

(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147529 A1

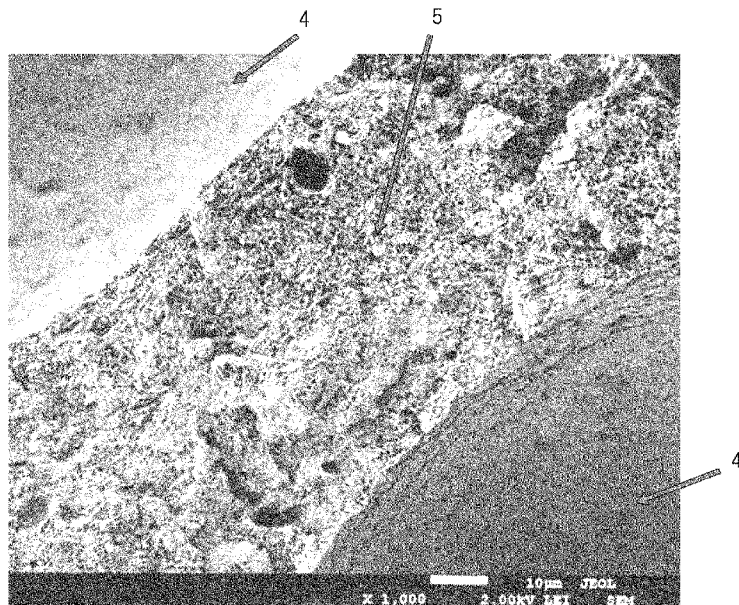
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/34 (2006.01) *C08J 9/06* (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) *B29K 105/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060016
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-101712 2011 年 4 月 28 日(28.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社林技術研究所 (HAYASHI ENGINEERING INC.) [JP/JP]; 〒4600013 愛知県名古屋市中区上前津 1 丁目 4 番 5 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松原 寛男 (MATSUBARA, Hiroo) [JP/JP]; 〒4600013 愛知県名古屋市中区上前津 1 丁目 4 番 5 号 株式会社林技術研究所内 Aichi (JP). 大野 泰和(OHNO, Yasukazu) [JP/JP]; 〒4600013 愛知県名古屋市中区上前津 1 丁目 4 番 5 号 株式会社林技術研究所内 Aichi (JP). 細川 光央(HOSOKAWA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒4600013 愛知県名古屋市中区上前津 1 丁目 4 番 5 号 株式会社林技術研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (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, 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, IS,

[続葉有]

(54) Title: FOAMED RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 発泡樹脂成形体

[図3]



(57) Abstract: Provided is a foamed resin molded article having a plurality of fine foam cells. The surfaces of this foamed resin molded article (1) are formed from a skin layer (2) and the inside is formed from a foam layer (3). A plurality of first foam cells (4) and a plurality of second foam cells (5), which are smaller than the first foam cells (4) and which are formed between groups of the first foam cells (4), are formed in the foam layer (3).

(57) 要約: 微細な発泡セルを多数有する発泡樹脂成形体を提供する。本発明の発泡樹脂成形体(1)は、表面がスキン層(2)で形成され、内部が発泡層(3)で形成されている。発泡層(3)には、複数の第1の発泡セル(4)と、第1の発泡セル(4)同士の間形成され、第1の発泡セル(4)より小さい複数の第2の発泡セル(5)と、が形成されている。



KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

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：発泡樹脂成形体

技術分野

[0001] 本発明は、射出発泡成形法などにより成形される発泡樹脂成形体に関する。

背景技術

[0002] 現在、環境問題等の意識の高まりから、自動車を軽量化し、自動車の燃費を向上させることが求められている。そのため、ドアトリムなどの自動車部品の基材に軽量の発泡樹脂成形体を用いることにより、自動車の軽量化を図る場合がある。発泡樹脂成形体は、軽量化のほかに、材料コストの低減という観点からも好ましく、自動車部品での採用が増加傾向にある。

[0003] 発泡樹脂成形体は、気泡（発泡セル）の割合が多い、即ち、発泡倍率が高いほど軽量であり、発泡樹脂成形体の発泡セルの径が小さいほど耐衝撃性などの物性に優れている。そのため、発泡樹脂成形体中に形成される発泡セルは、径が小さく、数が多いことが好ましい。

[0004] 発泡樹脂成形体の成形方法は、大きく分けて物理発泡と化学発泡の2つに分類される。

[0005] 物理発泡とは、射出成形機のシリンダー内で加圧された空気、炭酸ガス、窒素、あるいは揮発性溶媒を樹脂に溶解する方法である。

[0006] 化学発泡とは、射出成形機のホッパー口から母材とともに化学発泡剤を投入して、熱分解もしくは化学反応により炭酸ガス、窒素、水、アンモニア等の気体を樹脂に混入させる方法である。

[0007] 物理発泡においては、圧力や温度を容易に調整できるため、超臨界状態にした炭酸ガスや窒素を直接樹脂に注入できる。超臨界流体は液体のような圧縮性と気体のような拡散性があるため、炭酸ガスや窒素に高拡散性と高溶解性を付与できる。このことにより、発泡樹脂成形体中に形成される発泡セルは、径が小さく、数が多い発泡成形体を得ることができる。

[0008] しかしながら、物理発泡は、気体の準備に加えて、気体を樹脂に溶解させる機構や、成形前に気体が樹脂から抜けないように圧力を維持する機構などが必要である。そのため、ユーザは新たな射出成形機を導入したり、既存の射出成形機を改造したりすることが必要となる。したがって、物理発泡による射出成形は、初期投資および維持費用等のコストが高いことが大きな課題となっている。

[0009] 化学発泡においては化学反応によって気体を生成させるため、ガスを溶解させる圧力が低く、樹脂内にガスを多量に溶融させることは難しい。したがって発泡セルが大きくなってしまう。

[0010] 発泡射出成形においては発泡樹脂成形体中の発泡セルの孔径を小さくして、かつ発泡セルの数を多くすることを目的として、樹脂に造核剤を添加することが行われている。これは、気泡は物体の表面を起点として発生する、という特徴に基づいており、造核剤によって気泡の発生起点を増加させることができるため、化学発泡においては、造核剤は特に有効である。

[0011] 造核剤としては、従来からクエン酸系等の有機物が用いられている。しかし、これらの有機物は熱により分解が起こり、タール状の物質が生成される。化学発泡において、発泡剤が分解して気体を生成するためには、ある程度の高い温度が必要であり、その温度は、発泡剤の種類によっては、上記の有機物からなる造核剤が分解または劣化する温度以上となる場合もある。この場合、分解または劣化した造核剤が発泡樹脂成形体の表面の外観を損なったり、発泡セルを粗くしたり、さらには、臭いを生じる原因となったりして、発泡樹脂成形体の商品性が著しく低下してしまう。

[0012] また、発泡剤が分解して気体を生成する温度が、造核剤が分解または劣化する温度を越えない場合であっても、長期にわたって連続して成形を続けたときに、特に射出成形では、有機物からなる造核剤が劣化し、射出成形機のスクリュなどに徐々に付着していく。そのため、付着物によってスクリュの回転が妨げられたり、射出成形機の故障が引き起こされたりするため、このような有機物からなる造核剤を多量に使用することは好ましくない。

[0013] そこで、造核剤を熱に強くするために、造核剤として有機物ではなく無機物を用いたり、あるいは有機物と無機物とを併用したものをを用いたりしている。

[0014] 化学発泡の一例を示している特許文献1には、溶融した樹脂に、発泡剤、および粒径2～50 μm 、特に好ましくは5～20 μm の、造核剤となる炭酸カルシウム、タルク、あるいはマイカ等の無機化合物粉末を混入させることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開2008-13780号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 上記の特許文献1では、造核剤として、粒径が1～100 μm 程度の無機物のタルクなどが用いられている。この造核剤には、気泡数を増やす効果はあるものの、成形される発泡樹脂成形体に微細な発泡セルを多数有するセル構造を形成するには気泡数が十分ではない。

[0017] また、図1Aおよび図1Bに示す気泡の成長過程からわかるように、発泡倍率を上げていくと、造核剤21の表面に多数の気泡22が生じ（図1A参照）、気泡の成長過程で複数の気泡22同士が結びつき、結局は大きな気泡23になってしまう（図1B参照）。そのため、化学発泡において、微細化した発泡セルを有する発泡樹脂成形体を実現することができていない。

[0018] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、微細な発泡セルを多数有する発泡樹脂成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明の発泡樹脂成形体は、表面がスキン層で形成され、内部が発泡層で形成されている。発泡層には、複数の第1の発泡セルと、第1の発泡セル同士の間に形成され、かつ、第1の発泡セルより小さい複数の第2の発泡セル

と、が形成されている。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、発泡樹脂成形体の発泡層に、微細な発泡セルを多数形成することができ、発泡樹脂成形体の耐衝撃性および剛性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1A]気泡の成長過程の様子を示す図であり、造核剤の表面に気泡が生じた状態である。

[図1B]気泡の成長過程の様子を示す図であり、気泡同士が結びつき、1つの大きな気泡になった状態である。

[図2]本発明に係る実施例1の発泡樹脂成形体の断面を、マイクロスコープを用いて撮影した写真（42倍）である。

[図3]本発明に係る実施例1の発泡樹脂成形体の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した写真（1000倍）である。

[図4]本発明に係る実施例1の発泡樹脂成形体の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した写真（3000倍）である。

[図5]比較例1の発泡樹脂成形体の断面を、マイクロスコープを用いて撮影した写真（42倍）である。

[図6]比較例1の発泡樹脂成形体の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した写真（1000倍）である。

[図7]比較例1の発泡樹脂成形体の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した写真（3000倍）である。

[図8]耐寒落球衝撃試験の試験方法を示した模式図である。

[図9]耐寒落球衝撃試験と曲げ特性の評価試験の試験結果を示す表である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、添付の図面に基づき、本発明の実施の形態を説明する。なお、同一の機能を有する構成には添付図面中、同一の番号を付与し、その説明を省略することがある。

[0023] 本発明によって成形される発泡樹脂成形体は、母材樹脂となる熱可塑性樹脂に発泡剤を混合し、さらに、造核剤として、第1の造核剤の表面に第1の造核剤よりも平均粒径の小さい第2の造核剤を付着させて形成される複合体を混合したものを射出発泡成形することによって得られる。

[0024] [母材樹脂]

本発明に用いられる母材樹脂としては、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂が好適に用いられるが、これに限られるものではない。例えば、ポリスチレン、ABS（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成）樹脂、AS（アクリロニトリル、スチレン共重合合成）樹脂等のポリスチレン系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリ乳酸等のポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリカーボネート（PC）；ポリアセタール（POM）；ポリイミド；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、などを使用することができる。これらの母材樹脂は変性されていてもよい。また、2種以上の樹脂を併用しても良い。

[0025] [発泡剤]

本発明に用いられる発泡剤としては、化学発泡剤による熱分解型あるいは反応型の発泡剤を使用する。具体的には、アゾジカルボンアミド等のアゾ化合物、N，N－ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、4，4’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ヒドラゾジカルボンアミド等のヒドラジン誘導体、炭酸水素ナトリウム等の重炭酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の炭酸塩、亜硝酸アンモニウム等の亜硝酸塩、セミカルバジド化合物、アジド化合物、テトラゾール化合物、イソシアネート化合物、あるいは、水酸化物などが好適に用いられ、また、尿素等の発泡助剤、クエン酸ナトリウム、タルク、あるいは炭酸カルシウム等の有機物系造核剤あるいは無機物系造核剤を併用添加してもよい。これらの発泡剤

は2種類以上の発泡剤を併用しても良い。特に、炭酸水素ナトリウムと造核剤のクエン酸ナトリウムとをマスターバッチ化したものが好適に用いられる。

[0026] [第1の造核剤]

上述したように、本発明の造核剤は、第1の造核剤と第1の造核剤よりも平均粒径の小さい第2の造核剤との複合体からなる。第1の造核剤と後述する第2の造核剤は、発泡樹脂成形体の発泡セルとなる気泡が発生する起点となる機能を有している。

[0027] 第1の造核剤としては、タルク、マイカ、シリカ、クレー、モンモリロナイト、カオリン等のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物；アルミニウム、鉄、銀、銅等の金属；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；硫酸バリウム等の硫化物；木炭、竹炭等の炭化物；チタン酸カリウム、チタン酸バリウム等のチタン化物、などが挙げられる。これらの中では、特に、タルクがより好ましい。

[0028] 上述した無機物を用いた第1の造核剤の粒径は、0.5～1000 μm であることが好ましく、1～10 μm であることがより好ましい。粒径が0.5 μm 以上であれば、容易に第1の造核剤の微粒子を作製することができる。さらに、第1の造核剤の表面に多数のナノサイズ（1 μm 未満）の第2の造核剤を付着させることで、第1の造核剤を、母材樹脂内に第2の造核剤を分散させるためのキャリアとして機能させることが可能となる。また、粒径が1000 μm 以下であれば、成形後の発泡樹脂成形体において、物性の低下や見栄えの悪化を防止することができる。

[0029] また、第1の造核剤としては、タルク等の無機物に替えて、植物繊維、セルロース繊維、酢酸セルロース繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ナイロン繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、あるいはポリアリレート繊維などの繊維粉末を用いることができる。

[0030] この繊維粉末は、母材樹脂への分散性および接着性を向上させるために、

芯鞘型、あるいはサイドバイサイド型等の複合繊維であっても良い。また、軽量化および耐熱性向上のために中空型の繊維であってもよい。

[0031] これらの繊維粉末は、平均繊維径が $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $1 \sim 3000 \mu\text{m}$ の微細な繊維であることが望ましい。さらに、平均繊維径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、平均繊維径が $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $20 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0032] [第2の造核剤]

第2の造核剤としては、例えば、タルク、シリカ、クレー、モンモリロナイト、カオリン等のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物；アルミニウム、鉄、銀、銅等の金属；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；硫酸バリウム等の硫化物；木炭、竹炭などの炭化物；チタン酸カリウム、チタン酸バリウム等のチタン化物；セルロースマイクロフィブリル、酢酸セルロース等のセルロース類；フラーレン、カーボンナノチューブ等のカーボン類、などが挙げられる。これらの中の1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。これらの中では、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、酸化チタンが好ましい。特に、比較的容易にそして安価にナノサイズの粒子を作製または入手できる点から、炭酸カルシウムが好ましい。

[0033] 第2の造核剤の形状は、球状、板状、繊維状、中空状など、何れの形状でも良い。また、特定形状の微粒子を単独で用いても良いし、2種以上の異なる形状の微粒子を併用しても良い。なお、本発明の第2の造核剤には、一次粒子だけでなく、後述する第2の造核剤のサイズ（粒径）の範囲に入るものであれば、二次以上の粒子も含まれる。

[0034] 第2の造核剤のサイズは、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満のナノサイズであることが必要である。具体的には、その平均粒径は $10 \sim 500 \text{nm}$ である。平均粒径が 10nm 以上では、第2の造核剤の分散性を高める点で有利となり、

平均粒径が500nm以下では、比表面積を増大させて気泡が発生する起点を増大させて発泡セルを微細化させる点で有利となる。第2の造核剤のサイズは、より好ましくは20～200nmであり、特に好ましくは50～100nmである。

[0035] [第1の造核剤と第2の造核剤の複合体]

第1の造核剤および第2の造核剤は、上述したように、第1の造核剤の表面に第2の造核剤が付着して形成される複合体で母材樹脂に混合される。

[0036] 複合体の製造方法を説明すると、予め第1の造核剤と第2の造核剤をそれぞれ上述したサイズにまで粉碎、または析出法にて調整しておく。そして、第1の造核剤と第2の造核剤と後述する表面処理のためにステアリン酸と一緒にヘンシェルミキサなどで高速攪拌することによって複合体が得られる。攪拌条件は、乾式で回転羽根の周速が20m/s以上であることが好ましい。これにより、ナノサイズの第2の造核剤が第1の造核剤の表面を覆うように付着され複合体が形成される。

[0037] [発泡樹脂成形体の成形方法]

次に、発泡樹脂成形体の成形方法の一例について説明する。この成形方法は一例にすぎず、この方法に限定されることはない。上述の母材樹脂と上述の複合体とを母材樹脂重量に対して複合体1～80質量%（より好ましくは3～50質量%、特に好ましくは5～20質量%）の割合で2軸混練押出機に投入して混練して混ぜ合わせる。このとき、複合体が母材樹脂内で、第1の造核剤と第2の造核剤とに分離して分散するため、第2の造核剤同士は独立して存在するようになり、第2の造核剤の再凝集が防止される。また、第2の造核剤が疎水性となるように、第2の造核剤にステアリン酸にて表面処理を行っているため、第2の造核剤と母材樹脂との親和性が高くなり、より再凝集しにくくなる。

[0038] 混練の際、必要に応じて、さらに顔料、ゴム含有ポリマー、相溶化材、可塑剤、滑剤、難燃剤、抗菌剤、結晶化促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、界面活性剤、帯電防止剤等の各種添加材を配合してもよい。

[0039] 複合体を母材樹脂に配合する方法としては、複合体を高濃度に樹脂に配合したマスターバッチを作製し、このマスターバッチをさらに樹脂に配合しても良い。

[0040] そして、複合体が混ぜ合わされた母材樹脂および発泡剤、さらに、必要があれば、発泡樹脂成形体の所望のカラーバリエーションに対応した顔料入りのマスターバッチをドライブレンドする。

[0041] ドライブレンドされた混合物は射出成形機へと供給され、一定の圧力条件下で発泡剤の発泡を抑制した状態で、2つの金型によって形成される空間、つまりキャビティへ射出される。そして、スキン層が形成された後に一方の金型を他方の金型に対して後退させることで、混合物の密度が低下し、また圧力が開放される。いわゆるキャビティ拡張法である。これより、発泡剤が分解して、第1の造核剤と第2の造核剤の表面を起点に、炭酸ガスや窒素ガスなどの気泡が発生する。この気泡が発泡セルとなり、発泡層が形成され、発泡樹脂成形体が成形される。

[0042] なお、発泡樹脂成形体の成形方法としては、ショートショット法、エグレーション法等を用いても良い。

[0043] 上述したように、母材樹脂内に第1の造核剤と第2の造核剤とが均一に分散されている。そのため、本発明による発泡樹脂成形体においては、第1の造核剤の表面で発生した気泡による第1の発泡セル、および第2の造核剤の表面で発生した気泡による第2の発泡セルは、発泡樹脂成形体内で偏りなくほぼ均一に形成される。

[0044] 次に、本発明の成形方法で成形された発泡樹脂成形体（以下の実施例1および実施例2）と、関連技術の成形方法で成形された発泡樹脂成形体（以下の比較例1および比較例2）とを比較した。ただし、比較例1では、発泡させていないので、発泡樹脂成形体ではなく、樹脂成形体が成形される。

[0045] [実施例1]

母材樹脂であるポリプロピレン樹脂90質量部に対して、第1の造核剤（タルク）と第2の造核剤（炭酸カルシウム）との複合体を10質量部、発泡

剤を3質量部の割合で混合し、発泡倍率が2倍となるように射出発泡成形を行い、発泡樹脂成形体を成形した。なお、複合体は、タルクが60質量%、炭酸カルシウム40質量%の割合となるように予めヘンシェルミキサで高速攪拌して得られた。第1の造核剤のタルクは、平均粒径が $3.2\mu\text{m}$ であり、第2の造核剤の炭酸カルシウムの平均粒径は80nmである。

[0046] [実施例2]

複合体は、タルク75%、炭酸カルシウム25%の割合とした。それ以外は実施例1と同様にして発泡樹脂成形体を成形した。

[0047] [比較例1]

比較例1では、実施例1および実施例2において母材樹脂として用いたポリプロピレン樹脂を用いて、関連技術の射出成形によって樹脂成形体を成形した。第1の造核剤、第2の造核剤、および発泡剤は混合しておらず、発泡射出成形は行っていない。

[0048] [比較例2]

比較例2では、実施例1および実施例2と同様にポリプロピレン樹脂を母材樹脂として用い、この母材樹脂90質量部に対して、発泡剤を3質量部、第1の造核剤を10質量部の割合で混合し、発泡倍率が2倍となるように射出発泡成形を行い、発泡樹脂成形体を成形した。なお、実施例1および実施例2と同様に第1の造核剤としてタルクを用いたが、第2の造核剤は使用していない。つまり、比較例2は、関連技術の発泡射出成形である。

[0049] 以上のようにして作成された実施例1の発泡樹脂成形体と、関連技術の成形方法で成形した比較例2の発泡樹脂成形体とを比較するために、マイクロ스코プと走査型電子顕微鏡（SEM）による、発泡樹脂成形体の断面の観察を行った。

[0050] 図2～図4は、実施例1の発泡樹脂成形体の断面の拡大写真であり、図2は倍率が17倍、図3は倍率が1000倍、図4は倍率が3000倍である。また、図5～図7は、比較例2の発泡樹脂成形体の断面の拡大写真であり、図5は倍率が17倍、図6は倍率が1000倍、図7は倍率が3000倍

である。

[0051] 実施例 1 では、厚み約 3 mm の発泡樹脂成形体 1 が成形されており、発泡樹脂成形体 1 の表面には、厚みがおよそ 0.2 ~ 0.6 mm のスキン層 2 が形成されている。スキン層 2 に挟まれた発泡層 3 には、第 1 の造核剤に起因して、孔径が 10 ~ 500 μm の第 1 の発泡セル 4（図 2 の発泡層 3 に確認できる発泡セル）が多数形成されていることがわかる。

[0052] また、図 2 ~ 図 4 より、実施例 1 には、第 1 の発泡セル 4 同士の間（以降「セル壁」と称する）には、第 2 の造核剤に起因して、孔径がおよそ 10 ~ 1000 nm の微細な第 2 の発泡セル 5 が多数形成されていることがわかる。なお、図 3 で確認できるセル壁の小さな穴や、図 4 で確認できるセル壁の小さな穴は、いずれも第 2 の発泡セルである。

[0053] 一方、比較例 2 では、厚み約 3 mm の発泡樹脂成形体 11 が成形されており、発泡樹脂成形体 11 の表面には、厚みがおよそ 0.2 ~ 0.6 mm のスキン層 12 が形成されている。スキン層 12 に挟まれた発泡層 13 には、第 1 の造核剤に起因して、孔径 10 ~ 1000 μm の第 1 の発泡セル 14（図 5 の発泡層 13 に確認できる発泡セル）が多数形成されていることがわかる。

[0054] また、図 5 ~ 図 7 の比較例 2 の発泡樹脂成形体 11 のセル壁には、実施例 1 で確認できる微細な発泡セルが確認できない。

[0055] 以上のことより、本発明の発泡樹脂成形体 1 は、第 2 の造核剤を使用していない関連技術の発泡樹脂成形体 11 に比べて、第 1 の発泡セル 4 を小さくすることができ、また、セル壁には、極微細な第 2 の発泡セル 5 を多数形成することができる。つまり、関連技術の発泡樹脂成形体 11 に比べて、本発明の発泡樹脂成形体 1 では、発泡セルの孔径を小さくし、かつ数を増やすことができる。

[0056] 本発明の発泡樹脂成形体 1 における第 1 の発泡セル 4 は、関連技術の発泡樹脂成形体 11 における第 1 の発泡セル 14 よりも小さい理由を考察してみる。発泡剤によって母材樹脂内に発生するガスの量は同じであると仮定する

。関連技術の発泡樹脂成形体 11 では、発生したガスは第 1 の造核剤に起因して気泡を生じる。一方、本発明では、第 1 の造核剤のほかに、微細な第 2 の造核剤を使用しているため、発生したガスの一部は第 1 の造核剤に起因して気泡を生じ、発生したガスの他の一部は第 2 の造核剤に起因して気泡を生じる。つまり、発生したガスは、第 1 の造核剤と第 2 の造核剤とに分散して気泡を生じることになるため、第 1 の発泡セル 4 が小さくなったと考えられる。また、第 2 の造核剤の粒子は非常に小さく、母材樹脂内に均一に分散しているため、第 2 の造核剤に起因して生じる気泡は小さく、気泡同士が結びついて大きな気泡になってしまうことが少なく、図 3 や図 4 からわかるように、第 2 の発泡セル 5 は小さい。このことから、第 2 の発泡セル 5 は大きくならないと考えられる。

[0057] 次に、実施例 1、2 および比較例 1、2 の物性の違いを調べた。はじめに試験方法について説明する。

[0058] (耐寒落球衝撃強さ)

試験片 31 は厚さ 3 mm の発泡樹脂成形体から長さ×幅＝140 mm×100 mm に切り出したものを用いた。試験方法は、図 8 に示すように、試験片 31 の長さ方向の両端をそれぞれ 20 mm 金属製の治具 32 に挟んで保持し、治具 32 から露出している部分である、長さ×幅＝100 mm×100 mm の領域を打撃面 33 とした。なお、治具 32 には 5 N のトルクをかけることで、試験片 31 を保持した。雰囲気は−30℃であり、半径 25 mm の球状頭部を持つ質量 500 g の錘 34 を打撃面 33 の中心の上方から落下させた。この試験は、錘 34 を落とす高さ h を変えて行い、各高さ h あたり 5 回試験を実施した。錘 34 を落下させた後、試験片 31 の状態を観察し、試験片 31 に変化が無いまたは白化したものを「○」、亀裂又は破壊したものを「×」とした。この結果から、○の数が 50% になる高さ h を算出し、この高さ h より衝撃強さを算出した。その結果を図 9 に示している。

[0059] (曲げ弾性勾配)

「JIS K 7171 プラスチックー曲げ特性の求め方」を試験方法と

して採用し、曲げ弾性勾配を測定した。試験片は、厚さ 3 mm の発泡樹脂成形体から、樹脂流れ方向 (MD) と樹脂流れ方向に直交する直交方向 (TD) とからそれぞれ長さ×幅＝150 mm×50 mm に切り出したものを用いた。試験機には半径 2 mm の支持台および圧子を取り付け、支点間距離 100 mm、試験速度 50 mm/s で試験を実施した。試験結果は、MD、TD の平均値とし、図 9 に示している。

[0060] (スワールマーク)

成形品の外観を目視にて観察し、スワールマークの有無について、以下の基準で評価した。なお、スワールマークは成形時にフローフロントで発泡が起こり、その気泡を引きずった跡が成形体の表面に外観不良として現れるものであり、発泡射出成形ではこの発生が避けられないが、発泡セル径が小さいほど目立ちにくくなる。以下の基準で評価した。「○」：問題無し、「△」：目立たない程度に（一部に）スワールマークがみられる、「×」：目立つ程度にスワールマークがみられる、である。試験結果を図 9 に示す。

[0061] (耐傷つき性)

成形品に、先端の直径が 1 mm の鋼鉄針を用い、500 g の荷重をかけ、1000 mm/min の引っかかり速度で、2 mm の間隔で碁盤目状に傷をつける。その後、成形品の外観を目視にて観察し傷つきの有無について、以下の基準で評価した。「○」：問題無し、「△」：目立たない程度に（一部に）傷がみられる、「×」：目立つ程度に傷がみられる、である。試験結果を図 9 に示す。

[0062] 単なる射出成形を行った樹脂成形体である比較例 1 と、発泡樹脂成形体である実施例 1、2 および比較例 2 を比較すると、曲げ弾性勾配は、単なる射出成形体である比較例 1 に比べて発泡樹脂成形体である実施例 1、2 および比較例 2 のほうが著しく大きい。つまり、発泡樹脂成形体である実施例 1、2 および比較例 2 は、単なる射出成形体である比較例 1 に比べて剛性が著しく向上することがわかる。

[0063] 比較例 2 と実施例 1 および実施例 2 とを比較すると、比較例 2 に比べて、

実施例 1 および実施例 2 のほうが、衝撃に強いことがわかる。

[0064] 実施例 1 および実施例 2 の優れた耐衝撃性は、ナノサイズの第 2 の造核剤に起因する第 2 の発泡セルによるものと考えられる。

[0065] 実施例 1 および実施例 2 のスワールマークおよび傷つき性は、比較例 2 に比べて改善されることがわかる。つまり、比較例 2 に比べて意匠性が向上する。これにより、本発明の発泡樹脂成形体は、関連技術の発泡樹脂成形体に比べて塗装量を削減可能となり、コストを削減することができる。さらに、発泡樹脂成形体を適応できる製品や用途を拡大させることができる。

[0066] 以上の結果から、複合体における第 1 の造核剤と第 2 の造核剤との重量比は、75 : 25 ~ 60 : 40の間であることが好ましい。また、複合体は、母材樹脂 100 質量部に対して 10 質量部以上、混合物に混入されていることが好ましい。

[0067] 本発明の特定の実施の形態についての上記説明は、例示を目的として提示したものである。それらは、記載した形態そのままに本発明を制限したりすることを意図したものではない。数多くの変形や変更が、上記の記載内容に照らして可能であることは当業者に自明である。

[0068] この出願は、2011 年 4 月 28 日に提出された日本出願特願 2011-101712 を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

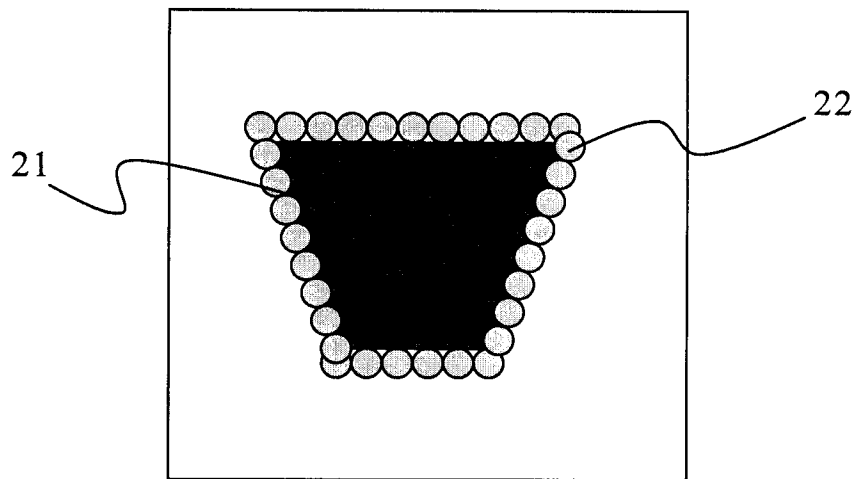
- [0069] 1、11 発泡樹脂成形体
2、12 スキン層
3、13 発泡層
4、14 第 1 の発泡セル
5 第 2 の発泡セル

請求の範囲

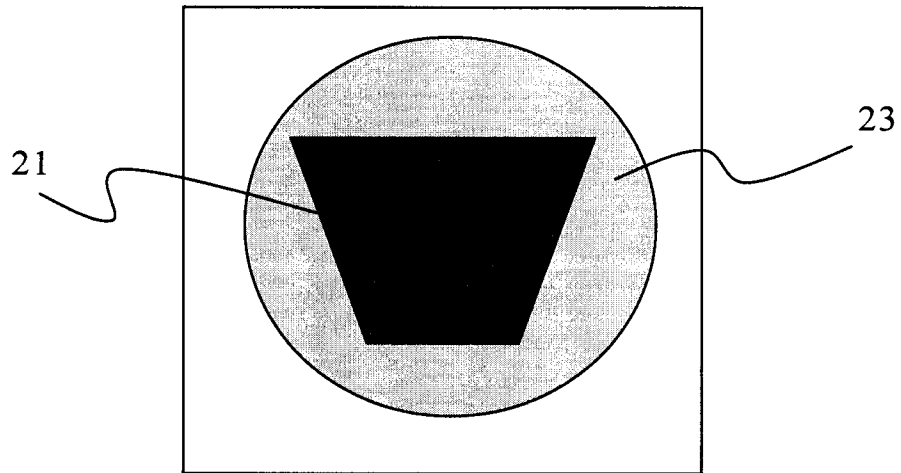
- [請求項1] 表面を形成するスキン層と、
内部を形成する発泡層であって、複数の第1の発泡セルと、前記第1の発泡セル同士の間形成され、前記第1の発泡セルより小さい複数の第2の発泡セルと、で形成される前記発泡層と、
を有する、発泡樹脂成形体。
- [請求項2] 前記第1の発泡セルの平均孔径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、前記第2の発泡セルの平均孔径が $10 \sim 1000 \text{nm}$ である、請求の範囲第1項に記載の発泡樹脂成形体。
- [請求項3] 前記第1の発泡セルを形成させるための第1の造核剤と、前記第2の発泡セルを形成させるための第2の造核剤と、を有する請求の範囲第1項または第2項に記載の発泡樹脂成形体。
- [請求項4] 第1の造核剤の表面に、前記第1の造核剤よりも小さな第2の造核剤を付着させて、前記第1の造核剤と前記第2の造核剤との複合体を形成する工程と、
樹脂と、発泡剤と、前記複合体とを混合して混合物を形成する工程と、
前記混合物を発泡射出成形する工程と、を含む、発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項5] 前記第1の造核剤の粒径は、 $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、前記第2の造核剤の粒径は、 $10 \sim 500 \text{nm}$ である、請求の範囲第4項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項6] 前記第1の造核剤の粒径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、前記第2の造核剤の粒径は、 $50 \sim 100 \text{nm}$ である、請求の範囲第5項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項7] 前記第1の造核剤および前記第2の造核剤は無機物である、請求の範囲第4項から第6項のいずれか1項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。

- [請求項8] 前記第1の造核剤はタルクであり、前記第2の造核剤は炭酸カルシウムである、請求の範囲第7項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項9] 前記第2の造核剤は、疎水性を有するように表面処理されている、請求の範囲第4項から第8項のいずれか1項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項10] 前記複合体における、前記第1の造核剤と前記第2の造核剤との重量比は75：25～60：40の間である、請求の範囲第4項から第9項のいずれか1項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。
- [請求項11] 前記複合体は、前記樹脂の質量に対して1～80質量%、前記混合物に混入されている、請求の範囲第4項から第10項のいずれか1項に記載の発泡樹脂成形体の成形方法。

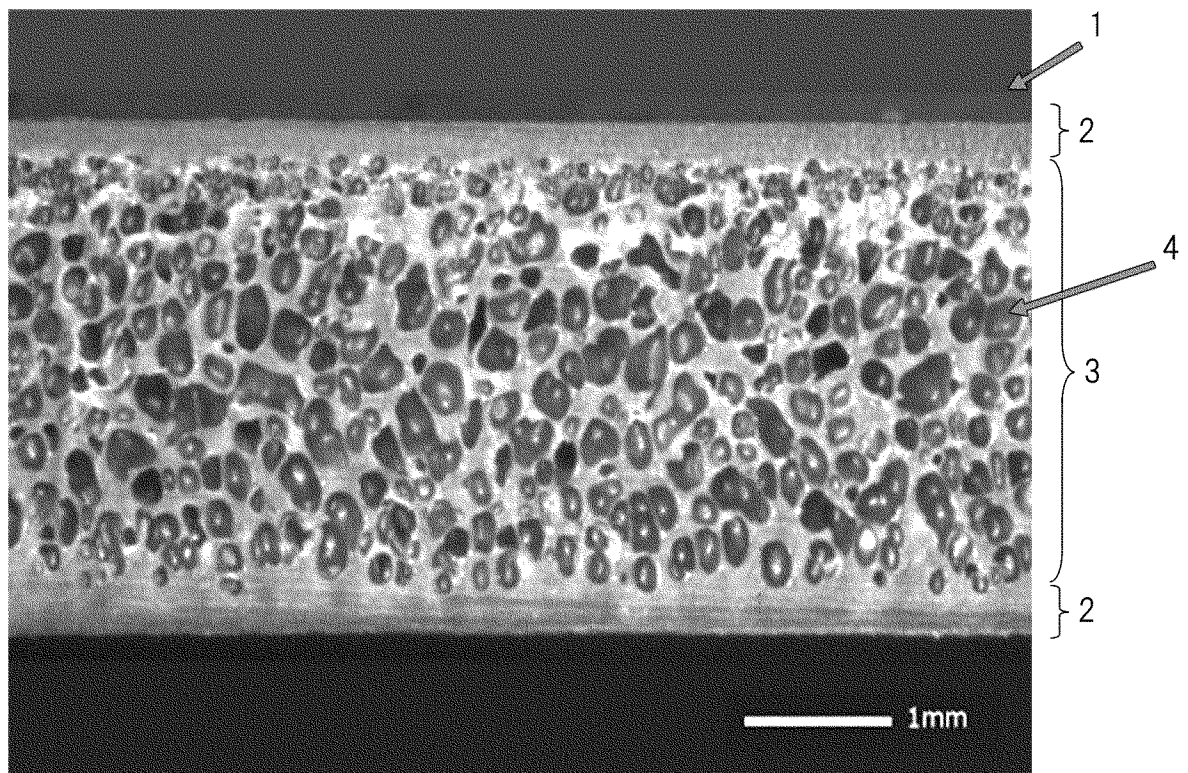
[図1A]



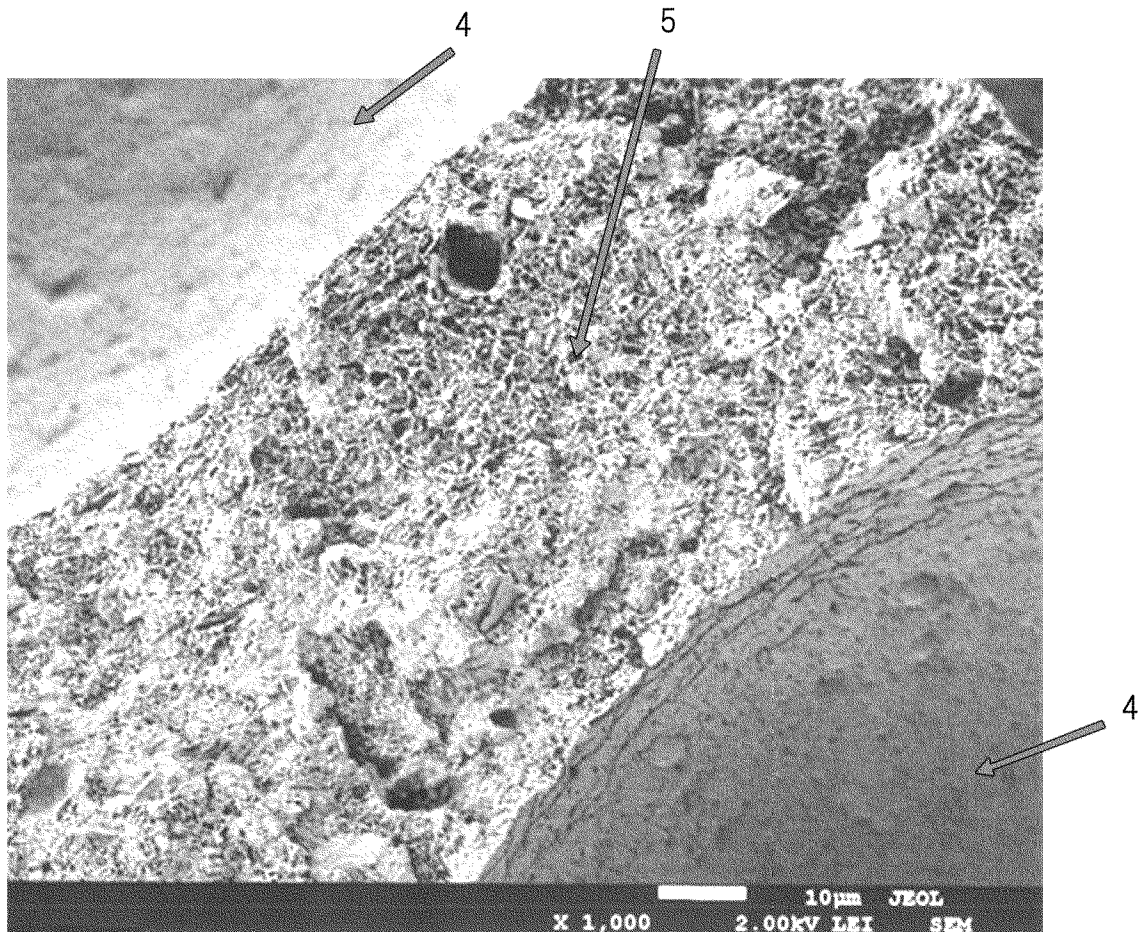
[図1B]



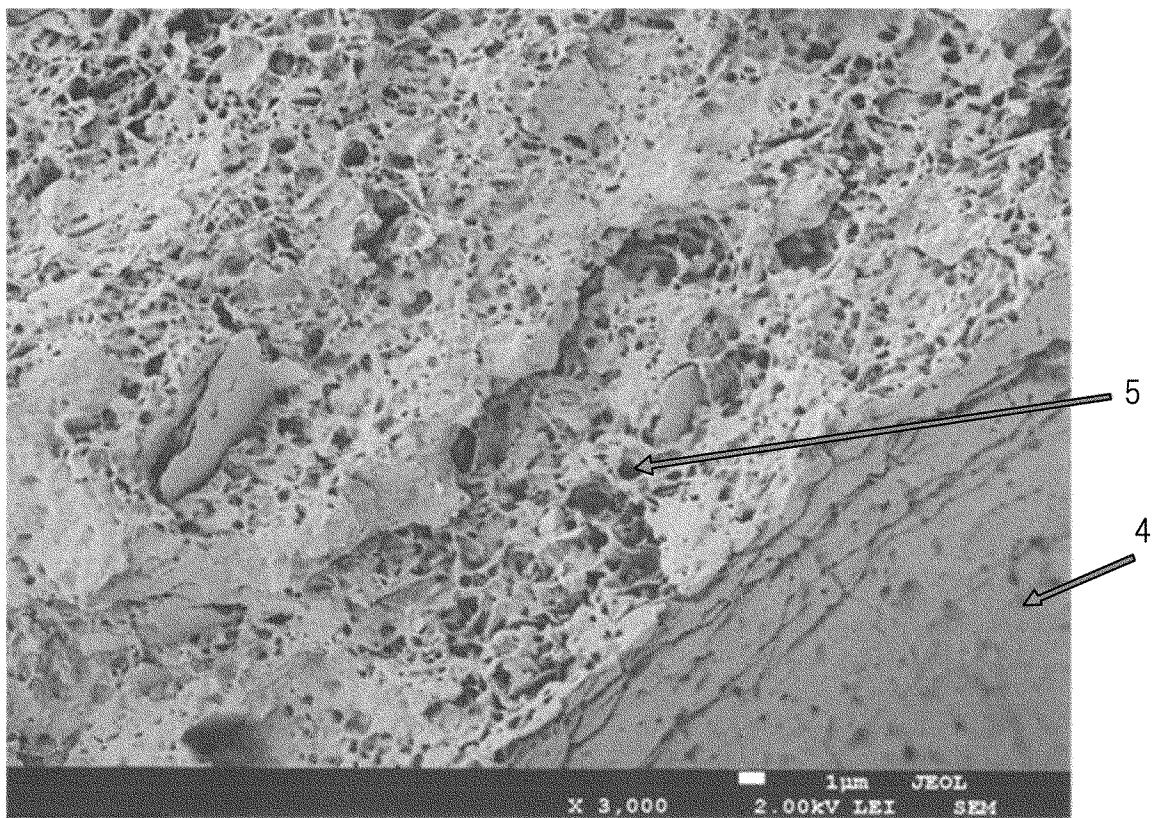
[図2]



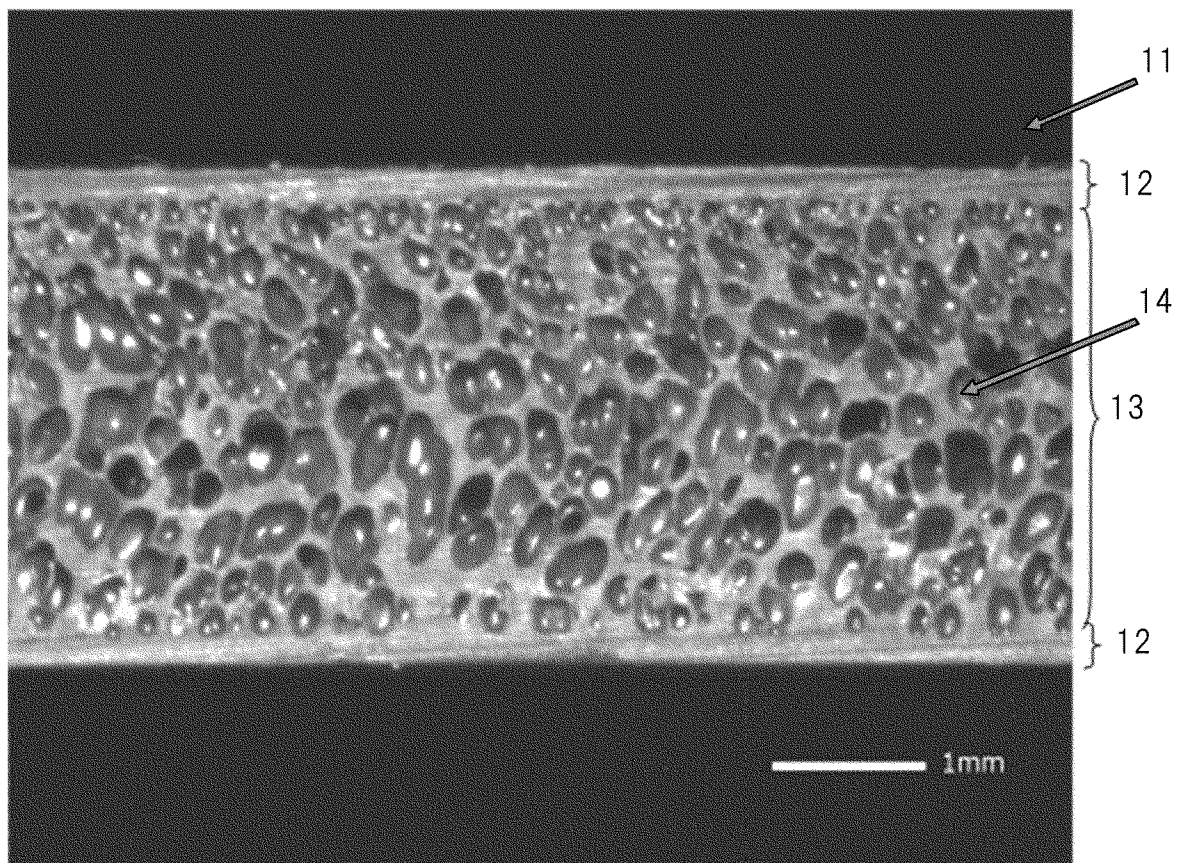
[図3]



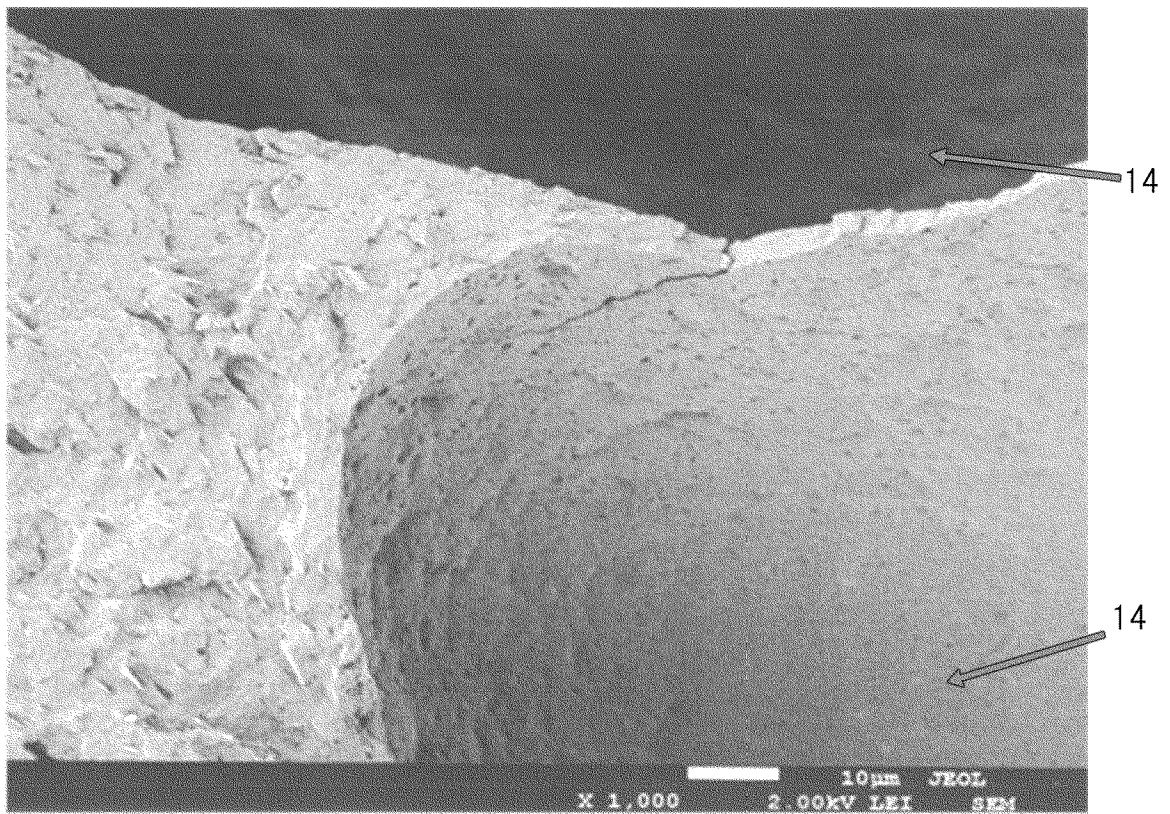
[図4]



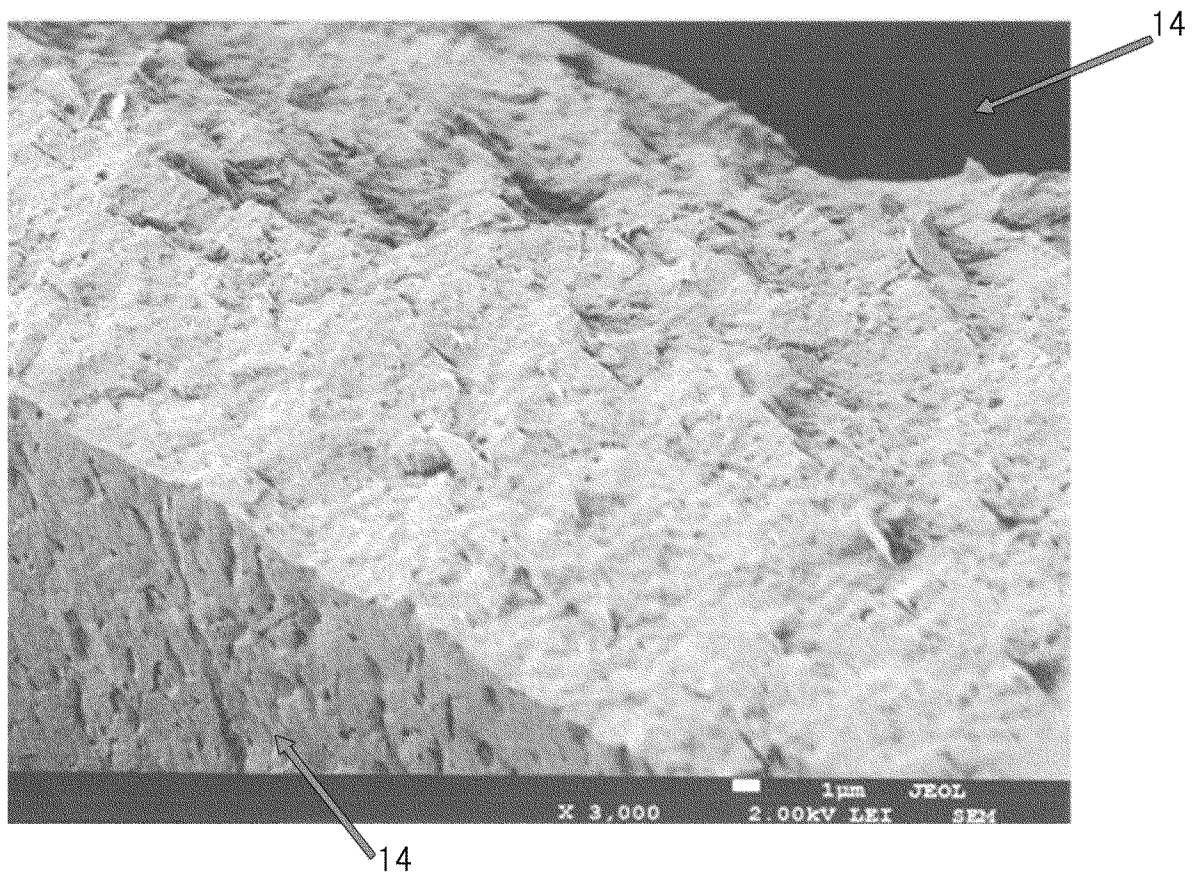
[図5]



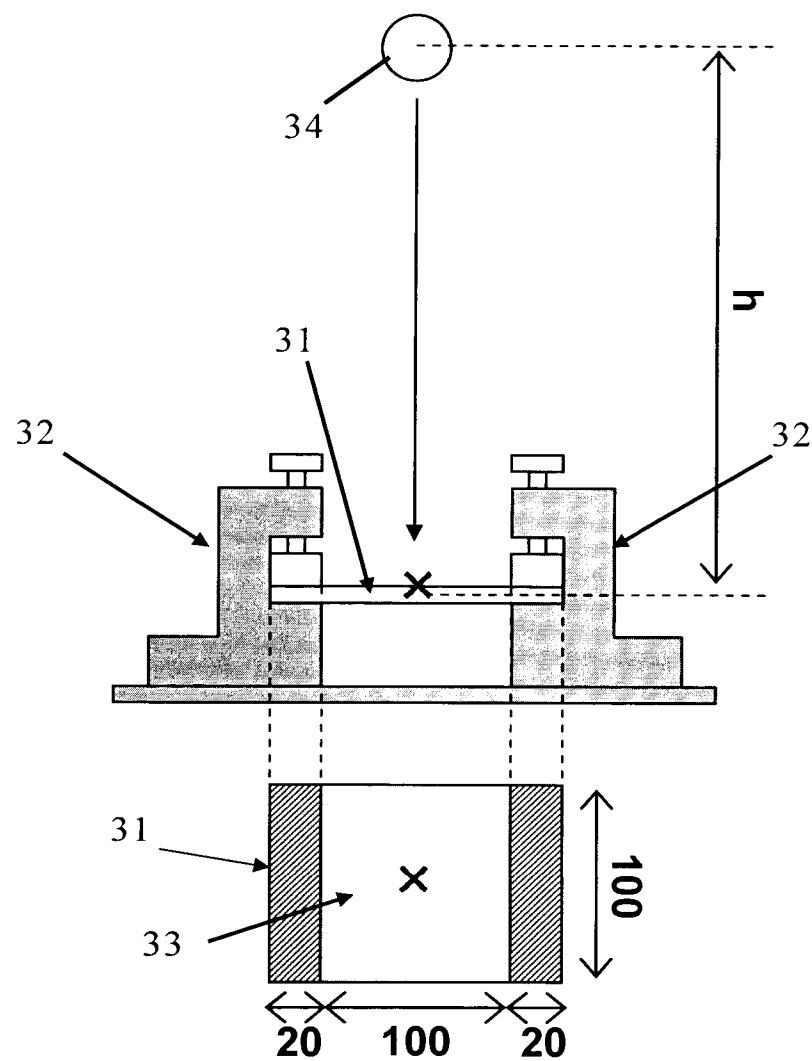
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

		比較例	実施例 1	実施例 2	比較例
組成 (重量部)	ポリプロピレン樹脂	100	90	90	90
	複合体 (タルク/炭酸カルシウム (wt%))	—	10 (60/40)	10 (75/25)	タルクのみ 10 重量部
	発泡剤	—	3	3	3
評価	衝撃強さ(J)	—	2.6	2.3	2.2
	曲げ弾性勾配(N/cm)	6.1	52.4	51.3	50.9
	スワールマーク	○	△	△	×
	耐傷つき性	○	△	△	×

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/34(2006.01) i, B29C45/00(2006.01) i, C08J9/06(2006.01) i, B29K105/04(2006.01) n

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, B29C45/00-45/84

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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	WO 2003/018677 A1 (Honda Motor Co., Ltd.), 06 March 2003 (06.03.2003), claims; page 18, line 23 to page 19, line 4 & US 2005/0029692 A1 claims; paragraph [0094] & JP 2008-13780 A & JP 4059847 B2 & US 2009/0108485 A1 & GB 2395719 A & CA 2458939 A & CN 1549840 A	1-11
A	JP 2008-24914 A (JSR Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0098], [0099], [0105] (Family: none)	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 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

04 June, 2012 (04.06.12)

Date of mailing of the international search report

12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/080491 A1 (JSR Corp.), 03 August 2006 (03.08.2006), claims; paragraph [0074] & EP 1857501 A1 claims; paragraph [0074] & US 2009/0029143 A1 & WO 2006/013902 A1 & CN 101155864 A	1-11
A	JP 2002-79545 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims 1, 10, 11 & EP 1166991 A2 claims 1, 10, 11 & JP 2006-56265 A & US 2002/0017734 A1 & US 2005/0003032 A1 & US 2005/0006805 A1 & EP 1621312 A2 & DE 60117322 D & DE 60117322 T & CN 1334283 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/34(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, C08J9/06(2006.01)i, B29K105/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, B29C45/00-45/84

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	WO 2003/018677 A1（本田技研工業株式会社）2003.03.06, 請求の範囲, 第18頁第23行-第19頁第4行 & US 2005/0029692 A1, Claims, [0094] & JP 2008-13780 A & JP 4059847 B2 & US 2009/0108485 A1 & GB 2395719 A & CA 2458939 A & CN 1549840 A	1 - 1 1

☒ 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

斎藤 克也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 3 4 4

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 2008-24914 A (J S R株式会社) 2008.02.07, 特許請求の範囲, 【0098】, 【0099】, 【0105】 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2006/080491 A1 (J S R株式会社) 2006.08.03, 請求の範囲, [0074] & EP 1857501 A1, Claims, [0074] & US 2009/0029143 A1 & WO 2006/013902 A1 & CN 101155864 A	1-11
A	JP 2002-79545 A (三井化学株式会社) 2002.03.19, 請求項1, 請求項10, 請求項11 & EP 1166991 A2, Claims 1, 10, 11 & JP 2006-56265 A & US 2002/0017734 A1 & US 2005/0003032 A1 & US 2005/0006805 A1 & EP 1621312 A2 & DE 60117322 D & DE 60117322 T & CN 1334283 A	1-11