

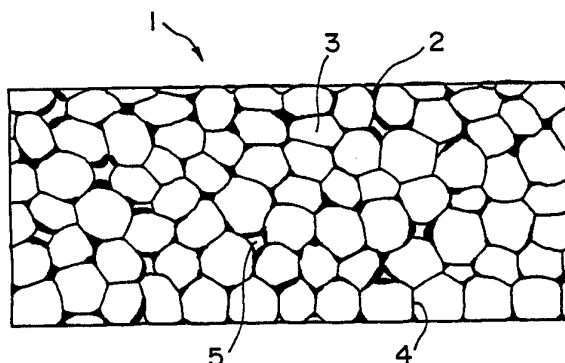


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B29C 67/20	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/03323 (43) 国際公開日 1994年2月17日 (17.02.1994)		
<table border="1"> <tr> <td data-bbox="145 432 807 1223"> (21) 国際出願番号 PCT/JP93/01121 (22) 国際出願日 1993年8月10日 (10. 08. 93) (30) 優先権データ 特願平4/232628 1992年8月10日 (10. 08. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木葉 勲 (KIBA, Isao) [JP/JP] 〒510-02 三重県鈴鹿市岸岡町1200-68 Mie, (JP) 金子正道 (KANEKO, Masamichi) [JP/JP] 〒513 三重県鈴鹿市平田中町1-3 Mie, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US. </td> <td data-bbox="807 432 1460 1223"> 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01121 (22) 国際出願日 1993年8月10日 (10. 08. 93) (30) 優先権データ 特願平4/232628 1992年8月10日 (10. 08. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木葉 勲 (KIBA, Isao) [JP/JP] 〒510-02 三重県鈴鹿市岸岡町1200-68 Mie, (JP) 金子正道 (KANEKO, Masamichi) [JP/JP] 〒513 三重県鈴鹿市平田中町1-3 Mie, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.	添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01121 (22) 国際出願日 1993年8月10日 (10. 08. 93) (30) 優先権データ 特願平4/232628 1992年8月10日 (10. 08. 92) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木葉 勲 (KIBA, Isao) [JP/JP] 〒510-02 三重県鈴鹿市岸岡町1200-68 Mie, (JP) 金子正道 (KANEKO, Masamichi) [JP/JP] 〒513 三重県鈴鹿市平田中町1-3 Mie, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.	添付公開書類 国際調査報告書			

(54) Title : METHOD OF RECYCLING MOLDED PRODUCT OF FOAM PARTICLES

(54) 発明の名称 発泡粒子成形体のリサイクル方法



(57) Abstract

A method of recovering reusable foam particles from a molded product of foam particles which is manufactured by using foam particles coated with a thermoplastic resin having a melting point lower than that of the synthetic resin constituting the foam particles, or a solubility different from that of the same synthetic resin, comprising the steps of heating the thermoplastic resin so as to soften or melt the same or dissolving the thermoplastic resin in a solvent, so as to reduce the bonding strength of the foam particles, and separating the foam particles from the molded product by applying a shearing force to the molded product in such a bonding strength-reduced state.

(57) 要約

発泡粒子を構成する合成樹脂より融点が高いかまたは溶解性が異なる熱可塑性樹脂で被覆された発泡粒子を用いて製造された発泡粒子成形体から再使用可能な発泡粒子を回収する方法であって、前記熱可塑性樹脂を加熱して軟化または溶融するか、溶剤で溶解して、発泡粒子間の結合力を弱めた状態で発泡粒子成形体に剪断力を加えて発泡粒子に分離することからなる発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェッコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー		
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

発泡粒子成形体のリサイクル方法

技術分野

本発明は、特定の界面物質で被覆された発泡粒子からなる発泡粒子成形体から再使用可能な発泡粒子を回収する方法に関する。前記発泡粒子は、オレフィン系ポリマー等からなり、前記の界面物質を溶融、軟化あるいは溶解することにより発泡粒子成形体から個々の発泡粒子に分離し、再利用可能な発泡粒子を回収する。

背景技術

ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの合成樹脂からなる発泡粒子は、いろいろな形態に成形され、包装材、緩衝材、防音材などに広く使用されている。使用後の発泡粒子成形体は、通常、粉砕機で粉砕された後、焼却されるかまたは地中に埋られている。樹脂を焼却する際、一酸化炭素、二酸化炭素のような、環境に有害なガスが大量に発生する。塩素、窒素を含む樹脂からは、生物に有害な各種のガスを発生する。一方、粉砕された樹脂を地中に埋めこむためには、そのための場所を確保することが必要である。粉砕された樹脂を再使用するためには、同じ種類の樹脂を用いて製造された発泡粒子成形体を集めて粉砕する必要がある、樹脂を選別するのに多くの労力を必要とする。

特開昭 6 3 - 8 3 1 4 5 号公報、特開昭 5 2 - 1 1 9 6 8 7 号公報は、ポリスチレンやポリエチレンなどの発泡粒子成形体を粉砕した後、粉砕された発泡粒子成形体を加熱して溶融し、溶融された樹脂中に存在する、発泡粒子から排出されたガスを除去し、溶融された樹脂を線状に押し出し、押し出された樹脂を、適当な大きさに切

断して発泡粒子成形体から再使用可能な樹脂チップを回収する方法を開示している。回収された樹脂チップは、しかしながら、樹脂チップに戻す過程で、熱劣化や異物との混合により発泡に適した性能が損なわれ、良質の発泡粒子成形体は得難いという問題点がある。

特開平 3-278939 号公報、ドイツ特許 2462040 は、ポリスチレン発泡粒子成形体を、粉碎機中で機械的に発泡粒子に分離する方法を開示している。この方法によれば、発泡粒子成形体は直接機械的な力で分離されるため、回収された粒子は機械的な損傷を受ける傾向がある。さらに、この方法では個々の発泡粒子まで分離されず、ブロック状のものが生ずる。

本発明はこのような問題を解決し、環境に悪影響を与えないで使用済みの合成樹脂からなる発泡粒子成形体から再使用可能な発泡粒子を回収する方法を提供することである。

発明の開示

本発明は、発泡粒子を構成する合成樹脂より融点が高いかまたは溶解性が異なる熱可塑性樹脂（以下、界面物質という）で被覆された発泡粒子を用いて製造された発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法であって、被覆された界面物質を加熱して軟化または熔融するか、溶剤で溶解し、発泡粒子間の結合力を弱めた状態で発泡粒子成形体に剪断力を加えて発泡粒子に分離する発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法に係わる。

発泡粒子成形体から発泡粒子を回収し、再使用するのに好適な樹脂としては、

(1) 発泡剤として放出される気体の透過性が下記条件を満たすか、

$$Pe_{(N_2)} \geq 0.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}, \text{ かつ、}$$

$$Pe_{(C_3H_8)} \geq 0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

または、

(2) 発泡剤として放出される気体の透過性が下記の条件を満たす樹脂である。

$$Pe_{(N_2)} < 0.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg、かつ、}$$

$$Pe_{(C_3H_8)} < 0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

上記式中において、 $Pe_{(N_2)}$ および $Pe_{(C_3H_8)}$ は、それぞれ 25℃における窒素ガスおよびプロパンガスの透過係数を示す。

本発明の発泡粒子に用いられる合成樹脂としては、オレフィン系重合体、オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、ビニル系重合体、ビニリデン系重合体、ジエン系重合体等がある。オレフィン系重合体としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度線状ポリエチレン、超低密度線状ポリエチレン、ポリプロピレン等がある。オレフィンとビニルモノマーとの共重合体としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー塩化ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメチルアクリレート共重合体、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体、プロピレンー1、4-メチルペンテン共重合体などがある。ビニル系重合体としては、塩化ビニル重合体及びその共重合体、スチレン重合体及びその共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体等がある。ビニリデン系重合体としては塩化ビニリデン重合体及びその共重合体等がある。ジエン系重合体としてはポリブタジエン及びその共重合体等がある。なかでも、塩化ビニリデンおよびこれと共重合可能なビニルモノマー1種以上からなり、塩化ビニリデン30wt%以上を含み、ガラス転移点が85℃以上の非晶質の塩化ビニリデン共重合体が好ましい。合成樹脂は架橋されていても良い。代表的な樹脂は架橋ポリオレフィンである。

なかでも、(1)の条件を満たすオレフィン系重合体、(2)の条件を満たす塩化ビニリデン系重合体が好ましい。

本発明において、発泡粒子成形体から、再使用可能な発泡粒子を回収するためには、特定の界面物質で覆われた発泡粒子から製造された発泡粒子成形体を使用することが必要である。

本発明に用いる界面物質は、発泡粒子を構成する合成樹脂より融点または軟化点が低い熱可塑性樹脂または発泡粒子を構成する合成樹脂とは溶解性が異なる熱可塑性樹脂である。

前者の樹脂として、発泡粒子を構成する合成樹脂と同系統の樹脂、塩素化ポリオレフィン、アクリル酸エステル等の不飽和脂肪酸エステル重合体、前記不飽和脂肪酸エステルとエチレンとの共重合体、ウレタン系重合体などがある。

界面物質は発泡粒子を構成する樹脂より融点が5～30℃低いことが好ましい。融点の差が5℃未満の場合、界面物質の溶融または軟化の際に、発泡粒子自身も部分的に溶融する傾向がある。その結果、回収される発泡粒子の品質低下を招きやすい。融点の差が30℃を越えると界面物質と発泡粒子を構成する樹脂との結合力が低下する傾向にある。発泡粒子と界面物質との好ましい組み合わせは、低密度ポリエチレンおよびそれより融点の5～30℃低い低密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびそれより融点の5～30℃低いポリプロピレン、ランダムまたはブロックプロピレン／ビニルポリマー共重合体およびそれより融点の5～30℃低い前記共重合体等がある。

後者の樹脂の場合、界面物質は溶解または膨潤するが発泡粒子を構成する樹脂は溶解も膨潤もしないように樹脂、界面物質、溶剤の組み合わせを選択することが必要である。好ましい組み合わせとしては、発泡粒子として架橋ポリエチレン、界面物質としてウレタン

系接着剤、溶媒としてトルエンの組み合わせ、発泡粒子として、塩化ビニリデン：アクリロニトリル：スチレンが、45：45：10あるいは50：30：20（モル％）のもの、および界面物質として、塩化ビニルのメチルエチルケトン5wt％溶液（チッソ㈱、RM-5201）、ポリメタクリル酸メチルのトルエン5wt％溶液（旭化成工業㈱、デルペット560F）またはアクリルエマルジョン水溶液（固形分56wt％）（コニシ㈱SP210）の組み合わせである。

界面物質の量は発泡粒子に対して0.05～20wt％が好ましく、より好ましくは3～20wt％である。0.05wt％未満では、発泡粒子間の結合力を弱めるのに必ずしも十分とはいえず、20wt％を超えると界面物質を付着した発泡粒子同士がで接合し易くなり、発泡粒子が集塊して取り扱い難くなる傾向がある。

本発明の方法に使用する発泡粒子成形体を第1図に示す。界面物質2で被覆された発泡粒子3は、界面物質を介して相互に結合して発泡粒子成形体1を形成している。発泡粒子の表面全体が界面物質で覆われている必要はない。発泡粒子成形体中に、発泡粒子同士が直接結合している部分4も存在する。

発泡粒子表面に界面物質が付着していない部分があると、発泡粒子成形体中の発泡粒子間に空隙部5が形成される。空隙部は界面物質を軟化、溶融あるいは溶解する際の、加熱媒体あるいは溶剤の通路になる。発泡粒子成形体中の空隙の占める割合（空隙率）は0.5～40％が好ましく、より好ましくは3～30％である。0.5％未満では、スチームや溶剤が成形体の内部に浸透しにくく、40％を超えると成形体の強度が低下する傾向にある。

本発明の方法に用いられる発泡粒子成形体の製造方法は次の通りである。

(1) ポリエチレン発泡粒子の場合は、特公昭52-41777号公報あるいは特公昭52-30431号公報に記載されたような既知の方法で製造できる。例えば、直径0.5～1.5mmの紐状に押し出されたポリエチレンを1.5～2.5mmに切断する。必要に応じてジクミルパーオキサイド等の架橋剤で架橋する。ジクロロジフルオロメタンなどの揮発性発泡剤と樹脂粒子を耐圧容器に入れ、70～90℃、0.5～2時間程度加熱して前記発泡剤を樹脂粒子中に含浸させる。得られた樹脂粒子を発泡槽に移し、0.4～0.7kg/cm²Gの水蒸気加圧下で30～60sec程度加熱して発泡粒子を製造する。一方、塩化ビニリデン系樹脂の発泡粒子は、特開63-170433号公報に記載されたような既知の方法にて製造しうる。塩化ビニリデン粒子に、オートクレーブ中で、揮発性ガスである発泡剤を気相または液相で含浸させて、発泡粒子とする。さらにスチームや温水等の加熱媒体を用いて加熱発泡させて予備発泡粒子を得る。

(2) 界面物質が粉末の場合、混合機中に(1)で得られた発泡粒子と界面物質を入れ、界面物質の融点以上、発泡粒子を構成する樹脂の融点以下で加熱しつつ混合する。次いで、攪拌しつつ温度を下げ、界面物質で被覆された発泡粒子を混合機から取り出す。界面物質は平均粒度100メッシュ以下の粉末状、鱗片状のものが好ましい。混合にはプロセッシャーミキサー、ヘンシェルミキサーのように回転翼を有し、温度調節が出来る混合機が好ましい。界面物質をエマルジョン、溶液の状態で使用する場合は、界面物質と発泡粒子を混合機中、室温下で混合する。

(3) ポリオレフィンのように気体透過性の大きな樹脂の発泡粒子から成形体を製造する場合は、成形前に発泡粒子に膨張力を与える工程が必要となる。たとえば、オレフィン発泡粒子と型内を同様の

加圧状態で多数の小孔を有する閉鎖しうるが密閉しえない金型内に仕込んで、加圧状態を解放した後、小孔からスチーム加熱して発泡させる方法や発泡粒子に加圧空気を追添し、直ちに型内に導入してスチームにて加熱して発泡させる方法、また、型内に充填した発泡粒子を型内で圧縮した後、スチームにて加熱して発泡させる方法がある。一方、塩化ビニリデンのように気体透過性の小さな樹脂は、金型内に充填し、型内にスチームを通して加熱することにより充填した発泡粒子を発泡膨張させ、粒子同士を融着させた後、急冷して成形体を得る。

包装材、緩衝材などに使用された発泡粒子成形体から再使用可能な発泡粒子は以下に述べる方法によって回収される。

本発明に使用される発泡粒子成形体は、界面物質で覆われた発泡粒子から構成されている。発泡粒子の回収に際しては、加熱して界面物質を軟化または溶融するか、界面物質を溶剤で溶解するが発泡粒子を構成する樹脂を溶解しない溶剤で界面物質を溶解した状態で、発泡粒子成形体に剪断力を加えて機械的に個々の発泡粒子に分離する。

界面物質を軟化、溶融または溶解する条件は、発泡粒子を構成する樹脂及び界面物質の組み合わせにより異なる。界面物質を軟化または溶融する場合は、前もって各種の温度で溶融させ、発泡粒子に損傷を与えないで剪断力によって発泡粒子に分離できる温度を決定する。界面物質の軟化または溶融は、発泡粒子を構成する樹脂の融点以下で加熱を行なうのが好ましい。加熱媒体としてスチームを使用することが好ましい。水蒸気は発泡粒子成形体に存在する空隙に沿って速やかに発泡粒子成形体の内部に進入する。その結果、界面物質は軟化し、発泡粒子間の結合力が低下する。

界面物質を溶解させる場合も、同様に各種の溶剤で予め溶解させ

、個々の発泡粒子に分離するのに好適な溶剤を選択することが必要である。界面物質は完全に溶解している必要はない。剪断力を発泡粒子成形体に加えた際に、発泡粒子を損傷させることなく、個々の発泡粒子に分離できる程度に溶解していればよい。溶剤は、発泡粒子成形体の空隙を通じて発泡粒子成形体の内部に進入し、順次発泡粒子間の結合力を弱める。

熱により軟化または融解させる方法は、溶剤を使用する方法に比べて、使用済の溶剤の廃棄処理をする必要がないので好ましい。

発泡粒子同士の結合力は、J I S K 6 7 6 7 に示される発泡粒子の引っ張り破断強度に対応している。界面物質の軟化、熔融または溶解状態において、引っ張り破断強度は $0 \sim 0.5 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0 \sim 0.2 \text{ kg/cm}^2$ である。従って、界面物質を軟化、熔融または溶解する条件は、すなわち、加熱温度、溶剤の種類などは、発泡粒子成形体の引っ張り破断強度が前記の値を達成するように決定する。

発泡粒子間の結合力が弱められた発泡粒子成形体に対して、剪断力が加えられる。発泡粒子成形体が回転している回転翼、回転ブラシ等と接触することによって、発泡粒子成形体の表面から発泡粒子は順次分離することができる。

第 2 図は、界面物質を軟化、熔融させて発泡粒子成形体から発泡粒子を分離する装置の例である。供給口 6 から発泡粒子成形体を供給する。スチーム管 9 から水蒸気を供給し、タンク 1 1 を加熱する。タンク内が所定の温度に到達し、界面物質の軟化、溶解が始まると金属羽根で構成された複数のプロペラ 8 を備えた攪拌機 1 2 をモーター 1 3 によって始動する。プロペラの間隔は発泡粒子成形体の供給口に近い、タンクの上部では大きく、タンクの下部では小さい。発泡粒子成形体と回転するプロペラが接触することによって、発

泡粒子成形体の表面から発泡粒子が順次分離される。発泡粒子の分離効率を上げるため、タンク11の内壁に凸状物14を多数設けたり、タンク内にプロペラと接触しないように棒状物15を設置してもよい。

発泡粒子の分離が進むに従って、発泡粒子成形体は体積を次第に減少する。その結果、成形体はタンクの下方に移動し、狭い間隔で配置された回転翼によって発泡粒子成形体に分離される。分離された発泡粒子は取り出し口7から取り出される。取り出し口7は、シリンドーで開閉する。こうして得られた発泡粒子は、受器16で篩にかけられた後、輸送用ブロアー17で次工程へ送られる。ライン20は、タンク内の滞留粒子を吹き飛ばすためのエアー導入のためのものである。また、タンク内には、温度検出器や圧力検出器を取り付けて分離処理の条件を管理することが好ましい。

攪拌機の回転速度は、発泡粒子の材質に応じて決めることができるが、25から500rpmが好ましい。発泡粒子の攪拌機による損傷を抑えるため、スチームをタンク内に供給し、タンク内の成形体を加熱した後、攪拌機を起動するのが好ましい。攪拌時間は2～10分が好ましい。2分未満では、分離が不十分であり、10分を超えると分離された粒子の収縮が見られる。

第3(A)および(B)図は、本発明に使用される他の分離装置を示す。金属ブラシで構成されているプロペラ8'、8''が取り付けられている攪拌機12'、12''はそれぞれ水平方向に配置されている。ブラシの密度はプロペラ8''の方が8'より大きい。プロペラの先端には弓状の板18が取り付けられており、分離効率を高めている。プロペラ8''の先端の弓状の板18は、タンク下部に設けられた円弧状のメッシュ板19に発泡粒子の集塊物を擦りつけ分離させるものである。このメッシュ板を通して分離された発泡粒子は、タンク

底部に落下する。タンク内壁には必要に応じて凸状物14を多数設けることも出来る。発泡粒子間の結合力が大きく、発泡粒子の分離が困難な場合、このタイプの装置を用いることが好ましい。

界面物質を溶剤で溶解させて発泡粒子成形体から発泡粒子を分離する場合、発泡粒子成形体に溶剤を噴霧させるか、溶剤で湿潤させる。そして、第3(A)図のような装置にこれらを供給し、攪拌機の回転によって分離する。

通常は、室温で分離することが出来る。必要に応じて、加熱を行うことが出来る。

こうして、本発明の方法によって得られた再生発泡粒子は、損傷が極めて少なく、初期発泡粒子の発泡倍率に近い発泡倍率を有しているので通常の発泡粒子と同様に発泡粒子成形体を成形することができる。すなわち、再生発泡粒子と初期発泡粒子の発泡倍率の比率 S が、好ましくは、 $0.7 \leq S \leq 1.3$ 、さらに好ましくは、 $0.85 \leq S \leq 1.15$ であり、初期粒子と混合して用いれば、初期粒子と同様の発泡粒子成形体を製造することができる。両者の発泡倍率があまり大きく異なると、粒径のバラツキが大きくなり、成形体とした時の外観を低下させる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に使用する発泡粒子成形体の断面図であり、第2図は、本発明の方法に使用する装置の説明図であり、第3(A)図は、本発明の方法に使用する別の装置の説明図であり、第3(B)図は、第3(A)図のA-A'断面の部分説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明

はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例中の発泡粒子成形体および発泡粒子の性質は以下のようにして測定した。

(1) 発泡粒子の真密度

約 5 g の発泡粒子を小数以下 2 位で秤量する。次に、最小目盛単位が 1 cm³ である 200 cm³ ガラス製メスシリンダーに 50 ～ 100 cm³ の水を入れ、これにメスシリンダーの口径よりやや小さい円形金網板であって、その中心部に長さが 15 ～ 30 cm の針金が直立して固定された発泡粒子の押圧具を没し、そのときの水位 H₁ cm³ を読み取る。次に押圧具を除き、秤量した上記発泡粒子をメスシリンダー内に入れ押圧具で完全に水没させた状態で水位 H₂ cm³ を読み取り、下記の式により発泡粒子の真密度 ρ (g/cm³) を求めた。

$$\rho = W / (H_2 - H_1)$$

ただし、W : 発泡粒子の重量 (g)

H₁ : 発泡粒子を入れる前の水位 (cm³)

H₂ : 発泡粒子を水没した後の水位 (cm³)

(2) 発泡粒子成形体の嵩密度

J I S K 6 7 6 7 に準拠して以下の式により発泡粒子成形体の嵩密度 D (g/cm³) を求めた。

$$D = G / V$$

ただし、G : 発泡粒子成形体の重量 (g)

V : 発泡粒子成形体の体積 (cm³)

(3) 発泡粒子成形体の空隙率

約 10 cm × 約 10 cm × 約 5 cm の発泡粒子成形体の各辺の長さをノギスで小数以下 2 位まで求めた。それらから得られる積算値を見掛けの体積とする。次に正確な内寸法が 12 cm × 6 cm (底面) × 20 cm (高さ) で最小目盛り単位が 0.1 cm³ のレベル計を備えた水槽に 500 cm³ の

水を入れ、更に界面活性剤（花王[®]製）を1 cm³加え、これにおよそ5 cmの径を有する円形金網板の中心部に長さが15～30 cmの針金を直立固定させた成形体の押圧具を没しそのときの水位C₁ cmを読み取る。次に押圧具を除き、見掛けの体積を測定した上記成形体を水槽に入れ押圧具で完全に水没させた状態で水位C₂ cmを読み取り、下記の式により空隙率X（%）を求めた。

$$B = (C_2 - C_1) \times 6 \times 12 = 72 (C_2 - C_1)$$

$$X = 100 (A - B) / A$$

ただし、A : 発泡粒子成形体の見掛けの体積 (cm³)

B : 発泡粒子成形体の真の体積 (cm³)

C₁ : 発泡粒子成形体を水没する前の水位 (cm)

C₂ : 発泡粒子成形体を水没した後の水位 (cm)

(4) 再生発泡粒子で作成した成形体の独立気泡率

エアーピクノメーター法 (ASTM D-2856) で測定した。

(評価) ◎ : 90%以上

○ : 80%以上90%未満

△ : 60%以上80%未満

× : 60%未満

(5) 再粒子化率

約100 mm×100 mm×50 mmの発泡粒子成形体の小ブロックを多数作製した。これら小ブロック10個を攪拌軸に4段の攪拌翼を備えた内容積が20リットルのオートクレーブに投入した。回転数300 rpmで攪拌しながら2分間蒸気加熱して発泡粒子を界面から剥離、離脱させた。得られた再生発泡粒子を回収体積を測定し、下記の式により再粒子化率D（%）を求めた。

$$D = 100 F / E (\%)$$

ただし、E : 発泡粒子成形体の全容積 (cm³)

F : 得られた再生発泡粒子の全容積 (cm^3)

(評価) ◎ : 90%以上

○ : 80%以上 90%未満

△ : 60%以上 80%未満

× : 60%未満

(6) 発泡倍率比

上記(1)で求めた再生発泡粒子および初期粒子の真密度を用いて、発泡倍率比Sを求めた。

$$S = \rho_B / \rho_A$$

ただし、 ρ_A : 初期発泡粒子の真密度 (g / cm^3)

ρ_B : 再生発泡粒子の真密度 (g / cm^3)

(評価) ◎ : $0.95 \leq S \leq 1.05$

○ : $0.85 \leq S < 0.95$ または $1.05 < S \leq 1.15$

△ : $0.70 \leq S < 0.85$ または $1.15 < S \leq 1.30$

× : $S < 0.7$ または $1.3 < S$

(7) 再生処理時における発泡粒子のブロッキング性

再生発泡粒子を回収する際に発生する4粒以上の集塊発泡粒子の発泡粒子全量に占める割合を以下の尺度で評価した。

(評価) ◎ : 1 wt% 未満

○ : 1 wt% 以上 5 wt% 未満

△ : 5 wt% 以上 20 wt% 未満

× : 20 wt% 以上

実施例 1

10kgの低密度ポリエチレン(サンテック®LD:融点 117°C 、 $\text{Pe}_{(\text{N}_2)} = 0.6 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $\text{Pe}_{(\text{C}_3\text{H}_8)} = 4 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、旭化成工業(株)製の細断品に、0.

07kgの架橋剤（ジクミルパーオキサイド）、0.12kgのブロッキング防止剤、11kgの水からなる水懸濁系で含浸させ、160℃で45分間加熱して架橋を促進させ、ゲル分率50%、平均粒径1.2mmの架橋樹脂粒子とした。

10kgの架橋樹脂粒子と10ℓの揮発性発泡剤（ジクロロジフルオロメタン液（20℃））を耐圧容器に入れ、攪拌しながら昇温して、80℃で1時間かけて上記発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子とした。これを発泡槽に移して圧力0.55kg/cm²Gのスチームで40秒間加熱し、真密度0.25（g/cm³）の架橋ポリエチレン発泡粒子を得た。

上記発泡粒子をヘンシェルミキサーFM-20B（三井三池化工機（株）製）に投入し、高剪断応力（1400rpm、周速19.4m/秒）相当の混合下で、混合流動中の発泡粒子の表面温度が114～112℃になる状態に温度維持した。その混合流動中の発泡粒子の表面に、発泡粒子に対して界面物質として粉末状（120メッシュ全量パス）のポリエチレン（サンテック®LD、融点104℃、旭化成工業（株）製）の6重量%を1分間かけて少量ずつ供給し4分間混合を続けた。混合機の回転を500rpm（風速6.9m/秒）に減速するとともに、混合流動中の発泡粒子の表面温度を95℃まで冷却して、表面全体が界面物質で強固に被覆された発泡粒子を得た。

得られた発泡粒子を耐圧容器に入れ、15kg/cm²Gの窒素気体下で80℃、8時間保持して、膨張能を付与した。これを発泡槽に移して圧力0.65kg/cm²Gのスチームで20秒間加熱して膨張させ、真密度0.066g/cm³の発泡粒子とした。更にこの発泡粒子を耐圧容器に入れ、15kg/cm²Gの窒素気体下で80℃、8時間保持して、膨張能を付与し、これを発泡槽に移して圧力0.65kg/cm²

G のスチームで 1 2 秒間加熱して膨張させ、真密度 0.035 g/cm^3 の発泡粒子とした。

次いでこの発泡粒子を耐圧容器に入れ、常温の加圧空気で発泡粒子の元の嵩容積の 70 % (圧縮率 30 %) に加圧圧縮した。この圧縮状態を維持したまま型内寸法 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の公知の発泡粒子成形用型内に圧縮充填した。そして、型内を放圧して 0.2 kg/cm^2 G のスチームで 10 秒間型内の発泡粒子を予備加熱した後、放圧しながら 1.0 kg/cm^2 G の加熱用スチームを注入して 5 秒間加熱し、発泡粒子同士を融着させ、冷却して成形体として取り出した。これを 75°C の恒温槽で 6 時間熟成し、更に室温で 3 日間放置した。得られた発泡粒子成形体の嵩密度は 0.034 g/cm^3 、空隙率は 7 % であった。

得られた発泡粒子成形体を攪拌軸に 4 段の攪拌翼を備えた内容積が 20 リットルのオートクレーブ内に 10 個投入し、オートクレーブ内にスチームを導入して回転数 30 r p m で攪拌しながら各々 106°C 、 110°C 、 116°C 、 120°C で 3 分間加熱して発泡粒子を成形体より分離し、回収した。得られた再生発泡粒子の性状を表 1 に示す。再生発泡粒子は初期発泡粒子と同様に成形が可能であった。

実施例 2

界面物質として、各々融点が 113°C および 85°C のポリエチレンを用いた他は、実施例 1 と同様な方法にて発泡粒子を得た。

融点が 113°C のポリエチレンの場合には、 115°C で基材発泡粒子に添着させたので基材発泡粒子の収縮が見られた。融点が 85°C のポリエチレンの場合には、基材発泡粒子との融着が不十分であり、成形体の発泡粒子間の固着が不十分なものであった。これらから実施例 1 と同様に表 1 に示す条件で発泡粒子成形体を作成、再生

発泡粒子を得た。得られた粒子の性状を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、界面物質の添着量を 25 重量%とした他は実施例 1 と同様の方法にて再生発泡粒子を得た。得られた再生発泡粒子の性状を表 1 に示す。

比較例 1

界面物質を被覆しない他は、実施例 1 で用いた低密度ポリエチレンから実施例 1 と同様の方法で真密度 0.032 g/cm^3 の発泡粒子を得た。

次いで、得られた発泡粒子を $1.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の加熱スチームを用いる他は、実施例 1 と同様にして成形した。得られた発泡粒子成形体の嵩密度は、 0.034 g/cm^3 、空隙率は 0.4%であった。

得られた成形体の小ブロックを実施例 1 に記載されたオートクレーブに投入し、回転数 30rpm で攪拌しながら、 106°C で 2 分間加熱したが、発泡粒子は分離されなかった。

実施例 4

実施例 1 で用いた低密度ポリエチレンから実施例 1 と同様の方法で真密度 0.25 kg/cm^3 の架橋ポリエチレン発泡粒子を得た。上記発泡粒子を耐圧容器へ入れ、 $15 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の窒素気体下で 80°C 、8 時間保持して、膨張能を付与した。これを発泡槽に移して圧力 $0.65 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ のスチームで 20 秒間加熱して膨張させ、真密度 0.066 kg/cm^3 の発泡粒子とした。更にこの発泡粒子を耐圧容器に入れ、 $15 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の窒素気体下で 80°C 、8 時間保持して、膨張能を付与した。これを発泡槽に移して圧力 $0.65 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ のスチームで 12 秒間加熱して膨張させ、真密度 0.035 kg/cm^3 の発泡

粒子とした。この発泡粒子を嵩容積で50リットル量、鋤形の多段の攪拌翼を備えた内容積が80リットルの攪拌混合機（太平洋機工（株）製プロシェアーミキサーWB-75型）に投入し、混合機中の発泡粒子表面温度が100～102℃になる状態に温度維持した。

界面物質として粉末状ポリエチレン（融点92℃：旭化成工業（株）社製：サンテック®LD）を基材発泡粒子の14重量%量を少量ずつ供給し、4分間混合した。混合流動中の発泡粒子の表面温度を85℃になるまで冷却して取り出し表面全体が界面物質で強固に被覆された発泡粒子を得た。

次いで、実施例1と同様の方法で発泡粒子を型内成形し、嵩密度0.040 g/cm³、空隙率5%の成形体を得た。

得られた成形体のブロックを実施例1と同様の装置を用い、回転数30rpmで攪拌しながら各々98、105、118℃で2分間加熱して、発泡粒子を成形体から分離し回収した。得られた再生発泡粒子の性状を表2に示す。再生発泡粒子は初期発泡粒子と同様に成形が可能であった。

実施例5

エチレン成分が8重量%である無架橋のエチレン-プロピレンランダム共重合樹脂粒子（平均粒径1.3mm、DSC低融点側ピーク温度134℃、 $Pe_{(N_2)} = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $Pe_{(C_3H_8)} = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、チッソ（株）社製、チッソポリプロ®）を耐圧容器に入れ、30kg/cm²Gの炭酸ガスの圧力下に10℃で5時間放置した。耐圧容器から取り出した粒子を直ちに発泡槽に移して圧力1.8kg/cm²Gの水蒸気で30秒間加熱し、真密度0.35g/cm³の発泡粒子を得た。上記発泡粒子を耐圧容器へ入れ、15kg/cm²Gの窒素気体下で95℃、8時間保持して、膨

張能を付与し、これを発泡槽に移して圧力 $1.9 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の水蒸気で 20 秒間加熱して膨張させ、真密度 0.080 kg/cm^3 の発泡粒子とした。

この発泡粒子を実施例 4 と同様のプロセッサーマキサーに投入し、ミキサー中の発泡粒子表面温度が $127 \sim 129^\circ\text{C}$ になる状態に温度維持した。

界面物質として粉末状ポリプロピレン（融点 127°C 、チッソ[®] 社製：チッソポリプロ[®]）を基材樹脂の 10 重量%量を少量ずつ注入するように供給し、4 分間混合を続けた。混合流動中の発泡粒子の表面温度を 100°C まで冷却して、表面全体が界面物質で強固に被覆された発泡粒子を得た。更にこの発泡粒子を耐圧容器に入れ、 $1.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の窒素気体下で 95°C 、8 時間保持して、膨張能を付与し、これを発泡槽に移して圧力 1.95 kg/cm^2 の水蒸気で 12 秒間加熱して膨張させ、真密度 0.035 kg/cm^3 の発泡粒子とした。

実施例 1 と同様の方法で発泡粒子を型内成形し、嵩密度 0.034 g/cm^3 、空隙率 5% の成形体を得た。

得られた成形体のブロックを実施例 1 と同様の装置を用い、回転数 100 rpm で攪拌しながら 128°C 、及び 132°C で 2 分間加熱して、発泡粒子を成形体から分離し、回収した。得られた再生発泡粒子の性状を表 2 に示す。再生発泡粒子は初期発泡粒子と同じ方法で成形することが可能であった。

実施例 6

基材発泡粒子として、真密度 0.03 kg/cm^3 の発泡スチロール粒子 ($\text{Pe}_{(\text{N}_2)} = 0.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $\text{Pe}_{(\text{C}_3\text{H}_8)} = 0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、ビカット軟化点 105°C ：積水化成製品社製)、界面物質として、ビカット軟化点 95°C のポリス

チレン樹脂（積水化成製品社製）を用いる他は実施例4と同様の方法で嵩密度 0.025 kg/cm^3 の発泡スチロール成形体を得た。この成形体から実施例1と同様の方法で再生粒子を得ることは可能であった。

実施例7

塩化ビニリデン、N-フェニルマレイミド、アクリロニトリル、スチレンを各々、40、2、45、13モル%の組成比で、樹脂100重量部に対して0.02重量部のジビニルベンゼンを加えて懸濁重合させ、共重合樹脂粒子（ $Pe_{(N_2)} < 0.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、 $Pe_{(C_3H_8)} < 0.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ）を得た。この粒子にフロン-142bを10重量%含浸させ、得られた発泡性粒子を $0.1 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ のスチーム加熱し真密度 0.05 kg/cm^3 の発泡粒子を得た。

この発泡粒子100重量部に対し、200重量部のABS樹脂（旭化成工業（株）製：スタイラック®3941）の5%トルエン溶液をリボンブレンダーに投入し15分間混合した。その後35℃の温風で乾燥し、表面にABS樹脂を添着させた発泡粒子を得た。

得られた発泡粒子を発泡スチロール用自動成形機にて、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の成形金型に投入し、 $0.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ のスチームで30秒間加熱して嵩密度 0.03 kg/cm^3 、空隙率18%の成形体を得た。

得られた成形体に1-トルエンを噴霧させた後、速やかに実施例1で用いたオートクレーブ内に5ヶ投入し、300rpmで2分間攪拌して発泡粒子を界面から分離させ再生粒子を得た。再生発泡粒子は発泡剤を含有しており、本実施例と同様の成形を行なうことが可能であった。

実施例 8

実施例 1 で用いた低密度ポリエチレンから実施例 1 と同様の方法で架橋ポリエチレン発泡粒子を得た。これを実施例 4 と同様の方法で真密度 0.035 g/cm^3 の発泡粒子を得た。

この発泡粒子を嵩容量で 50 l 量、実施例 4 で用いた攪拌混合機に投入した。 20°C での粘度が 100 cps のウレタン系接着剤（三洋化成(株)製、ユーノフレックス、固形分 $55 \text{ 重量}\%$ ） 150 g を加え、 60 rpm の攪拌条件で 2 分間攪拌混合し、発泡粒子の表面にほぼ均一厚みに接着材を塗布した。得られた発泡粒子を直ちに全面に 5 mm ピッチで直径 1 mm の通気孔を持つ金型に嵩容積で 600 cm^3 投入し、金型の 1 面によって発泡粒子を元の嵩容積の 70% に圧縮し維持し室温で 24 時間養生して、約 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の成形体を得た。得られた発泡粒子成形体の嵩密度は 0.034 g/cm^3 、空隙率は 10% であった。

この発泡粒子成形体をトルエン中に 10、30、50 分間浸漬後取り出し、表面に付着するトルエンを除去し、速やかに実施例 1 で用いたオートクレーブ内に 10 個投入した。発生する溶剤をオートクレーブ外に排除するための空気を導入しながら 300 rpm で 2 分間攪拌して発泡粒子を界面から分離して再生発泡粒子を得た。得られた再生発泡粒子の性状を表 3 に示す。再生発泡粒子は本実施例と同様の成形を行なうことが可能であった。

産業上の利用分野

本発明の方法によれば、簡単、かつ、高い再粒子化率で再生発泡粒子を回収することが出来る。回収された再生発泡粒子は、極めて損傷が少なく、アンチブロッキング性に優れ、かつ、初期粒子の発泡倍率に近い発泡倍率を有し、初期粒子と混合して初期粒子と同様

に発泡粒子成形体の原料として使用することができる。また、得られた発泡粒子を用いて高い独立気泡率の成形体を製造することが出来る。従って、本発明によれば、発泡粒子成形体の再利用が容易になり、廃棄、埋め立てされる発泡体の量を減らすことが可能となる。このように、本発明の方法は、低エネルギー、低コストで簡単に発泡粒子成形体から発泡粒子を容易に回収することができ、しかも、資源の再利用および環境保護の観点からも極めて有用なものである。

表1

実施 例 番 号	基 材 融 点 (°C)	界面物 質の融 点 (°C)	発泡粒 子分離 時の加 熱蒸気 温度 (°C)	発泡粒 子中の 界面物 質の割 合 (wt%)	初期発泡 粒子の真 密度 (ρ_A) (g/cm ³)	再生発泡 粒子の真 密度 (ρ_B) (g/cm ³)	評 価			
							ρ_B/ρ_A	再粒子 化率 (%)	独立気 泡率 (%)	ブロッ キング 性 (%)
1	117	104	106	6	0.035	0.036	1.03	83	93	0.8
							◎	○	◎	◎
	117	104	110	6	0.035	0.038	1.09	93	91	0.8
							○	◎	◎	◎
	117	104	116	6	0.035	0.040	1.14	95	87	0.8
							○	◎	○	◎
2	117	113	115	6	0.042	0.049	1.16	81	88	1.5
							△	○	○	○
	117	85	92	6	0.035	0.036	1.03	99	95	6
							◎	◎	◎	△
3	117	104	110	25	0.041	0.044	1.07	92	91	15
							○	◎	◎	△

表2

実施 例 番 号	基 材 融 点 (°C)	界面物 質の融 点 (°C)	発泡粒 子分離 時の加 熱蒸気 温度 (°C)	発泡粒 子中の 界面物 質の割 合 (wt%)	初期発泡 粒子の真 密度 (ρ_A) (g/cm ³)	再生発泡 粒子の真 密度 (ρ_B) (g/cm ³)	評 価			
							ρ_B/ρ_A	再粒子 化率 (%)	独立気 泡率 (%)	ブロッ キング 性 (%)
4	117	92	98	14	0.042	0.043	1.02	91	95	3.5
							◎	◎	◎	○
	117	92	105	14	0.042	0.044	1.05	94	92	3.5
							◎	◎	◎	○
	117	92	112	14	0.042	0.045	1.07	96	89	3.5
							○	◎	○	○
5	134	127	128	10	0.035	0.038	1.09	83	91	0.7
							○	○	◎	◎
	134	127	132	10	0.035	0.040	1.14	92	90	0.7
							○	◎	◎	◎

表3

実施 例 番 号	トルエン 浸漬時間 (分)	初期発泡 粒子の真 密度 (ρ_A) (g/cm ³)	再生発泡 粒子の真 密度 (ρ_B) (g/cm ³)	評 価			
				ρ_B/ρ_A	再粒子 化率 (%)	独立気 泡率 (%)	ブロッ キング 性 (%)
8	10	0.035	0.036	1.03	83	94	2.0
				◎	○	◎	○
	30	0.035	0.037	1.06	91	90	1.5
				○	◎	◎	○
	50	0.035	0.036	1.03	96	89	0.8
				◎	◎	○	◎

請 求 の 範 囲

1. 発泡粒子を構成する合成樹脂より融点が高いかまたは溶解性が異なる熱可塑性樹脂で被覆された発泡粒子を用いて製造された発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法であって、前記熱可塑性樹脂を加熱して軟化または溶融するか、溶剤で溶解して、発泡粒子間の結合力を弱めた状態で該発泡粒子成形体に剪断力を加えて発泡粒子に分離する発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法

2. 発泡粒子を構成する合成樹脂の気体透過性が以下の通りである請求の範囲第1項記載の方法

$$Pe_{(N_2)} \geq 0.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg、かつ、}$$

$$Pe_{(C_3H_8)} \geq 0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

3. 発泡粒子を構成する合成樹脂の気体透過性が以下の通りである請求の範囲第1項記載の方法

$$Pe_{(N_2)} < 0.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg、かつ、}$$

$$Pe_{(C_3H_8)} < 0.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

4. 発泡粒子がオレフィン系樹脂で構成されている請求の範囲第1項記載の方法

5. 発泡粒子が塩化ビニリデン系樹脂で構成されている請求の範囲第1項記載の方法

6. 前記熱可塑性樹脂の加熱を前記発泡粒子を構成する合成樹脂の融点以下で行なう請求の範囲第1項記載の方法

7. 前記熱可塑性樹脂が発泡粒子を構成する合成樹脂の融点より5～30℃低い融点を有する熱可塑性樹脂である請求の範囲第1項記載の方法

8. 発泡粒子成形体の空隙率が0.5～40%である請求の範囲第1項記載の方法

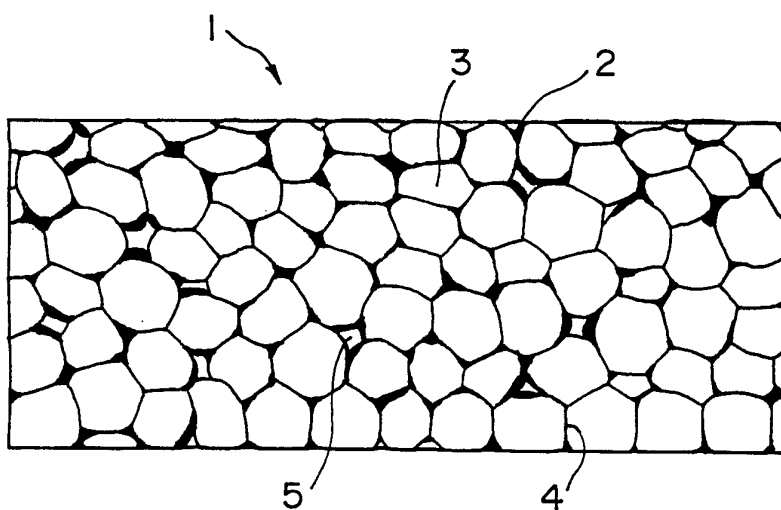
9. 発泡粒子成形体中の熱可塑性樹脂の割合が0.05～20wt

%である請求の範囲第1項記載の方法

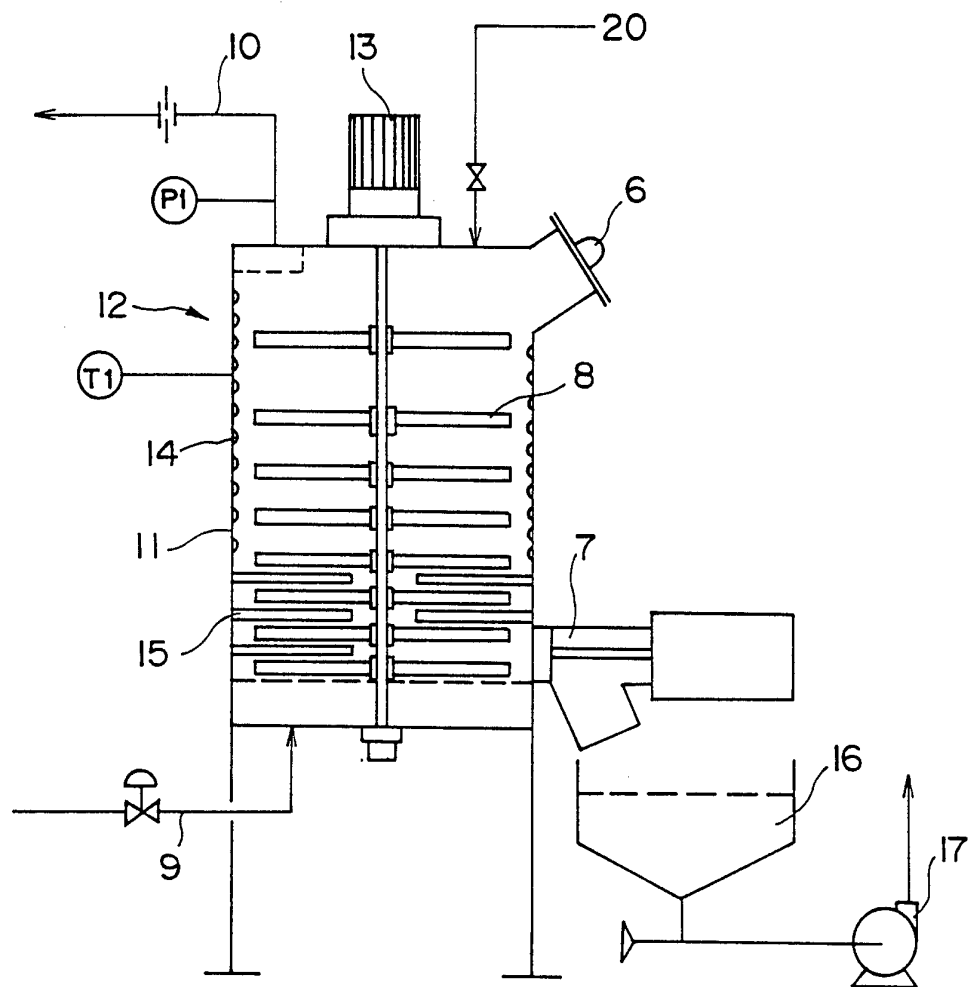
10. 発泡粒子を構成するオレフィン系樹脂の融点よりが5～30℃低い融点を有する熱可塑性樹脂で被覆された発泡粒子を用いて製造された発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法であって、発泡粒子成形体を前記オレフィン系樹脂の融点以下に加熱して、前記被覆している熱可塑性樹脂を軟化または溶融し、発泡粒子間の結合力を弱めた状態で発泡粒子成形体に剪断力を加えて発泡粒子に分離することからなる発泡粒子成形体から発泡粒子を回収する方法

11. 被覆した熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である請求項第10項の方法

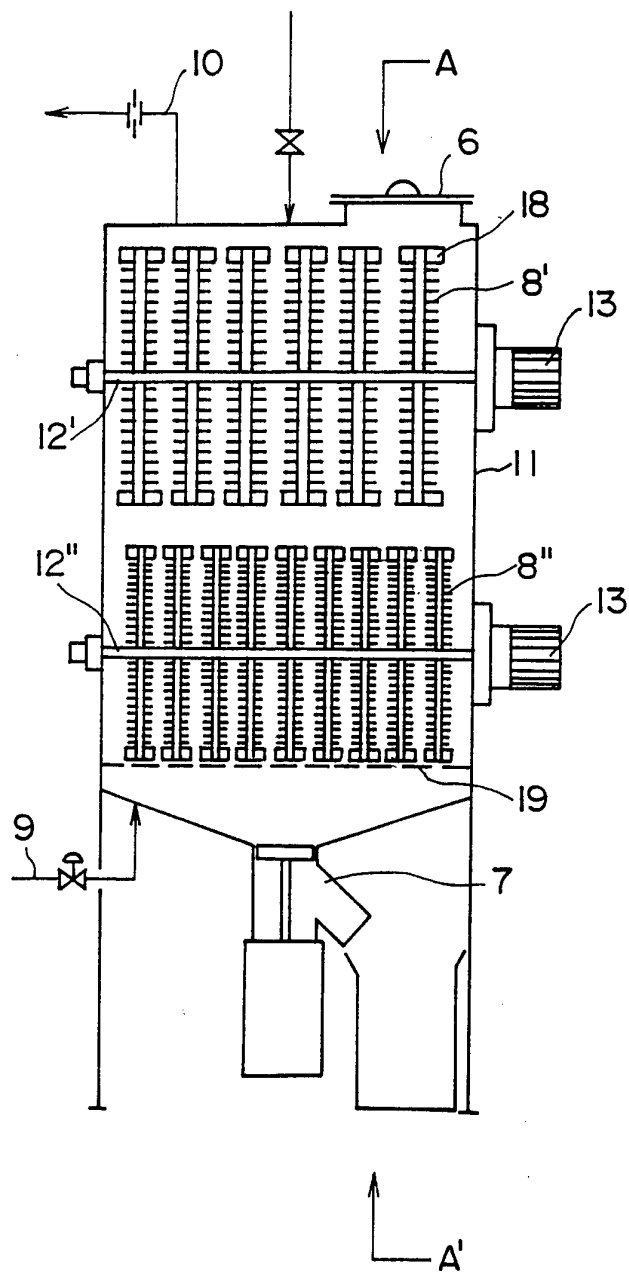
第 1 図



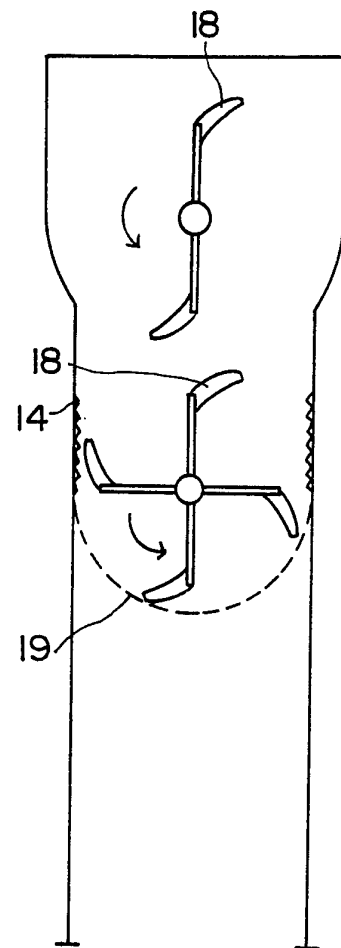
第 2 図



第 3(A) 図



第 3(B) 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B29C67/20

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)

Int. Cl⁵ B29C67/20-67/22, B29B17/00-17/02,
C08J9/24, C08J9/33, C08J11/00-11/28

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

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.
A	JP, A, 3-278939 (Yugen Kaisha Kakinuma Kasei), December 10, 1991 (10. 12. 91), Lines 6 to 10, left column, page 3	1-11

☐ 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 document 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

October 15, 1993 (15. 10. 93)

Date of mailing of the international search report

November 2, 1993 (02. 11. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ B29C67/20

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.⁵ B29C67/20-67/22, B29B17/00-17/02,
C08J9/24, C08J9/33, C08J11/00-11/28

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 1926-1993年
日本国公開実用新案公報 1971-1993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
請求の範囲の番号

A

JP.A, 3-278939 (柿沼化成有限会社)
10.12月. 1991 (10. 12. 91)
第3頁左欄第6行-第10行

1-11

☐ 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」 先行文献ではあるが、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

15. 10. 93

国際調査報告の発送日

02.11.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
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)

鳴井 義夫

4 F 7 1 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線

3430