(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3844499号
(P3844499)
(45)発行日　平成18年11月15日(2006.11.15)　(24)登録日　平成18年8月25日(2006.8.25)

(51)Int.Cl.　F I
C08J 9/06 (2006.01)　C08J 9/06
C08J 9/34 (2006.01)　C08J 9/34

請求項の数 4　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願平8-518564
(86)(22)出願日　平成6年12月14日(1994.12.14)
(86)国際出願番号　PCT/JP1994/002088
(87)国際公開番号　WO1996/018671
(87)国際公開日　平成8年6月20日(1996.6.20)
審査請求日　平成11年1月27日(1999.1.27)
審判番号　不服2002-13295(P2002-13295/J1)
審判請求日　平成14年7月17日(2002.7.17)

(73)特許権者　000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号
(74)代理人　100086597
弁理士　宮▲崎▼主税
(72)発明者　小林　智行
京都府京都市南区久世殿城町４３０－１
(72)発明者　宮崎　健次
京都府京都市南区吉祥院八反田町８
(72)発明者　笹山　道章
京都府綴喜郡田辺町薪水取５０－６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂発泡体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱可塑性樹脂としての高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びシラン変性ポリプロピレンからなる群から選択した１種の熱可塑性樹脂を用いた熱可塑性樹脂発泡体であって、前記熱可塑性樹脂よりなる高発泡体と、

前記熱可塑性樹脂よりなる高発泡体の外表面を被覆している熱可塑性樹脂よりなる低発泡薄膜とを備え、

複数の高発泡体が前記低発泡薄膜を介して熱融着されており、前記高発泡体の発泡倍率が２０～５０倍であり、かつ前記低発泡薄膜の発泡倍率が１．１～１０倍であり、前記低発泡薄膜の厚みが３０～５００μｍであることを特徴とする発泡体。

【請求項２】

シート状の形状を有し、前記低発泡薄膜により全外表面が被覆された熱可塑性樹脂よりなる高発泡体が、厚み方向においては重ならないように単一の層として配置されており、横方向においては前記低発泡薄膜を介して熱融着されている請求項１に記載の発泡体。

【請求項３】

強化繊維と熱可塑性樹脂とからなる複合シートが少なくとも一面に積層されている請求項１または２に記載の発泡体。

【請求項４】

前記熱可塑性樹脂が、架橋されている架橋密度の高い部分、及びほとんど架橋されていない架橋密度の低い部分を有し、それらが海島構造を構成している請求項１～３のいずれか

に記載の発泡体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、熱可塑性樹脂発泡体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
熱可塑性樹脂発泡体は、軽量であり、断熱性、柔軟性及び成形性などにおいて優れているため、屋上断熱材もしくは床用断熱材などの各種断熱材、緩衝材、車両の内装材などの各種内装材等において幅広く用いられている。
【０００３】
従来、上記熱可塑性樹脂発泡体の製造方法として、熱可塑性樹脂を予備発泡し発泡性ビーズを得る工程を実施し、次に、発泡性ビーズを型内に充填し、二次発泡させかつビーズ同士を融着させることにより成形体を得る工程を実施する方法が知られている。
【０００４】
しかしながら、上記の熱可塑性樹脂発泡体の製造方法により得られた発泡成形体では、強度、特に曲げ強度が充分でないという問題があった。例えば、上述した発泡性ビーズを用いて得られたビーズ発泡成形体では、個々のビーズ表面に無発泡の薄膜が形成されている。従って、この方法により得られた発泡成形体では高い圧縮強度を期待することができる。しかしながら、ビーズ発泡成形体では、上記発泡性ビーズを型内に充填した後二次発泡させかつ相互に融着させることにより成形されるものであるため、ビーズ同士の融着力が低い。そのため、発泡成形体に曲げ荷重が加えられた場合、ビーズ同士の融着界面において剥離・破壊が生じ易く、従って曲げ強度が充分でなかった。
【０００５】
上記のようなビーズ発泡法により得られる発泡成形体の曲げ強度を高める方法が、日本国・特開平４－１６３３０号公報に開示されている。この先行技術に開示されている方法では、熱可塑性樹脂を予備発泡することにより得られた発泡性ビーズを型内に圧縮充填し、しかる後、型内の圧力よりも０．２ｋｇ／ｃｍ^{2}以上高い圧力を有する抜気用スチームを型内に導入して二次発泡・融着させ、それによってビーズ同士の融着力が高められている。しかしながら、この先行技術に記載の方法では、成形により得られる発泡成形体が抜気用スチームで加圧される。従って、過剰圧縮による発泡ビーズ間へのスチームの流れ低下を防止するためには、抜気用スチームの圧力はあまり高くすることができない。そのため、ビーズ同士の融着力を充分に高めることはできず、依然として曲げ強度の充分な発泡成形体を得ることは困難であった。
【０００６】
加えて、上記先行技術に記載の方法においても、発泡性ビーズを予備発泡させる工程と、予備発泡された発泡性ビーズを型内にて二次発泡させ、かつ融着させる２つの工程を実施しなければならず、生産性が低いという問題があった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の主たる目的は、軽量であり、かつ曲げ強度に優れており、さらに圧縮強度及び圧縮永久歪のバランスに優れた熱可塑性樹脂発泡体を提供することにある。
【０００８】
本発明の他の目的は、均一かつ微細な気泡が分散されている熱可塑性樹脂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】
本発明の広い局面によれば、熱可塑性樹脂としての高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びシラン変性ポリプロピレンからなる群から選択した１種の熱可塑性樹脂を用いた熱可塑性樹脂発泡体であって、前記熱可塑性樹脂よりなる低発泡薄膜により全外表面が被覆

された熱可塑性樹脂よりなる高発泡体が、前記低発泡薄膜を介して熱融着されており、前記高発泡体の発泡倍率が２０～５０倍であり、かつ前記低発泡薄膜の発泡倍率が１．１～１０倍であり、前記低発泡薄膜の厚みが３０～５００μｍであることを特徴とする発泡体が提供される。

【００１０】

本発明のある特定の局面では、シート状の形状を有し、前記低発泡薄膜により全外表面が被覆された熱可塑性樹脂よりなる高発泡体が、厚み方向においては重ならないように単一の層として配置されており、横方向においては前記低発泡薄膜を介して熱融着されている。

【００１１】

本発明の別の特定の局面では、強化繊維と熱可塑性樹脂とからなる複合シートが少なくとも一面に積層されている。

本発明のさらに他の特定の局面では、前記熱可塑性樹脂が、架橋されている架橋密度の高い部分、及びほとんど架橋されていない架橋密度の低い部分を有し、それらが海島構造を構成している。

【００１２】

なお、本願発明の発泡体においては、後述するが、例えば発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物同士が発泡すると共に熱融着して構成される。このとき、低発泡薄膜間にボイドが形成されたものであってもよく、場合によっては孔が形成されたものであってもよい。但し、その大きさは、過大であると厚さの均一性、形状保持性が悪く種々の物性も低下するので、発泡体の低発泡薄膜、高発泡体の発泡倍率等にもよるが、通常、７ｍｍ以下、好ましくは５ｍｍ以下、さらに好ましくは３．５ｍｍ未満とされる。

【００１３】

また、本発明の別の広い局面によれば、発泡剤を含有している発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を散布する工程と、発泡性熱可塑性樹脂中に含有されている前記発泡剤の発泡温度以上の温度に加熱して発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を発泡させる工程とを備える発泡体の製造方法が提供される。

【００１４】

以下、本発明の発泡体の製造方法及び発泡体を順に説明する。

熱可塑性樹脂

本発明の発泡体の製造方法では、まず、発泡剤を含有している発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を散布する。発泡剤を含有している発泡性熱可塑性樹脂を構成する熱可塑性樹脂としては、発泡可能である熱可塑性樹脂であれば任意の熱可塑性樹脂を用いることができる。

【００１５】

このような発泡可能な熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン（以下「ポリエチレン」とは「低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、またはこれらの混合物を含むものとする。）、ランダムポリプロピレン、ホモポリプロピレン、ブロック状ポリプロピレン（以下「ポリプロピレン」とはランダムポリプロピレン、ホモポリプロピレン、極僅か、通常５重量％以下のエチレンとのブロック状ポリプロピレン、またはこれらの混合物を含むものとする。）等のオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ＡＢＳ樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン及びこれらの共重合体などが挙げられ、これらの熱可塑性樹脂は単独で用いられてもよく、あるいは２種以上が併用されてもよい。

【００１６】

上記熱可塑性樹脂の中でも、得られる発泡体の熱成形性を高めるためには、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、またはこれらの混合物が好ましく、特に、高密度ポリエチレン及びホモポリプロピレンの混合物が特に好ましく用いられる。

【００１７】
なお、低発泡薄膜を構成するための熱可塑性樹脂と、上記高発泡体を構成するための熱可塑性樹脂は、同一種類の樹脂であることが必要である。
また、上記熱可塑性樹脂は、必要に応じて架橋されたものであってもよい。架橋された熱可塑性樹脂を用いた場合には、発泡倍率が高められ、従って得られる発泡体の軽量化を図ることができ、かつ熱安定性も高めることができるため、好ましい。
【００１８】
上記熱可塑性樹脂の架橋度が高いと、発泡倍率が低下するとともに、熱成形性が低下する。他方、熱可塑性樹脂の架橋度が低い場合には、熱安定性が低下し、かつ発泡時にセルが破泡し、均一な発泡セルを得ることができない。従って、上記架橋度は、架橋度の指標となるゲル分率で１０～３０重量％が好ましく、１０～２０重量％の範囲であることがより好ましい。
【００１９】
上記熱可塑性樹脂の架橋方法については特に限定されず、例えば、（１）電子線を用いた架橋方法、（２）有機過酸化物を用いた架橋方法及び（３）シラン変性熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂に溶融混練後、水処理を行い架橋する方法などが挙げられる。なかでも、（３）のシラン変性熱可塑性樹脂を用いた架橋方法が好ましく用いられる。
【００２０】
（１）上記有機過酸化物により熱可塑性樹脂を架橋する方法について述べる。
上記有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、ジブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ターシャルブチルクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキサイド等が挙げられ、ジクミルパーオキサイド、ターシャルブチルクミルパーオキサイドが好ましく、ジクミルパーオキサイドが特に好ましい。
【００２１】
有機過酸化物の添加量は、多いと、樹脂分解反応が進行し、得られる発泡体が着色し、また、少ないと、熱可塑性樹脂の架橋が不充分となるので、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、０．５～５重量部が好ましく、１～３重量部がさらに好ましい。
【００２２】
（２）上記電子線を照射し、熱可塑性樹脂を架橋する方法について述べる。
電子線の照射量は、多いと、架橋が掛かりすぎ、得られる発泡体の発泡倍率が低下し、また、少ないと、熱安定性が低下し、かつ発泡セルが破泡し、均一な発泡セルが得られないので、１～２０Ｍｒａｄが好ましく、３～１０Ｍｒａｄが特に好ましい。
【００２３】
電子線を照射する方法は特に限定されず、例えば、２台の電子線発生装置を用い、その間に熱可塑性樹脂を通過させ、熱可塑性樹脂に電子線を照射する方法が挙げられる。
【００２４】
次に、最も好ましい、（３）シラン変性熱可塑性樹脂を用いた架橋方法につき説明する。
上記シラン変性熱可塑性樹脂としては、一般に用いられているものであれば特に限定されず使用することができる。このようなシラン変性熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンのシラン変性熱可塑性樹脂、ポリプロピレンのシラン変性熱可塑性樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体のシラン変性熱可塑性樹脂、ポリスチレンのシラン変性熱可塑性樹脂などが挙げられる。また、高発泡可能であるため、ポリエチレンのシラン変性熱可塑性樹脂、ポリプロピレンのシラン変性熱可塑性樹脂、ポリスチレンのシラン変性熱可塑性が好ましく、ポリエチレンのシラン変性熱可塑性樹脂及びポリプロピレンのシラン変性熱可塑性樹脂がより好ましい。
【００２５】
シラン変性熱可塑性樹脂は、例えば、熱可塑性樹脂を不飽和シラン化合物でグラフト変性することにより製造される。
上記不飽和シラン化合物とは、一般式$R^1SiR^2_mY_{3-m}$で表される化合物をいう。
【００２６】

式中、上記R^1はビニル基、アリル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；グリシジル基；アミノ基、メタクリル基；γ－クロロエチル基、γ－ブロモエチル基等のハロゲン化アルキル基等の有機官能基等が挙げられる。

【００２７】

式中、R^2は脂肪族飽和炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。

また、ｍは０、１または２を示す。

【００２８】

式中、Ｙは加水分解可能な有機基を示し、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基、アルキル基またはアリールアミノ基が挙げられ、ｍが０または１のとき、Ｙ同士は同一であっても異なっていてもよい。

【００２９】

上記不飽和シラン化合物としては、一般式$CH_2=CHSi(OA)_3$で表されるものが好ましい。式中、Ａは炭素数１～８が好ましく、さらに好ましくは１～４の炭化水素基であり、例えば、好ましい不飽和シラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。

【００３０】

上記シラン変性熱可塑性樹脂が、メトキシ基を有する場合は、該メトキシ基と水とが接触して加水分解し水酸基となる。

この水酸基と他の分子の水酸基が反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合となり、シラン変性熱可塑性樹脂同士が架橋する。この際、シラン架橋触媒を併用するのが好ましい。

【００３１】

シラン変性熱可塑性樹脂の架橋後のゲル分率は、小さくなると、架橋密度が低下し、発泡性熱可塑性樹脂の発泡性が低下するので、６０～８５重量％の範囲が好ましく、発泡安定性の向上の点から、７０～８０重量％がさらに好ましい。

【００３２】

なお、本発明におけるゲル分率は、樹脂を１２０℃のキシレン中に２４時間浸漬後の残渣重量の、キシレン浸漬前の樹脂の重量に対する重量百分率をいう。

シラン変性熱可塑性樹脂は、シラン変性熱可塑性樹脂が溶融して混練される熱可塑性樹脂のメルトインデックスとの差が、１５ｇ／１０分以下のメルトインデックスを有するものが好ましい。

【００３３】

１ｇ／１０分より大きくなると、シラン変性熱可塑性樹脂を、熱可塑性樹脂に均一に溶け込ませることができなくなるからである。

シラン変性熱可塑性樹脂の添加量は、多くなると、架橋密度が高くなり、得られる発泡体の発泡倍率が低下し、軽量性が損なわれ、また、少なすぎると、発泡性樹脂組成物が、加熱発泡時に発泡に必要な剪断粘度を有さず、発泡安定性が低下するので、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、１～５０重量部の範囲にあることが好ましく、５～４０重量部がより好ましく、１０～３０重量部がさらに好ましい。

【００３４】

シラン変性熱可塑性樹脂により熱可塑性樹脂を架橋するにあたっては、必要に応じてシラン架橋触媒が用いられる。

上記シラン架橋触媒としては、シラン変性熱可塑性樹脂同士の架橋反応を促進するものであれば、特に限定されず、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸錫、オレイン酸錫、オクタン酸鉛、２－エチルヘキサン酸亜鉛、オクタン酸コバルト、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

【００３５】

上記シラン架橋触媒の添加量が多くなると、発泡性熱可塑性樹脂の発泡性が低下し、また、少なくなると、シラン変性熱可塑性樹脂同士の架橋反応速度が低下するので、熱可塑性

樹脂１００重量部に対して、０．００１～２．５重量部の範囲が好ましく、０．０１～２重量部が好ましく、０．１～１．５重量部がより好ましい。

【００３６】

シラン変性熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂に添加する方法は、均一に添加できる方法であれば、特に限定されず、例えば、熱可塑性樹脂及びシラン変性熱可塑性樹脂を１軸または２軸押出機に供給し、溶媒混練する方法、ロールを用いて溶媒混練する方法、ニーダーを用いて溶媒混練する方法が挙げられる。

【００３７】

水処理する方法としては、水中に浸漬する方法の他、水蒸気にさらす方法も含まれ、かかる場合、１００℃より高い温度で処理する場合は、加圧下において行えばよい。

【００３８】

水処理する際の水及び水蒸気の温度が低いと、架橋反応速度が低下し、また、高いと発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物同士が融着するので、５０～１３０℃が好ましく、９０～１２０℃が特に好ましい。

【００３９】

水処理する際の時間が短いと、架橋反応が完全に進行しないときがあり、また、長いと、発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物同士が融着するので、５分～１２時間が好ましい。

【００４０】

発泡剤

上記発泡剤としては、用いられる熱可塑性樹脂の溶融温度より高い発泡温度を有するものであれば、特に限定されず、例えば、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、アジド化合物、ほう水素化ナトリウム等の無機系熱分解型発泡剤；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、Ｎ，Ｎ′－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、Ｐ，Ｐ′－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、Ｐ，Ｐ′－オシキビスベンゼンスルホニルヒドラジロ、アゾジカルボン酸バリウム、トリヒドラジノトリアジンの有機系熱分解型発泡剤が挙げられ、分解温度や分解速度の調整が容易でガス発生量が多く、衛生上優れたアゾジカルボンアミドが好ましい。なお、本発明において「発泡温度」とは、分解型発泡剤の分解温度をいう。

【００４１】

発泡剤の添加量は、多いと、破泡し、均一なセルができず、得られる発泡成形体の曲げ強度が低下し、また、少ないと、発泡しないので、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、１～２５重量部が好ましく、より好ましくは５～１５重量部とされる。

【００４２】

発泡性熱可塑性樹脂の好ましい例

本発明の製造方法では、上記発泡剤を含有している発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が用いられるが、好ましくは、上記発泡性熱可塑性樹脂としては、ほとんど相溶性を有しない２種類の無架橋熱可塑性樹脂と、その内の一方の無架橋熱可塑性樹脂と同種類の熱可塑性樹脂を用いたシラン変性熱可塑性樹脂組成物とを配合したものが用いられる。このほとんど相溶性を有しない２種類の無架橋熱可塑性樹脂を含むため、上記シラン変性熱可塑性樹脂を用いて架橋した場合には、後述の海島構造が形成される。

【００４３】

上記２種類のほとんど相溶性を有しない無架橋熱可塑性樹脂を含む場合、一方が他方に均一に分散し、かつ表面平滑性に優れた高発泡倍率の発泡体を得るには、重量比で３対７～７対３の範囲で、両者が混合されることが望ましく、より好ましくは、４対６～６対４の範囲で、さらに好ましくは５対５の範囲で混合される。

【００４４】

上記２種類の無架橋熱可塑性樹脂のメルトインデックスの差が大きくなると、非常に粗い海島構造となり、高発泡倍率の発泡体を得ることができない。また、メルトインデックスの差が小さくなると、均一な海島構造を形成せず、高発泡倍率の発泡体が得られない。従

って、上記メルトインデックスの差は、３～２５ｇ／１０分の範囲が好ましく、粒径が細かくかつ均一な気泡構造を実現することができ、さらに高発泡倍率の発泡体を得るためには、５～１３ｇ／１０分がより好ましく、７～１１ｇ／１０分がさらに好ましい。

【００４５】

本発明の発泡体の製造方法では、より好ましくは、上記２種類の無架橋熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂１００重量部に対し、２種類の無架橋熱可塑性樹脂のうちの一方の無架橋熱可塑性樹脂と同種類である上記シラン変性熱可塑性樹脂１～５０重量部、上記シラン架橋触媒及び上記発泡剤が配合された発泡性熱可塑性樹脂が用いられる。

【００４６】

上記２種類の無架橋熱可塑性樹脂は、殆ど相溶性を有しないものであるので、上記発泡性熱可塑性樹脂組成物を押出機等で配合した場合、一方の無架橋熱可塑性樹脂が他方の無架橋熱可塑性樹脂中に均一微細に分散した、非常にミクロな海島構造をとる。

【００４７】

また、一方の無架橋熱可塑性樹脂と同種類の熱可塑性樹脂を用いたシラン変性熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂が同種であるため、一方の無架橋熱可塑性樹脂に、優先的に溶け込む。しかも、シラン変性熱可塑性樹脂は、海または島を構成するいずれの無架橋熱可塑性樹脂に溶け込まされても、２種類の熱可塑性樹脂が非常にミクロな海島構造をとっているため、発泡性樹脂組成物中に均一に分散され得る。

【００４８】

海を構成する無架橋熱可塑性樹脂と同種類である、シラン変性熱可塑性樹脂を用い、海を構成する無架橋熱可塑性樹脂に優先的にシラン変性熱可塑性樹脂を溶け込ませた場合は、水処理を施すことによりシラン変性熱可塑性樹脂同士が架橋し連続層（海部）に架橋構造が優先的に導入され、発泡時においては連続層たる海が伸長し、上記発泡性熱可塑性樹脂は全体として、発泡に適した溶融粘度となる。

【００４９】

一方、島を構成する無架橋熱可塑性樹脂と同種類である、シラン変性熱可塑性樹脂を用い、島を構成する無架橋熱可塑性樹脂に優先的にシラン変性熱可塑性樹脂を溶け込ませ、水処理を施すことによりシラン変性熱可塑性樹脂同士が架橋し、非連続層（島部）に架橋構造を優先的に導入した場合は、明確には解明されていないが、以下の作用により、発泡に適したものになると推定される。

【００５０】

島を構成する無架橋熱可塑性樹脂は均一微細に分散され、通常、島を構成する熱可塑性樹脂の粒径は熱分解型発泡剤の分解によって発生するガス径に比して非常に小さく、島と島の間隔はガス径に比して非常に小さいものとなっているため、マクロ的に見れば、発泡剤の分解により発生するガスは、島を構成する無架橋熱可塑性樹脂によって、略連続的に囲まれた状態となる。従って、ガスは発泡に適した粘度を有する層に包囲された状態となっており、破泡することなく、本発明で用いられる発泡性樹脂組成物は全体として、発泡に適した溶融粘度となる。

【００５１】

上記発泡性熱可塑性樹脂から得られる発泡体は、部分的に架橋密度の低い部分を有するため、成形時に、かかる部分が流動性を有し、従って、熱成形性に優れる。

【００５２】

また、架橋密度の低い部分は再溶融可能であり、架橋密度の高い部分は、一種の充填材として利用でき、再利用が可能である。

一方、シラン変性熱可塑性樹脂の添加量を、熱可塑性樹脂組成物１００重量部に対して５０重量部以下とすることが可能となり、架橋に起因する成形時の内部応力を減少させることができ、この発泡性樹脂組成物を発泡させて得られた発泡体は、寸法安定性に優れる。

【００５３】

また、上記発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を構成する組成物の溶融粘度は１９０℃の温度で５０００ポイズ～２００００ポイズの範囲とされる。５０００ポイズ以下

の場合には粘度が低くなりすぎ、発泡時の発泡圧に耐えることができず、容易に破泡し、高発泡倍率の発泡体が得られない。逆に、２００００ポイズ以上の場合には、粘度が高くなりすぎ発泡剤の分解により生じる発泡ガスによる発泡圧が不充分となり、高発泡倍率の発泡体を得られないからである。なお、本明細書における溶融粘度は、ＪＩＳ　Ｋ７１９９に準じて測定された値である。

【００５４】

さらに、上記発泡性熱可塑性樹脂における樹脂のゲル分率は、好ましくは１０～３０重量％、より好ましくは１０～２０重量％とされる。１０重量％よりも低い場合には、熱安定性が低下し、かつ発泡時に発泡セルが破泡し、均一な発泡空隙を得ることができない。また、ゲル分率が３０重量％より高い場合には、架橋が進行しすぎて、発泡倍率が低下するとともに、熱成形性も低下する。

【００５５】

ペレットもしくは環状物

なお、本発明で用いられる発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物自体の製造方法は、特に限定されず、例えば、発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物（以下、「ペレットまたは環状物」とあるのは、「粒状体」という）を構成する熱可塑性樹脂、熱分解型発泡剤等を押出機に供給し、熱分解型発泡剤の分解温度より低い温度で溶融混練した後、シート状に押出して冷却し、切断して発泡性熱可塑性樹脂粒状体を製造する方法、熱可塑性樹脂、熱分解型発泡剤等を押出機に供給し、熱分解型発泡剤の分解温度より低い温度で溶融混練した後、ストランド状に押出して冷却し、切断して発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を製造する方法等が挙げられる。

【００５６】

発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物の形状についても、特に限定されず、例えば、六方体、円柱、球状体等が挙げられるが、発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布する際に、転がらないことから六方体が最も好ましい。

【００５７】

発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が六方体であるとき、六方体の一辺の長さは、特に限定されないが、長すぎると製造された発泡成形体における低発泡膜の割合が少なくなるため、曲げ強度が低下し、短すぎると発泡ガスの抜けが多くなるため、０．１ｍｍ～５０ｍｍが好ましく、０．５ｍｍ～２０ｍｍが特に好ましい。

【００５８】

散布

本発明では、上記のようにして用意される発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が散布される。この散布は、例えば後で説明する図１に示す製造装置における搬送ベルト上などの移動される面上に行われてもよく、あるいは静止されている面上に行われてもよい。

【００５９】

また、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物の散布は、ペレットもしくは環状物が厚み方向に重ならないように、すなわち単層を構成するように散布してもよく、あるいは、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が厚み方向に重なり合うように散布してもよい。

【００６０】

また、厚み方向において発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が重ならないように散布する方法としては、（１）最小辺がほぼ同一高さを有する複数の直方体形をした発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布し、高周波振動で、最小辺を厚み方向にしつつ、単層にする方法、（２）ほぼ同一高さを有する複数の立方体形をした発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布し、高周波振動で、単層にする方法、（３）重ね合わせて散布された、ほぼ同一高さを有する複数の立方体形をした発泡性熱可塑性樹脂粒状体をコーター等で単層にする方法等が好ましく挙げられるが、場合によっては、ほぼ同一高さを有する個々の発泡性熱可塑性樹脂粒状体を重ならないように配置していく方法も採用される。

【００６１】
なお、ここでいう高さとは、発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布した際に方向付けされる、個々の発泡性熱可塑性粒状体の高さをいう。
上記散布にあたっては、好ましくは、散布されている発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物の下方投影面積が、該ペレットもしくは環状物が散布されている領域の外縁で囲まれた領域の１０～７５％を占めるように、上記ペレットもしくは環状物が散布される。
【００６２】
散布後の発泡性樹脂粒状体の投影面積の和を、上記領域の全投影面積の１０～７５％と限定することにより、発泡性樹脂粒状体が発泡する際、空気を抜くスペースを確保でき、個々の発泡性樹脂粒状体間の空気を抜きながら発泡させることで、ボイドのない発泡体を製造できる。また、個々の発泡性樹脂粒状体の発泡スペースが不足せずに融着一体化する事ができるため、製造された発泡体に孔が開くことを防止できる。
【００６３】
さらに、散布後の発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物の投影面積の和を、上記領域の全投影面積の１０～７５％と限定することにより、低発泡薄膜の発泡倍率及び厚さの範囲が限定され、曲げ強度と柔軟性を両立する発泡体を得ることができる。
【００６４】
発泡成形
本発明の製造方法では、上記ペレットもしくは環状物を散布した後、上記発泡性熱可塑性樹脂中に含有されている発泡剤の発泡温度以上の温度にペレットもしくは環状物を加熱し、ペレヅトもしくは環状物を発泡させる。
【００６５】
発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を加熱・発泡させると、個々のペレットもしくは環状物の表面が低発泡の樹脂薄膜、内部が高発泡体となり、かつ表面の低発泡の樹脂薄膜が発泡しつつ互いに融着一体化するため、前述したような熱可塑性樹脂製低発泡薄膜で全外面を被覆された熱可塑性樹脂製高発泡体が、低発泡薄膜を介して熱融着されている薄膜成形体を得ることができる。
【００６６】
本発明の製造方法では、発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布し、これを加熱、発泡融着させるという非常に簡単な方法で発泡体を得る事ができるため、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を予備発泡させる工程を省略する事ができ優れた生産性を有した製造方法である。
【００６７】
上記加熱方法については特に限定されるものではなく、発泡剤の発泡温度以上の温度に加熱し得る限り任意の加熱手段を用いることができる。例えば、電気ヒーター、遠赤外線ヒーター、加熱された油や空気などの加熱媒体を循環させてなる加熱装置などを用いて加熱することができる。
【００６８】
さらに、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を、その厚みを規制しながら加熱発泡・融着させる方法としても特に限定されない。例えば、２枚の板状体の間に、上記発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を散布し、板状体の間隔を一定に保持しつつ発泡させてもよい。あるいは、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を散布した後、これらを２枚の板状体の間に挟み込んだ後、板状体の間隔がある寸法となるまで拡げつつ発泡させてもよい。さらに、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物を散布した後、これらを２枚の板状体の間に挟み込んだ後、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が発泡する際の発泡圧を利用して、両側の板状体の間隔を増大させてもよい。
【００６９】
上記板状体としては、例えば、鉄板、鋼板、テトラフルオロエチレン製ベルトなどの任意の板状部材を用いることができる。
また、例えば繊維で強化された熱可塑性樹脂シートである複合シートを、上記板状体と発

泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物との間に配置するのが好ましい。この場合、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物の一方側においてのみ、板状体との間に上記熱可塑性樹脂シート状物を配置してもよい。

【００７０】

上記複合シートを用いる場合、好ましくは、得られる発泡体に複合シートを一体化させるために、予め複合シート上に、上記発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が散布される。この方法では、散布された発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物上に、第２の複合シートが重ねられて積層体が得られる。そして、この積層体を発泡剤の発泡温度以上の温度に加熱することにより、発泡性熱可塑性樹脂ペレットもしくは環状物が発泡され、複合シートが発泡体に一体化された発泡体が得られる。

【００７１】

上記のように少なくとも一面に熱可塑性樹脂シート状物が一体成形された発泡体では、熱可塑性樹脂シート状物により発泡体全体の曲げ強度が効果的に高められる。

【００７２】

なお、上記複合シートの他に、ガラスペーパー、チョップドストランドマットなどの種々の材料（これらを総称して「補強シート」という）を用いることができる。

【００７３】

もっとも、ガラスペーパー及びチョップドストランドマットに用いられる、ガラス繊維の重量が重いと、得られる発泡体の軽量化を図ることができない。また、ガラス繊維の重量が軽い場合には、得られる発泡体の強度の向上を図ることができない。従って、上記ガラス繊維としては、好ましくは、１０～５００ｇ／m^2、より好ましくは５０～３００ｇ／m^2のものが用いられる。

【００７４】

また、上記複合シートに用いられる熱可塑性樹脂についても特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。さらに、複合シートと、発泡体部分との接着性を高めるために、好ましくは、発泡体に用いられる熱可塑性樹脂と同種類の熱可塑性樹脂を用いた複合シートが採用される。

【００７５】

さらに、複合シートに用いられる繊維としては、ガラス繊維の他、炭素繊維などの無機繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維などの有機繊維、金属繊維などを挙げることができ、これらの繊維の織布または不織布のいずれであってもよい。

【００７６】

上記補強シートの厚みが厚いと、得られた発泡体の軽量化を図ることができず、薄い場合には補強強化が十分でない。従って、複合シートの厚みは、好ましくは、０．０５～１ｍｍ、より好ましくは０．１～０．５ｍｍとされる。

【００７７】

なお、上述したシラン変性熱可塑性樹脂を配合してなる好ましい例である発泡性熱可塑性樹脂を用いて本発明の製造方法において発泡体を得るにあたっては、水処理によりシラン変性熱可塑性樹脂同士を架橋させた後、発泡剤の発泡温度以上に加熱することにより発泡体が得られる。

【００７８】

上記発泡性熱可塑性樹脂に用いられる熱可塑性樹脂には、発泡体の曲げ強度の向上のため、必要に応じて、ガラス短繊維、炭素短繊維、ポリエステル短繊維等の補強材；炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラスパウダー等の充填剤等を添加してもよい。

【００７９】

補強材として、短繊維を添加する場合は、添加量が多いと、発泡時にセルを破壊し、高発泡倍率が得られず、また、少ないと、得られる発泡体の強度補強効果が得られないので、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、１～２０重量部が好ましく、３～１０重量部が特に好ましい。

【００８０】
短繊維の長さは、長いと、得られる発泡体の軽量化が図れず、また、短いと、得られる発泡体の強度補強効果が得られないので、１～２０ｍｍが好ましく、３～５ｍｍが特に好ましい。
【００８１】
充填剤を添加する場合は、多いと、得られる発泡体の軽量化が図れず、また、少ないと、得られる発泡体の強度補強効果が得られないので、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、１０～１００重量部が好ましく、３０～５０重量部が特に好ましい。
【００８２】
発泡体
本発明の発泡体は、熱可塑性樹脂よりなる低発泡薄膜で全外面を被覆された熱可塑性樹脂製高発泡体が、低発泡薄膜を介して熱融着されている薄膜成形体である。
【００８３】
高発泡体が低発泡薄膜を介して熱融着されているため、個々の低発泡薄膜が圧縮強度を、高発泡体が柔軟性を付与し、かつ低発泡薄膜が発泡しているため、高い断熱性能をも付与されている。また、発泡体を構成する個々の低発泡薄膜で全外面を被覆された高発泡体は、発泡時の発泡圧力により、低発泡薄膜を介して強固に熱融着・一体化しており、熱融着界面で剥離・破壊する事がなく、高い曲げ強度を有しつつ、柔軟性に優れている。
【００８４】
なお、上記高発泡体及び低発泡薄膜を構成する熱可塑性樹脂としては、前述した適宜の熱可塑性樹脂を用いることができ、該熱可塑性樹脂に発泡剤及び他の任意成分を混合してなる発泡性熱可塑性樹脂を用いて本発明の発泡体を得ることができる。
【００８５】
低発泡薄膜で全外面を被覆された高発泡体は厚さ方向に重ならないように単一層として構成されていてもよく、この場合、横方向、すなわち長さ方向及び幅方向に低発泡薄膜を介して高発泡体が熱融着されている。従って、前述した発泡体の柔軟性に加え、低発泡薄膜は発泡体の厚さ方向に延びているので、かつ低発泡薄膜が均一に厚さ方向に形成されるため、発泡体は疑似トラス構造となり、さらに曲げ強度が高められる。
【００８６】
他方、高発泡体が厚さ方向に複数積層されている多層構造を有していてもよく、その場合には、発泡体に曲げ負荷が加わった際に、融着界面で発泡体が剥離・破壊する事がない。従って、柔軟性に優れた発泡体を得ることができる。
【００８７】
熱可塑性樹脂が、優先的に架橋された架橋密度の高い部分及びほとんど架橋されていない架橋密度の低い部分を有し、それらが海島構造を有している場合は、架橋密度の低い部分が成形時に流動性を有し、発泡体は熱成形性に優れたものとなる。
【００８８】
上記低発泡薄膜の発泡倍率が低いと、発泡体の柔軟性が低下し、また熱伝導度も大きくなる。逆に低発泡薄膜の発泡倍率が高いと、高い曲げ強度を有する発泡体が得られない。従って、低発泡薄膜の発泡倍率は、１．１～１０倍が好ましく、１．２～７倍がさらに好ましく、１．２～５倍が特に好ましい。
【００８９】
低発泡薄膜が厚いと、発泡体の軽量化が図れず、また、薄いと、高曲げ強度を有する発泡体が得られない。従って、低発泡薄膜は３０μｍ～５００μｍが好ましく、４０μｍ～４００μｍがさらに好ましく、５０μｍ～４００μｍが特に好ましい。
【００９０】
なお、低発泡薄膜の厚みは、均一である必要はなく、不均一であっても良い。
ここで、低発泡薄膜の厚みとは、発泡体の横断面方向の低発泡薄膜の平均厚さをいう。
【００９１】
本発明において、上記低発泡薄膜の発泡倍率が１．１～１０倍、厚みが３０μｍ～５００

μｍの時、発泡体の軽量化と曲げ強度が、両立されるため好ましく、１．２倍～７倍、４０μｍ～４００μｍの時がさらに好ましく、１．２倍～５倍、５０μｍ～４００μｍの時が特に好ましい。

【００９２】

高発泡体の発泡倍率が低いと、軽量化が困難となり、また発泡体の熱伝導率が増大し、得られる発泡体の断熱性が低下し、逆に高いと、高曲げ強度を有する発泡体が得られない。従って、高発泡体の発泡倍率は２０～５０倍が好ましく、５～５０倍がさらに好ましく、１０～３５倍が特に好ましい。

【００９３】

高発泡体の大きさが大きいと、得られる発泡体の曲げ強度が低下し、逆に小さいと、得られる発泡体の表面平滑性が低下する。従って、高発泡体の大きさは５～１００ｍｍが好ましく、７～５０ｍｍが特に好ましい。

【００９４】

なお、高発泡体の大きさは、均一である必要はなく、不均一であってもよい。

ここで、高発泡体の大きさとは、横断面における各方向の寸法のうちの最大値をいう。

【００９５】

本発明の発泡体は低発泡薄膜を介して高発泡体が熱融着した構造からなり、その形態は通常シート状である。

さらに、本発明の発泡体は、少なくとも一面に前述した強化繊維と熱可塑性樹脂とからなる複合シートが積層されたものであってもよく、それによって、曲げ強度をより一層高めることができる。

【００９６】

本発明の「発泡体」の製造方法は、上述した本発明の製造方法に特に限定されず、例えば、（１）発泡性熱可塑性樹脂粒状体を散布し、加熱、発泡・熱融着させ、発泡体を製造する方法が好ましく挙げられるが、場合によっては、（２）熱可塑性粒状発泡体を予め製造し、熱融着により積層し、発泡体を製造する方法も採用され得る。

【００９７】

【発明の実施の形態】

図１は、この発明の成形体の製造方法に用いられる装置例の正面図であり、１、２は補強シート、３は発泡剤含有熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物、５、６は搬送ベルト、９、９は加熱装置、１０、１０は冷却装置、１１は発泡体である。

【００９８】

補強シート１を搬送ベルト５に送り、その途上に設置されたペレットまたは環状物散布装置４より発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３を補強シート１上に散布する。続いて、補強シート２を搬送ベルト６に送り、ペレットまたは環状物３上に重ね、これを順次、予備装置８、８、加熱装置９、９、冷却装置１０、１０に送る。なお、７は振動装置であり、補強シート１を振動させて散布された発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３を均一にしている。

【００９９】

予熱装置８、８において、発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３は予熱され、加熱装置９、９において発泡剤の発泡温度以上に加熱されて、発泡剤は分解して熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３は溶融発泡し、ペレットまたは環状物同士は融着するとともに補強シート１，２の表面に融着する。

【０１００】

加熱装置９、９における加熱温度は、通常、発泡剤の発泡温度以上、発泡温度＋２０℃以下、例えば２００℃程度とされる。

発泡融着した重ね合わせシートは、冷却装置（冷却温度は例えば３０℃程度）１０、１０において、冷却され、発泡が抑えられるとともに所定の厚さに調整される。

【０１０１】

なお、上記加熱装置９、９及び冷却装置１０、１０においては、その加熱面９１、９１及

び冷却面１０１、１０１に複数条の真空吸引溝９２、９２及び１０２、１０２を設け、厚さの均一性及び表面平滑性を保持できるようにするのが好ましい。

【０１０２】

かくして、熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３が発泡して形成された発泡体層１１２とその両面に一体に融着して形成された補強シート層からなる発泡体１１が得られる。

【０１０３】

また、図２に、本発明の発泡体の製造方法を実施するための他の例の製造装置を示す。ここでは、補強シート１ｂが搬送ベルト５ａ上に送られる。この補強シート１ｂの傾斜している部分において、ペレット散布装置４ａから発泡性熱可塑性樹脂布ペレットまたは環状物３ａが散布される。上記熱可塑性樹脂シート１ｂの傾斜面部分では、２００℃～２１０℃の温度に加熱された熱板８ａが備えられている。従って、補強シート１ｂの表面が溶融状態とされるため、発泡性熱可塑性樹脂ペレット３ａが補強シート１ｂに付着し、それ以上のペレットは下方に落下することになる。よって、落下されるペレットは再度使用することができる。

【０１０４】

次に、付着した熱可塑性樹脂ペレット３ａ上に、第２の補強シート２ａを重ね、２００℃程度の温度に加熱された熱板９ａにより発泡性熱可塑性樹脂ペレットまたは環状物３ａを加熱し、発泡させる。このようにして成形体１１ａが得られる。

【０１０５】

次に、本発明の発泡体の製造方法及び発泡体の具体的な実施例につき説明する。

発泡性熱可塑性樹脂粒状体の調製

高密度ポリエチレン（三菱油化社製、商品名：ＥＹ４０Ｈ、メルトインデックス（以下、ＭＩと略す）；１．５ｇ／１０分）、ポリプロピレン（１）（三菱油化社製、商品名：ＭＡ３、ＭＩ；１１ｇ／１０分）、ポリプロピレン（２）（三菱油化社製、商品名：ＭＨ８、ＭＩ；０．３ｇ／１０分）、ポリプロピレン（３）（三菱油化社製、商品名：ＭＡ２Ａ、ＭＩ；２５ｇ／１０分）及びシラン変性ポリプロピレン（三菱油化社製、商品名：リンクロンＸＰＭ８００ＨＭ、ＭＩ；１１ｇ／１０分、架橋後のゲル分率８０重量％）を下記の表１～表３に示す割合で計量し、さらに架橋触媒としてのジブチル錫ジラウレート０．１重量部及び発泡剤としてのアゾジカルボンアミド（大塚化学社製、商品名：ＳＯ－２０、発泡温度＝２１０℃）５重量部を混合した後、直径３０ｍｍの２軸押出機に供給し、１８０℃の温度で溶融混練し、表１～表３に示した厚さを有し、かつ幅３００ｍｍのシート状に押し出した。しかる後冷却し、幅５ｍｍ×長さ５ｍｍの寸法に切断し、９８℃の水中に２時間浸漬した後、乾燥することにより発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを得た。

【０１０６】

参考例１，３，５，７及び実施例１，５，７，９，１１，１３，１５

上記のようにして得た発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを用い、かつ図１に示した製造装置を利用して発泡体を得た。但し、図１に示した製造装置のうち、熱可塑性樹脂シート状物１，２は用いずに、上記発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを直接搬送ベルト５上に散布した。この散布は、発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａの実際に散布されている部分の下方投影面積の和の、発泡性熱可塑性樹脂粒状体が散布されている領域の外縁で囲まれた部分の全投影面積に対する割合（散布投影面積率）を、表１～表３に示す割合となりかつ複層となるように行った。なお、加熱装置９，９による発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａの加熱温度は２１０℃とし、１０分間加熱・発泡させた後、冷却装置１０，１０において１０分間冷却し、厚さ５ｍｍの発泡体を得た。

【０１０７】

得られた発泡体の発泡倍率、低発泡薄膜の厚み、低発泡薄膜発泡倍率、高発泡体発泡倍率、発泡体の状態、発泡空隙状態、曲げ強度、２５％圧縮強度、圧縮永久歪、熱成形性及び熱安定性を以下の方法で測定した。これらの結果を、表１～表３に併せて示す。

【０１０８】

（発泡倍率）

ＪＩＳ　Ｋ６７６７に従って測定した。
（低発泡薄膜厚み）
成形した発泡体の断面をスケール付きの顕微鏡で観察、測定した。
【０１０９】
（低発泡薄膜発泡倍率）
低発泡薄膜を発泡体から切り取り、ＪＩＳ　Ｋ６７６７に従って測定した。
（高発泡体発泡倍率）
高発泡体を発泡体から切り取り、ＪＩＳ　Ｋ６７６７に従って測定した。
【０１１０】
（発泡体の状態）
発泡体の表面及び断面を観察した。
（発泡空隙状態）
発泡体の断面を、スケール付きの顕微鏡で観察、ボイド、孔等の空隙と発泡セル等の最大内径値を測定し、以下の基準で発泡空隙状態として４段階評価を行った。
【０１１１】
◎：発泡セルの最大内径値が２ｍｍ未満で、空隙が実質的に存在しなかった。
○：空隙の最大内径値が３．５ｍｍ未満であった。
△：空隙の最大内径値が３．５ｍｍ以上７ｍｍ未満であった。
【０１１２】
×：空隙の最大内径値が７ｍｍ以上であった。
（曲げ強度）
発泡体を５０ｍｍ×１５０ｍｍ×５ｍｍにカットし、スパン１００ｍｍ、押さえ速度５０ｍｍ／分、押さえ軸のＲ＝５、ｎ＝５の条件で曲げ荷重を加えて３点曲げテストを行い、曲げ強度を測定した。
【０１１３】
（破壊箇所）
上記曲げ荷重を掛けた際の破壊箇所を目視にて観察。
（２５％圧縮強度）
ＪＩＳ　Ｋ６７６７に従って測定した。
【０１１４】
（圧縮永久歪）
ＪＩＳ　Ｋ６７６７に従って測定した。
（熱成形性）
開口端部Ｒ＝５、直径＝７０ｍｍ、及び所定の深さを有する数種類の有底筒状体の個々の開口部に、１８０℃に加熱した、２００ｍｍ×２００ｍｍ×５ｍｍの発泡体を覆い、次に直径７０ｍｍの円柱部材を用いて、開口凹部に加熱した発泡体を押し込み、該発泡体の破れ始めた時の開口凹部に押し込まれた深さｈ（ｍｍ）を測定し、以下の式により、絞り比を求めた後、以下の基準で熱成形性として５段階評価を行った。
【０１１５】
絞り比（％）＝（ｈ／８０）×１００
熱成形性；絞り比７５％以上…５
絞り比６０％以上７５％未満…４
絞り比５０％以上６０％未満…３
絞り比３０％以上５０％未満…２
絞り比３０％以下…１

（熱安定性）
発泡体を２０ｍｍ×２０ｍｍ×５ｍｍにカットし、これを２１０℃雰囲気下に５分間放置した後、２３℃で冷却し、水中置換式密度計で体積Ｖ（mm^3）を測定し以下の式で体積変化率（％）を求めた後、以下の基準で熱安定性として４段階評価を行った。

【０１１６】
体積変化率（％）＝｛（２０００－Ｖ）｝／２０００×１００
熱安定性；体積変化率２０％以下…◎
体積変化率２０％以上３０％未満…○
体積変化率３０％以上５０％未満…△
体積変化率５０％以上…×

参考例２，４，６，８及び実施例２，６，８，１０，１２，１４，１６
上記のようにして得た発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを表１～表３に示したようにかつ厚み方向に重ならないように散布し、実施例１と同様に図１に示した製造装置を用いて発泡体を得た。但し、加熱装置９，９による熱可塑性樹脂粒状体Ａの加熱温度は２１０℃とし、１０分間加熱し、発泡させた後、３０℃に設定された冷却装置１０，１０に移し１０分間冷却し、厚さ１０ｍｍの発泡体を得た。
【０１１７】
得られた発泡体について、実施例１と同様にして各特性を測定し、その結果を下記の表１～表３に併せて示した。
実施例３
上記のようにして得た発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを用い、かつ図１に示した製造装置を用いて発泡体を得た。実施例３では、図１に示した製造装置の搬送ベルト５上に、補強シート１としてガラスペーパー（オリベスト社製、商品名：ＦＶＰ－０４５）４５ｇ／m^2で強化された高密度ポリエチレン（三菱油化社製、商品名：ＪＸ１０、ＭＩ；２０ｇ／１０分）９０ｇ／m^2シートである複合シートを用いた。この複合シート上に上記発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを表１に示した散布投影面積率かつ多層になるように散布した。
【０１１８】
しかる後、上記複合シートと同一材料からなるシートを、図１に示した補強シート２として用い、複合シート間において発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを発泡させ、かつ成形した。この場合、加熱装置９，９による加熱温度は２１０℃とし、１０分間加熱・発泡させた後、３０℃に設定された冷却装置１０，１０に移行し、１０分間冷却することにより、厚さ１０ｍｍの発泡体を得た。
【０１１９】
得られた発泡体につき、実施例１と同様にして各特性を測定した。結果を下記の表１に併せて示す。
実施例４
実施例３と同様にして発泡体を得た。但し、実施例４においては、発泡性熱可塑性樹脂粒状体の繊維強化熱可塑性樹脂シート上への散布は表１に示す割合とし、かつ発泡性熱可塑性樹脂粒状体が厚み方向に重ならないように散布した。その他については、実施例３と同様にして成形を行い、厚さ１０ｍｍの発泡体を得た。
【０１２０】
得られた発泡体の特性を、実施例１と同様にして測定した。結果を表１に併せて示す。
比較例１
上記のようにして得た発泡性熱可塑性樹脂粒状体Ａを２１０℃のギアオーブン中で１０分間加熱・発泡させた後、空冷し、発泡粒状体を得た。得られた発泡粒状体を、１０ｍｍ×２００ｍｍ×２００ｍｍの内寸法を有する金型内に充填し、１７０℃のハンドプレスを用いて５分間加熱・融着させた後、３０℃に設定された冷却装置に移行し、１０分間冷却し、厚さ１０ｍｍの発泡体を得た。
【０１２１】
得られた発泡体の特性を実施例１と同様にして測定した。結果を下記の表１に併せて示す。
【０１２２】
【表１】

		参考例				実施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
樹脂配合比	HDPE								
	PP(1)	100	100	100	100	100	100	100	100
	PP(2)								
	PP(3)								
	シラン架橋性PP	80	80	80	80	80	80	80	80
架橋	架橋後の粘度（poise）	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000	21000
	ゲル分率（重量%）	36	36	36	36	36	36	36	36
樹脂粒状体	ペレット厚み（mm）	1.2	1.2	3	3	2	2	2	2
	散布投影面積率（%）	34.7	41.7	13.9	16.7	20.8	25.0	20.8	25.0
	散布状態	多層	1層	多層	1層	多層	1層	多層	1層
発泡体	低発泡薄膜厚み（μm）	540	650	17	20	125	150	125	150
	低発泡薄膜発泡倍率（倍）	1.05	1.05	17	14	4	3.5	4	3.5
	高発泡体発泡倍率（倍）	38	40	23	23	28	32	28	32
	複合シートの有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
	発泡体の状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	発泡空隙状態（4段階）	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体物性	曲げ強度（kg/cm²）	0.20	0.22	0.20	0.21	0.27	0.29	0.51	0.57
	破壊箇所	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体
	25%圧縮強度（kgf/cm²）	0.39	1.12	0.65	0.78	1.18	1.28	1.12	1.35
	圧縮永久歪　（%）	8.8	8.2	5.5	5.1	6.3	6.1	7.5	7.3
	熱成形性（5段階評価）	2	2	2	2	2	2	2	2
	熱安定性（3段階評価）	○	○	○	○	○	○	○	○

【０１２３】
【表２】

		参考例				実施例			
		5	6	7	8	5	6	7	8
樹脂配合比	HDPE								
	PP(1)	100	100	100	100			100	100
	PP(2)					100	100		
	PP(3)								
	シラン架橋性PP	80	80	80	80	5	5	65	65
架橋	架橋後の粘度（poise）	21000	21000	21000	21500	24500	4500	18000	18000
	ゲル分率（重量%）	36	36	36	36	4	4	32	32
樹脂粒状体	ペレット厚み（mm）	0.55	0.55	10	10	2	2	2	2
	散布投影面積率（%）	76.7	90.9	4.2	5.0	20.8	25.0	20.8	25.0
	散布状態	多層	1層	多層	1層	多層	1層	多層	1層
発泡体	低発泡薄膜厚み（μm）	580	700	7	8	125	150	125	150
	低発泡薄膜発泡倍率（倍）	1.05	1.05	18	15	4	3.5	4	3.5
	高発泡体発泡倍率（倍）	33	35	25	28	28	32	28	32
	複合シートの有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	発泡体の状態	ボイド	ボイド	孔開き	孔開き	良好	良好	良好	良好
	発泡空隙状態（4段階）	×	×	×	×	○	○	◎	◎
発泡体物性	曲げ強度（kg/cm²）	0.15	0.17	0.12	0.13	0.27	0.29	0.29	0.30
	破壊箇所	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体
	25%圧縮強度（kgf/cm²）	0.63	0.75	0.40	0.45	1.09	1.12	1.19	1.23
	圧縮永久歪　（%）	7.5	7.5	4.7	4.5	6.3	6.1	6.4	6.2
	熱成形性（5段階評価）	—	—	—	—	3	3	2	2
	熱安定性（3段階評価）	—	—	—	—	×	×	○	○

【０１２４】
【表３】

		実施例								比較例
		9	10	11	12	13	14	15	16	1
樹脂配合比	HDPE			20	20	80	80	50	50	
	PP(1)			80	80	20	20	50	50	100
	PP(2)	100	100							
	PP(3)									
	シラン架橋性PP	20	20	20	20	20	20	20	20	80
架橋	架橋後の粘度（poise）	25000	25000	9400	9400	14300	14300	13500	13500	21000
	ゲル分率（重量%）	13	13	13	13	13	13	13	13	36
樹脂粒状体	ペレット厚み（mm）	2	2	2	2	2	2	2	2	1.2
	散布投影面積率（%）	20.8	25.0	20.8	25.0	20.8	25.0	20.8	25.0	—
	散布状態	多層	1層	多層	1層	多層	1層	多層	1層	多層
発泡体	低発泡薄膜厚み（μm）	125	150	125	150	125	150	125	150	750
	低発泡薄膜発泡倍率（倍）	4	3.5	4	3.5	4	3.5	4	3.5	1
	高発泡体発泡倍率（倍）	28	32	28	32	28	32	28	32	43
	複合シートの有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	発泡体の状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	発泡空隙状態（4段階）	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
発泡体物性	曲げ強度（kg/cm²）	0.28	0.29	0.29	0.30	0.29	0.30	0.30	0.31	0.076
	破壊箇所	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	界面
	25%圧縮強度（kgf/cm²）	1.20	1.22	1.32	1.36	1.25	1.30	1.28	1.38	1.11
	圧縮永久歪　（%）	6.4	6.1	6.1	5.9	8.0	5.8	6.2	6.9	9.1
	熱成形性（5段階評価）	3	3	4	4	4	4	5	5	1
	熱安定性（3段階評価）	△	△	○	○	△	△	○	○	○

なお、実施例１～１６及び参考例１～８において、熱可塑性樹脂粒状体Ａの散布に際しての散布は全て２５０ｇ／ｍ^{2}とした。また、表１～表３においては省略しているが、得られた発泡成形体全体の発泡倍率は、実施例１～１６、参考例１～８及び比較例１のいずれにおいても２０倍である。

【０１２５】

表１～表３から明らかなように、予備発泡を行い、かつ成形に際して再度発泡させてなるビーズ状発泡成形法を用いた比較例１では、得られた発泡成形体の曲げ強度が０．０７６ｋｇ／ｃｍ^{2}と低いのに対し、実施例１～１６及び参考例１～８の発泡体では、曲げ強度が０．１２ｋｇ／ｃｍ^{2}以上と著しく高められていることがわかる。これは、実施例１，２，５～１６及び参考例１～８では、高発泡体の全外表面が低発泡薄膜で被覆されており、該低発泡薄膜を介して高発泡体同士が熱融着されていることによる。

【０１２６】

また、高発泡体が厚み方向において重ならないように形成されている発泡体では、同一組成からなる多層の発泡体に比べて曲げ強度がより高いことがわかる。例えば、参考例１と参考例２とを比較した場合、高発泡体が厚み方向に重なり合っていない参考例２の方が、参考例１に比べて曲げ強度の高いことがわかる。同様に、参考例３，５，７及び実施例１，３，５，７，９，１１，１３，１５に比べて、参考例４，６，８及び実施例４，６，８，１０，１２，１４，１６の方が曲げ強度の高いことがわかる。

【０１２７】

また、低発泡薄膜の発泡倍率が１．１～１０倍の範囲にあり、かつその厚みは３０～５００μｍの範囲にある実施例１～４及び実施例５～１６では、曲げ強度が、参考例１～４，参考例５～８に比べて高く、従って軽量性を活かしたまま、より一層曲げ強度の高い発泡体の得られていることがわかる。

【０１２８】

さらに、実施例３，４では、強化繊維と熱可塑性樹脂とからなる複合シートが両面に積層されているため、曲げ強度が、それぞれ、０．５１ｋｇ／ｃｍ^2，０．５７ｋｇ／ｃｍ^{2}と効果的に高められていることがわかる。

【０１２９】

また、参考例５～８では、熱可塑性樹脂粒状体Ａの散布投影面積率が１０～７５％の範囲から外れているため、実施例に比べて、曲げ強度が低かった。従って、熱可塑性樹脂粒状体Ａの散布投影面積率を１０～７５％の範囲内とすることにより、曲げ強度の高い発泡体の得られることがわかる。

【０１３０】

さらに、熱可塑性樹脂粒状体Ａを得るのに用いられた発泡性熱可塑性樹脂の溶融粘度が１９０℃で５０００～２００００ポイズの範囲にある実施例７，８、１１～１６では、発泡セル状態が良好であり、従って、均一かつ微細な発泡セルが均一に分散されていることがわかる。そのため、より一層曲げ強度の高い発泡体の得られていることがわかる。例えば、実施例５と実施例７とは、上記発泡性熱可塑性樹脂の溶融粘度及びゲル分率が変わることを除いては同様にして実施されているが、曲げ強度は、実施例５が０．２７ｋｇ／ｃｍ^{2}であるのに対し、実施例７では０．２９ｋｇ／ｃｍ^{2}と高められている。同様に、実施例６では、曲げ強度が０．２９ｋｇ／ｃｍ^{2}であるのに対し、実施例８では曲げ強度が０．３０ｋｇ／ｃｍ^{2}と高められている。さらに、実施例９と実施例１１とを比較すると、発泡性熱可塑性樹脂の粘度のみが異なるにも係わらず、曲げ強度は実施例９が０．２８ｋｇ／ｃｍ^{2}であるのに対し、実施例１１では０．２９ｋｇ／ｃｍ^{2}と高められていることがわかる。従って、発泡性熱可塑性樹脂の溶融粘度を上記特定の範囲とすることにより、より一層発泡セルが均一かつ微細に形成され、さらに、曲げ強度の高められた発泡体の得られることがわかる。

【０１３１】

また、発泡性熱可塑性樹脂のゲル分率が１０～３０重量％の範囲内にある実施例９～１６においては、熱成形性と熱安定性のバランスに優れた発泡体の得られることがわかる。すなわち、実施例８～１６では、熱成形性が３以上の評価にあり、かつ熱安定性が△以上の評価を維持している。これに対し、参考例１～８及び実施例１～８では、熱成形性及び熱安定性の双方を上記のように満たし得る結果が得られていない。

【０１３２】

さらに、ほとんど相溶性を有しない２種類の無架橋熱可塑性樹脂が重量比で３対７－７対３の範囲内の割合で配合されている実施例１５，１６では、熱成形性及び熱安定性のいずれにおいても優れており、かつ曲げ強度も０．３０ｋｇ／ｃｍ^2，０．３１ｋｇ／ｃｍ^{2}とより一層高められていることがわかる。

【０１３３】

なお、図３は、実施例１５で得られた、高発泡体とその外表面を被覆している低発泡薄膜とを備えた本発明に係わる発泡体の高発泡体の一部分を２０，０００倍に拡大した電子顕微鏡写真であるが、この写真からもわかるように、架橋優先的にされた架橋密度が高い部分、すなわち写真において濃度が高い部分と、ほとんど架橋されていない架橋密度の低い部分、すなわち写真において濃度が低い部分が海島構造を形成していることが確認できる。このように、ほとんど架橋されておらず、架橋密度の低い部分が存在するため、成形時にはこの部分が流動性を有するので、本発明に係わる発泡体は、熱成形性が優れたものになるのである。

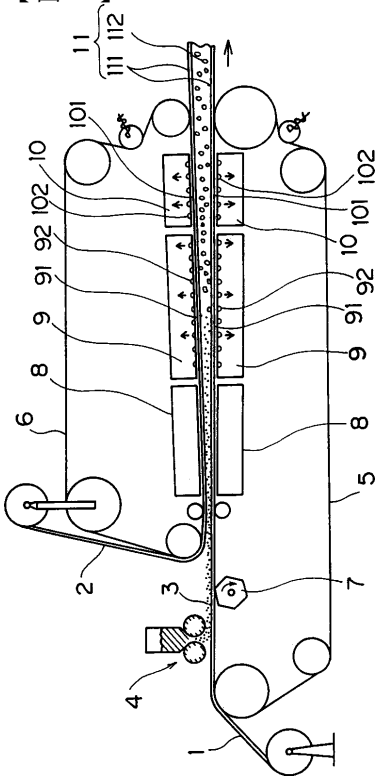
【０１３４】

また、屋上用断熱材では、２５％圧縮強度が０．６ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上、及び圧縮永久歪が１０％以下であることが必要といわれているが、参考例１～８及び実施例１～１６では、２５％圧縮強度が０．６ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上であり及び圧縮永久歪が１０％以下とされている。すなわち、圧縮強度と圧縮永久歪とのバランスのとれた発泡体の得られていることがわかる。

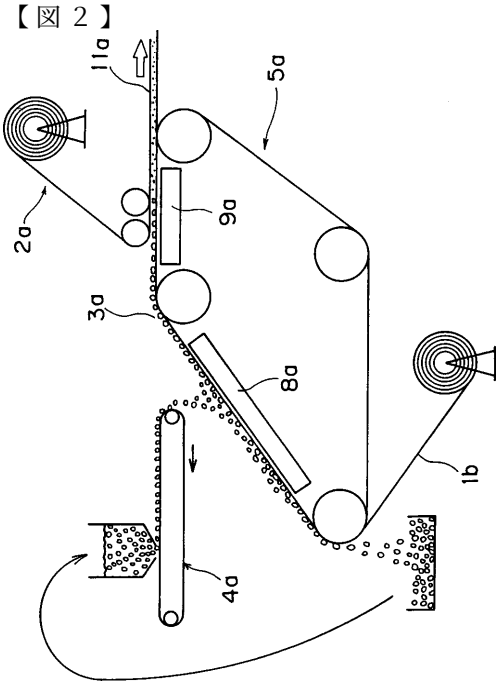
【０１３５】

【発明の効果】
以上のように、本発明の発泡体では、熱可塑性樹脂製低発泡薄膜で全外表面が被覆された熱可塑性樹脂製高発泡体が、上記低発泡薄膜を介して熱融着されている。この低発泡薄膜は、低発泡であるため、高い断熱性能を発揮しつつ、発泡体の圧縮強度を高め得る。のみならず、低発泡薄膜は、個々の高発泡体を、強固に融着・一体化しているため、従来のビーズ発泡成形法により得られた発泡体では得られなかった充分な柔軟性をも発揮する。
【０１３６】
また、本発明の上記発泡体の製造方法では、上記のような優れた効果を発揮する発泡体を、容易にかつ高い生産性で製造することが可能となる。
さらに、本発明の好ましい局面によれば、溶融粘度が１９０℃において３０００ポイズ～２００００ポイズの範囲にある発泡性樹脂組成物が用いられるため、発泡安定性がより一層高められ、従って高発泡であり、かつ均一な気泡構造を有し、曲げ強度に優れた発泡体を提供することが可能となる。
【０１３７】
（１）発泡性熱可塑性樹脂における樹脂のゲル分率を１０～３０重量％とした場合には、樹脂に適度な架橋が架っており、成形性及び熱安定性にバランスのとれた発泡体を提供することが可能となる。
【０１３８】
（２）特定の無架橋熱可塑性樹脂が所定量混合されてなるものに、特定のシラン変性熱可塑性樹脂、シラン架橋触媒及び発泡剤を含む発泡性熱可塑性樹脂を用いた場合は、架橋密度の低い部分を有するため、かかる部分が成形時に流動性を有し、熱成形に優れ、架橋が全体として適度に架かっているので、熱安定性に優れると共に、適度な溶融粘度を有しているため、均一かつ繊細な発泡セルを得ることができ、得られる発泡体の曲げ強度も優れたものとなる。
【０１３９】
従って、本発明によれば、屋上断熱材や床用断熱材を含む各種断熱材、緩衝材、車両用内装材を含む各種内装材に好適な発泡体を提供することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の発泡体の製造方法に用いられる装置の一例を示す正面図。
【図２】本発明の発泡体の製造方法に用いられる製造装置の他の例を示す正面図。
【図３】実施例２３で得られた発泡体の高発泡体部分を２０，０００倍に拡大した電子顕微鏡写真。

【図１】



【図２】



【図３】

フロントページの続き

合議体
審判長　宮坂　初男
審判官　福井　美穂
審判官　船岡　嘉彦

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J9/00-9/42