成13年12月14日(2001.12.14)

(73)特許権者　000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号
(74)代理人　100065226
弁理士　朝日奈　宗太
(74)代理人　100098257
弁理士　佐木　啓二
(72)発明者　大倉　徹雄
大阪府茨木市中津町２０－６清風寮
(72)発明者　三山　治
大阪府摂津市学園町１－２－３１
(72)発明者　冨田　春生
兵庫県神戸市須磨区多井畑東町２８－１

審査官　内田　靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改質ポリプロピレン系樹脂からなる発泡体およびその製法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえた改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させてうる密度が０．０１～０．５ｇ／ｃｍ^{3}の発泡体の製法。
【請求項２】
独立気泡率が５０％以上である請求項１記載の発泡体の製法。
【請求項３】
前記改質ポリプロピレン系樹脂と発泡剤とを溶融混練したのち押し出すことにより発泡させる請求項１または２記載の発泡体の製法。
【請求項４】
ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対し、イソプレン単量体０．１～１００重量部およびラジカル重合開始剤０．１～１０重量部を溶融混練する請求項１、２または３記載の発泡体の製法。
【請求項５】
請求項１、２、３または４記載の製法により製造される発泡体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、改質ポリプロピレン系樹脂からなる発泡体およびその製法に関する。さらに詳

しくは、本発明は、重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえられる改質ポリプロピレン系樹脂からなる発泡体、およびその製法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に、軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などとして、幅広く利用されている。なかでも、ポリプロピレン系樹脂からなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であるため、なかでもとくに、緩衝材として好適に利用されている。

【０００３】

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂は、結晶性樹脂であるために、溶融時の粘度および抗張力が低く、この樹脂を発泡させるばあい、発泡時に気泡壁の強度が充分に保持されない。また、この樹脂はガスバリア性が低いので、この樹脂を発泡させるときに、発泡剤から発生する気体が気泡より外部へ散逸されやすい。そのため、ポリプロピレン系樹脂を発泡させることにより、外観の優れた、独立気泡率が高く、低密度の発泡体をうることが困難であった。

【０００４】

ポリプロピレン系樹脂の発泡性を改良する方法として、たとえばポリプロピレン系樹脂に架橋助剤を添加してその分子を架橋させる方法（たとえば、特公昭４５－４０４２０号公報参照）やポリプロピレン系樹脂にポリエチレンをブレンドして、これを発泡させる方法（たとえば、特公昭４４－２５７４号公報参照）などがあげられる。

【０００５】

しかしながら、これらの方法を用いても、発泡性の改良効果は充分なものではない。

【０００６】

また、特開平４－１０３６４２号公報には、プロピレン重合体と非共役ジエンとを溶融混練することによりプロピレン－非共役ジエン共重合体をえ、これを発泡させる方法が開示されているが、イソプレンを用いる方法については、なんら触れられていない。

【０００７】

このように、ポリプロピレン系樹脂の発泡性を充分に改良し、その樹脂を用いて発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、密度が低い発泡体を製造する方法が見出されていないのが現状であった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発泡性の改良された改質ポリプロピレン系樹脂からなる耐熱性に優れ、発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、低密度であり、外観美麗な発泡体を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、ポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを、該ポリプロピレン系樹脂が溶融する温度であり、かつ該ラジカル重合開始剤が分解しうる温度のもとで、混練することによりえた改質ポリプロピレン系樹脂の発泡性が、溶融混練する前のポリプロピレン系樹脂（以下、「改質前のポリプロピレン系樹脂」ということもある）の発泡性に対して著しく改良されており、かつ耐熱性に優れ、この改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させることにより、耐熱性に優れ、独立気泡率が高く、かつ低密度であり、外観美麗な発泡体がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【００１０】

すなわち、本発明は、重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえた改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させてうる密度が０．０１～０．５ｇ／ｃｍ^{3}の発泡体の製法に関する。

【００１１】
また、本発明は、前記改質ポリプロピレン系樹脂と発泡剤とを溶融混練したのち、押し出すことにより発泡させる発泡体の製法に関する。
【００１２】
また、本発明は、前記のそれぞれの製法により製造される発泡体に関する。
【００１３】
【発明の実施の形態】
本発明における改質ポリプロピレン系樹脂は、重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえられ、溶融時の粘度、とくに溶融時の伸長粘度が高いので、この改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させてうる発泡体は発泡倍率が高く、独立気泡率が高く、低密度であるという特徴を有する。
【００１４】
本発明において、改質ポリプロピレン系樹脂の発泡性が著しく改良される理由は明らかではないが、重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とのうち、いずれが欠けたばあいであっても、本発明の目的は達成されない。
【００１５】
このようにしてえられる改質ポリプロピレン系樹脂は、発泡時の気泡壁の強度が高いので、発泡させるときに気泡壁が容易に破壊されない。
【００１６】
このような改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させることにより、独立気泡率が高く、低密度であり、すぐれた外観を有し、好適な耐熱性を有し、好適な機械特性を有する発泡体をうることができる。
【００１７】
本発明に用いうる改質前のポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体、プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体などの結晶性の重合体があげられ、剛性が高く、安価であるという点からは前記ポリプロピレン単独重合体が好ましく、剛性および耐衝撃性がともに高いという点からは前記プロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体が好ましい。改質前のポリプロピレン系樹脂がプロピレンとほかの単量体とのブロック共重合体またはプロピレンとほかの単量体とのランダム共重合体であるばあい、ポリプロピレン系樹脂の特徴である高結晶性、高い剛性および良好な耐薬品性を保持する点から、含有されるプロピレン単量体成分が全体の７５重量％以上であることが好ましく、全体の９０重量％以上であることがさらに好ましい。
【００１８】
前記改質前のポリプロピレン系樹脂において、プロピレンと共重合しうるほかの単量体としては、エチレン、α－オレフィン、環状オレフィン、ジエン系単量体およびビニル単量体よりなる単量体の群から選ばれた１種または２種以上の単量体があげられる。また、この単量体としてはプロピレンと共重合しやすく、安価である点から、エチレン、α－オレフィンまたはジエン系単量体が好ましい。
【００１９】
前記のプロピレンと共重合しうるα－オレフィンの例としては、ブテン－１、イソブテン、ペンテン－１、３－メチル－ブテン－１、ヘキセン－１、３－メチル－ペンテン－１、４－メチル－ペンテン－１、３，４－ジメチル－ブテン－１、ヘプテン－１、３－メチル－ヘキセン－１、オクテン－１、デセン－１などの炭素数が４～１２のα－オレフィンがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうる環状オレフィンの例としては、シクロペンテン、ノルボルネン、１，４，５，８－ジメタノ－１，２，３，４，４ａ，８，８ａ－６－オクタヒドロナフタレンなどがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうるジエン系単量体の例としては、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－オクタジエンなどがあげられる。また、前記のプロピレンと共重合しうるビニル単量体の例としては、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、無水マレイン酸などがあげられる。

【００２０】

これらの単量体のうち、エチレンまたはブテン－１が安価である点からさらに好ましい。

【００２１】

前記の改質前のポリプロピレン系樹脂の分子量（重量平均分子量）は入手しやすく、安価であるという点から、１０万～１００万の範囲内にあることが好ましい。

【００２２】

改質前のポリプロピレン系樹脂には、必要に応じて、ほかの樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。前記ほかの樹脂またはゴムとしては、たとえばポリエチレン；ポリブテン－１、ポリイソブテン、ポリペンテン－１、ポリメチルペンテン－１などのポリα－オレフィン；プロピレン含有量が７５重量％未満のエチレン／プロピレン共重合体、エチレン／ブテン－１共重合体、プロピレン含有量が７５重量％未満のプロピレン／ブテン－１共重合体などのエチレンまたはα－オレフィン／α－オレフィン共重合体；プロピレン含有量が７５重量％未満のエチレン／プロピレン／５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体などのエチレンまたはα－オレフィン／α－オレフィン／ジエン系単量体共重合体；エチレン／塩化ビニル共重合体、エチレン／塩化ビニリデン共重合体、エチレン／アクリロニトリル共重合体、エチレン／メタクリロニトリル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリルアミド共重合体、エチレン／メタクリルアミド共重合体、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレン／メタクリル酸共重合体、エチレン／マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／アクリル酸金属塩共重合体、エチレン／メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン／スチレン共重合体、エチレン／メチルスチレン共重合体、エチレン／ジビニルベンゼン共重合体などのエチレンまたはα－オレフィン／ビニル単量体共重合体；ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン系共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル系共重合体などがあげられる。

【００２３】

改質前のポリプロピレン系樹脂に対するこれらほかの樹脂またはゴムの添加量は、この樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常２５重量％程度以下であることが好ましい。

【００２４】

さらに、前記の改質前のポリプロピレン系樹脂には必要に応じて、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、金属石鹸、制酸吸着剤などの安定剤または架橋剤、連鎖移動剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加して

もよい。

【００２５】

これら改質前のポリプロピレン系樹脂（各種の添加材料を含むばあいもある）は粒子状のものであってもペレット状のものであってもよく、その大きさや形はとくに制限されるものではない。

【００２６】

また、前記の添加材料（ほかの樹脂、ゴム、安定剤および／または添加剤）を用いるばあいは、この添加材料は予め改質前のポリプロピレン系樹脂に添加されているものであっても、この改質前のポリプロピレン系樹脂を溶融するときに添加されるものであってもよく、また改質ポリプロピレン系樹脂を製造したのちに適宜の方法でこの改質ポリプロピレン系樹脂に添加されるものであってもよい。

【００２７】

本発明における改質ポリプロピレン系樹脂は、重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とこのイソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練することにより製造されてもよい。

【００２８】

前記イソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体としては、たとえば塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどがあげられる。

【００２９】

前記イソプレン単量体と、このイソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体とが併用されるばあい、イソプレン単量体１００重量部に対して、イソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体が１００重量部未満で併用されることが好ましく、７５重量部未満で併用されることがさらに好ましい。イソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体の量が、前記の範囲を超えると、好適な形状や外観を有する発泡体をうることができない傾向がある。

【００３０】

前記イソプレン単量体の添加量（イソプレン単量体とこのイソプレン単量体に共重合可能なほかのビニル単量体とを併用するばあいは、その合計添加量）としては、改質前のポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．１～１００重量部、とくに１～５０重量部であることが、改質ポリプロピレン系樹脂の発泡性を充分に改良し、かつ改質前のポリプロピレン系樹脂粒子の有する好適な耐熱性、耐薬品性、機械特性などの特性を損なわないという点で好ましい。

【００３１】

前記ラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物またはアゾ化合物などがあげられるが、本発明においては、ポリプロピレン系樹脂のポリマー分子に対し、水素引き抜き能を有するラジカル重合開始剤などの化合物の存在が必要である。

【００３２】

このラジカル重合開始剤としては、一般に過酸化物、アゾ化合物などがあげられ、具体的には、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド；１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール；パーメタンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイド

ロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド；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、α，α´－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、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３などのジアルキルパーオキサイド；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；ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ジ－２－メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；ｔ－ブチルパーオキシオクテート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの有機過酸化物の１種または２種以上があげられる。これらのうち、とくに水素引き抜き能が高いものが好ましく、そのようなラジカル重合開始剤としては、たとえば１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール；ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、α，α´－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、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３などのジアルキルパーオキサイド；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；ｔ－ブチルパーオキシオクテート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジ－ｔ－ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの１種または２種以上があげられる。

【００３３】

前記ラジカル重合開始剤の添加量は、改質ポリプロピレン系樹脂の溶融粘度が過度に低下せず、かつ経済的であるという点から、改質前のポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．１～１０重量部の範囲内にあることが好ましく、０．５～５重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

【００３４】

前記ラジカル重合開始剤の添加量が、前記の範囲より少ないばあい、改質効果を充分にえられない傾向があり、一方前記の範囲より多いばあい、好適な形状や外観を有する発泡体をえられない傾向がある。

【００３５】

このような、改質前のポリプロピレン系樹脂、イソプレン単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料の混合方法および溶融混練方法はとくに制限されるものではなく、たとえば、改質前のポリプロピレン系樹脂、イソプレン単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を混合したのち溶融混練してもよいし、改質前のポリプロピレン系樹脂を溶融混練したのち、これにイソプレン単量体、ラジカル重合開始剤および必要に応じて添加されるそのほかの添加材料を、同時にあるいは別々に、一括してあるいは分割して混合し、溶融混練してもよい。

【００３６】

また、溶融混練時の加熱温度が１３０～４００℃であることが、改質前のポリプロピレン系樹脂が充分に溶融し、かつ熱分解しにくいという点で好ましい。また溶融混練の時間（ラジカル重合開始剤およびイソプレン単量体を混合してからの時間）は、一般に３０秒間～６０分間である。

【００３７】
前記の溶融混練の装置としては、ロール、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、２軸押出機などの混練機、２軸表面更新機、２軸多円板装置などの横型攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機など高分子材料を適宜の温度に加熱しえ、適宜の剪断応力を与えながら混練しうる装置があげられる。これらのうち、とくに単軸または２軸押出機が生産性の点から好ましい。また、各々の材料を充分に均一に混合するために、前記溶融混練を複数回繰返してもよい。
【００３８】
前述のようにして、本発明における改質ポリプロピレン系樹脂を製造することができる。
【００３９】
このような改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させることにより、本発明の発泡体をうる。
【００４０】
本発明の発泡体の製法の例として、（１）改質ポリプロピレン系樹脂と発泡剤とを溶融押出機内で溶融混練したのち、溶融押出機により押し出すことにより発泡体をうる方法、（２）溶融させた状態の改質ポリプロピレン系樹脂に発泡剤を添加または圧入したのち、溶融押出機により押し出すことにより発泡体をうる方法などがあげられる。
【００４１】
前記方法（１）のばあい、発泡剤として熱分解型発泡剤などがあげられ、このうち好ましい熱分解型発泡剤としては、たとえばＮ，Ｎ´－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ´－ジメチル－Ｎ，Ｎ´－ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ系発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウムなどのアゾ系発泡剤；ｐ，ｐ´－オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ｐ－トルエンスルホニルセミカルバジドなどのスルホヒドラジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジンなどの１種または２種以上があげられる。
【００４２】
前記の発泡剤の添加量（混練量）は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．５～１００重量部の範囲内にあることが好ましい。
【００４３】
また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、重炭酸ソーダークエン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。必要に応じて用いられる該発泡核剤は、通常、改質ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．０１～１重量部添加して用いられる。
【００４４】
また、前記方法（１）のばあい、前記改質ポリプロピレン系樹脂と前記熱分解型発泡剤とを共に溶融押出機に供給し、適宜の温度で溶融混練しながら発泡剤を熱分解させることにより気体を発生させ、この気体を含有する溶融状態の改質ポリプロピレン系樹脂をダイより吐出することにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、樹脂の種類により異なるが、溶融混練温度が１３０～４００℃、溶融混練時間が１～６０分間であることが通常である。
【００４５】
前記方法（２）のばあい、発泡剤として揮発型発泡剤などがあげられ、このうち好ましい揮発型発泡剤としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタ

ン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、チッ素、空気などの無機ガス；水などの１種または２種以上があげられる。

【００４６】

前記の発泡剤の添加量（混練量）は発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、改質ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．５～１００重量部の範囲内にあることが好ましい。

【００４７】

また、この方法においても、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、重炭酸ソーダークエン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。必要に応じて用いられる該発泡核剤の添加量は、通常、改質ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して、０．０１～１重量部であることが好ましい。

【００４８】

また、前記方法（２）のばあい、押出機内で前記改質ポリプロピレン系樹脂を溶融させ、この押出機内に前記揮発型発泡剤を圧入し、高圧に保持しつつ溶融状態の該改質ポリプロピレン系樹脂と混練し、充分に混練された改質ポリプロピレン系樹脂と揮発型発泡剤との混練体をダイより吐出することにより、発泡体に成形しうる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、樹脂の種類により異なるが、溶融混練温度が１３０～３００℃、溶融混練時間が１～１２０分間であることが通常である。

【００４９】

本発明における発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が０．０１～０．５ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、０．０１５～０．２ｇ／ｃｍ^{3}であることがさらに好ましい。

【００５０】

また、本発明の発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が５０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがさらに好ましい。

【００５１】

また、本発明における発泡体の製法において、製造しうる形状としてはシート状やボード状などの板状、チューブ状や袋状などの中空状、円柱状やだ円柱状や角柱状やストランド状などの柱状、粒子状など様々な形状があげられる。

【００５２】

【実施例】

つぎに本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【００５３】

実施例１

プロピレン単独重合体（住友化学工業（株）製、ノーブレンＤ５０１、２３０℃でのメルトフローインデックス０．４ｇ／１０分）１００重量部とイソプレン単量体５重量部とラジカル重合開始剤としてα，α´－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ－ｍ－イソプロピル）ベンゼン（日本油脂（株）製、パーブチルＰ、１分間半減期温度１７５℃）１重量部とを、（株）日本製鋼所製、２軸押出機（ＬＡＢＯＴＥＸ）を用いて溶融混練し、溶融押し出しすることにより、直径４ｍｍのロッド状の改質ポリプロピレン系樹脂成形物をえた。このロッド状の改質ポリプロピレン系樹脂成形物を３ｍｍの厚さに細断することにより改質ポリプロピレン系樹脂ペレットをえた。

【００５４】

前記２軸押出機は、同方向２軸タイプであり、シリンダーの孔径が３２ｍｍφであり、最大スクリュー有効長（Ｌ／Ｄ）が２５．５であった。この２軸押出機のシリンダー部の設

定温度を２００℃とし、フィード部の設定温度を１６０℃にして加熱し、スクリューの回転速度は各軸とも１００ｒｐｍに設定した。

【００５５】

この改質ポリプロピレン系樹脂ペレットを用いて、つぎの方法により丸棒状の発泡体を作製した。

【００５６】

改質ポリプロピレン系樹脂のペレット１００重量部、ブレンドオイル（越谷化学工業（株）製、スーパーイーズ）０．０５重量部、および発泡核剤として重炭酸ナトリウム－クエン酸（永和化成（株）製、セルボンＳＧ／ＩＣ）０．１重量部をリボンブレンダーを用いて１５分間混合した。この混合物をタンデム型押出機（第１段押出機シリンダー径が４０ｍｍφ、第２段押出機シリンダー径が５０ｍｍφ）に供給し、第１段押出機内にて、２３０℃で溶融したのち、発泡剤としてブタンガス（イソリッチのブタンガス；ノルマルブタン／イソブタンの混合比が重量比で１５／８５）を改質ポリプロピレン系樹脂１００重量部に対して８重量部圧入して混練し、これを第２段押出機内で樹脂温度が１５０℃になるように冷却し、オリフィスが６ｍｍφ×２５ｍｍの円形ダイより押し出し、丸棒状の発泡体にした。

【００５７】

えられた丸棒状発泡体の密度、発泡倍率および独立気泡率をつぎの方法により測定し、外観を目視でつぎの評価基準により評価した。

【００５８】

発泡体の密度：重量と水没法により求めた体積とから算出する。

独立気泡率：マルチピクノメータ（製品名、湯浅アイオニクス（株）製）を用い、ＡＳＴＭ　Ｄ－２　８５６に準じて測定する。

外観の評価基準：

○：未発泡部位やケバ、シワが見られない。

×：未発泡部位やケバ、シワが見られる。

【００５９】

その結果、密度が０．０５２ｇ／ｃｍ^{3}であり、独立気泡率が７８％であり、外観の評価が○であった。

【００６０】

実施例２～７

二軸押出機へ供給するポリプロピレン系樹脂、イソプレン単量体、およびラジカル重合開始剤の種類と量とを表１に示すとおりに代えたほかは実施例１と同様の方法で改質ポリプロピレン系樹脂ペレットをえた。

【００６１】

この改質ポリプロピレン系樹脂ペレットを用い、実施例１と同様の方法で丸棒状発泡体をえた。

【００６２】

この丸棒状発泡体の密度、独立気泡率および外観を実施例１と同様の方法で評価した。その結果を表３に示す。

【００６３】

比較例１

プロピレン単独重合体（住友化学工業（株）製、ノーブレンＤ５０１）を改質させず、改質ポリプロピレン系樹脂ペレットを用いる代わりに、このプロピレン単独重合体を用いて、実施例１の丸棒状発泡体の製法に従い、丸棒状発泡体を作製した。

【００６４】

この丸棒状発泡体の密度、独立気泡率および外観を実施例１と同様の方法で評価した。その結果を表３に示す。

【００６５】

比較例２

イソプレン単量体を添加しないほかは、実施例１と同様にして溶融混練したところ、樹脂の溶融粘度が極度に低下し、ストランドにすることができなかった。

【００６６】

【表１】

表　1

実施例番号	ポリプロピレン系樹脂（重量部）	イソプレン単量体の添加量	ラジカル重合開始剤（重量部）
1	プロピレン単独重合体 *1 (100)	5	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*4 (1.0)
2	プロピレン単独重合体 *1 (100)	10	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*4 (1.75)
3	プロピレン単独重合体 *1 (100)	30	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*4 (4.0)
4	エチレン－プロピレンランダム共重合体 *2 (100)	10	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*4 (1.75)
5	エチレン－プロピレンブロック共重合体 *3 (100)	10	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*4 (1.75)
6	プロピレン単独重合体 *1 (100)	10	2,5－ジメチル－2,5－ジ（t－ブチルパーオキシ）ヘキシン－3*5 (1.5)
7	プロピレン単独重合体 *1 (100)	10	ジ－t－ブチルパーオキサイド*6 (1.5)

＊１　住友化学工業（株）製、ノーブレンD501、230℃でのメルトフローインデックス0.4g／10分
＊２　三井石油化学工業（株）製、ハイポールB230、230℃でのメルトフローインデックス0.4g／10分
＊３　三井石油化学工業（株）製、ハイポールB240、230℃でのメルトフローインデックス0.5g／10分
＊４　日本油脂（株）製、パーブチルP、１分間半減期温度175℃
＊５　日本油脂（株）製、パーヘキシン25B、１分間半減期温度194℃
＊６　日本油脂（株）製、パーヘキサD、１分間半減期温度185℃

【００６７】

【表２】

表 2

比較例番号	ポリプロピレン系樹脂（重量部）	イソプレン単量体の添加量	ラジカル重合開始剤（重量部）
1	プロピレン単独重合体 *1 (100)	–	–
2	プロピレン単独重合体 *1 (100)	–	α,α'－ビス（t－ブチルパーオキシ－m－イソプロピル）ベンゼン*2 (1.0)

＊1　住友化学工業（株）製、ノーブレンD501、230℃でのメルトフローインデックス0.4g／10分
＊2　日本油脂（株）製、パーブチルP、1分間半減期温度175℃

【００６８】
【表３】

表　3

実施例番号	密度 (g／cm^3)	独立気泡率 (%)	外観
1	0.052	78	○
2	0.030	90	○
3	0.045	94	○
4	0.035	67	○
5	0.039	91	○
6	0.040	88	○
7	0.035	95	○
比較例 1	0.280	18	×
2	－*1	－*1	－*1

*1 溶融混練してえた樹脂が低粘度化し、ストランドにすることができず、発泡体をうることができなかった。

【００６９】

【発明の効果】

重量平均分子量１０万～１００万のポリプロピレン系樹脂とイソプレン単量体とラジカル重合開始剤とを溶融混練してえられる改質ポリプロピレン系樹脂を発泡させることにより、低密度であり、独立気泡率が高く、外観美麗な、耐熱性に優れた発泡体がえられる。

フロントページの続き

(56)参考文献　特開平０７－１２６３３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 9/04
C08L 23/26,51/06
C08F255/02