

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-31243

(P2010-31243A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 9/16 (2006.01)	C08J 9/16 C E S	4 F 0 7 4
C08J 9/12 (2006.01)	C08J 9/12	
C08J 9/22 (2006.01)	C08J 9/22	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2009-132230 (P2009-132230) (22) 出願日 平成21年6月1日 (2009.6.1) (31) 優先権主張番号 特願2008-168124 (P2008-168124) (32) 優先日 平成20年6月27日 (2008.6.27) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 (72) 発明者 吉田 融 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カ ネカ大阪工場内 (72) 発明者 海老名 孝元 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カ ネカ大阪工場内 Fターム(参考) 4F074 AA24 AC14 AC15 AC17 AC30 AC31 AC32 AD15 AE05 AG20 BA32 BC04 CA23 CA24 CC04Y CC04Z CC27Z CC28Z CC29Z CC32Y CC32Z CC34Z CC42Y DA02 DA03 DA32 DA33 DA34
---	---

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法、該製造方法から得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子および型内発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際のスティックや偏平化が無く、生産性低下の問題が改善された安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤が、平均粒子径(L)が0.005 μm以上であり、粒子密度(H)が1 g/cm³以上であり且つ下記式(1)を満たすことを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

粒子密度(H) (g/cm³) < 5.5 - 0.2857 × 平均粒子径(L) (μm) …… 式(1)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤が、平均粒子径（ L ）が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度（ H ）が 1 g/cm^3 以上であり且つ下記式（1）を満たすことを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

粒子密度（ H ） $< 5.5 - 0.2857 \times$ 平均粒子径（ L ） $\cdots$ 式（1）

（但し、式（1）中、粒子密度（ H ）の単位は g/cm^3 、平均粒子径（ L ）の単位は μm ）

【請求項 2】

前記無機分散剤が、平均粒子径（ L ）が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つ粒子密度（ H ）が 2 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 3】

水性媒体の硬度が 0 mg/L 以上 180 mg/L 以下であるとともに、耐圧容器中に界面活性剤を存在させることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 4】

耐圧容器中に、二酸化炭素を含んでなる発泡剤を収容することを特徴とする請求項 1～3 何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 5】

無機系分散剤が、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1～4 何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 の何れか一項に記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法によって得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子。

【請求項 7】

請求項 6 記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱して得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、緩衝包材、通い箱、自動車バンパー用芯材、断熱材などに用いられるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。より詳しくは、安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造が可能であるとともに、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子どうしのくっつき（スティック）や、発泡粒子の偏平化が抑制されたポリオレフィン系樹脂発泡粒子、更には、該ポリオレフィン系樹脂発泡粒子からなる融着性に優れたポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン系樹脂を原料としてポリオレフィン系樹脂粒子となし、該ポリオレフィン系樹脂粒子を難水溶性無機物などの無機系分散剤、発泡剤とともに攪拌しながら水性媒体に分散させ分散液とし、昇温して一定圧力、一定温度として樹脂粒子中に発泡剤を含浸したのち、低圧雰囲気下に放出してポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得る方法は一般的に知られている（例えば、特許文献 1～3）。

【0003】

無機系分散剤は、低圧雰囲気下に放出するまでの分散液を安定化させるものであり、例えば低圧雰囲気下に放出するまでにポリオレフィン系樹脂粒子どうしがくっつくという、いわゆるスティックと呼ばれる現象や、偏平化することを防止し、その結果として、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティックや偏平化を防止するためなどに用いられ、具体的には、リン酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、アルミノ珪酸塩などを用いる方法が知られており、通常は数百 nm から数十 μm の平均粒子径のものが用いられている（例えば、特許文献 4）。

【0004】

このような無機系分散剤としては、分散液において不溶あるいは難溶であることが重要であり、例えば、発泡剤として二酸化炭素を用いる場合には分散液が酸性となることから、酸性下でも不溶の珪酸塩鉱物を用いることが提案されている（例えば、特許文献 5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開昭 52 - 77174 号公報

【特許文献 2】特開昭 60 - 229936 号公報

【特許文献 3】特開昭 60 - 245650 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 164024 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 200071 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記技術のように、単に分散液に不溶の無機系分散剤を選択したり、無機系分散剤の粒子径を選択しただけでは、分散液の安定化が不十分であり、生産性が低下することが散見されていた。そこで、本発明の目的は、スティックや偏平化が無く、生産性低下の問題が改善された安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際の、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティック、偏平化、あるいは耐圧容器中にポリオレフィン系樹脂粒子が残存することに起因する生産性低下の問題解決について取り組んだところ、粒子密度と平均粒子径の間に特定の関係のある無機系分散剤を用いた場合に、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティックや偏平化が抑制され、生産性の低下が抑止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち本発明の第 1 は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させてポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤が、平均粒子径（ L ）が $0.005\mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度（ H ）が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり且つ下記式（1）を満たすことを特徴とするポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。

粒子密度（ H ） $< 5.5 - 0.2857 \times$ 平均粒子径（ L ） $\cdots$ 式（1）

（但し、式（1）中、粒子密度（ H ）の単位は g/cm^3 、平均粒子径（ L ）の単位は μm ）

【0009】

好ましい態様としては、

（1）前記無機分散剤が、平均粒子径（ L ）が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下であり、且つ粒子密度（ H ）が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする、

(2) 水性媒体の硬度が 0 mg/L 以上 180 mg/L 以下であるとともに、耐圧容器中に界面活性剤を存在させることを特徴とする、

(3) 耐圧容器中に、二酸化炭素を含んでなる発泡剤を収容することを特徴とする、

(4) 無機系分散剤が、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも1つであることを特徴とする、

前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法に関する。

【0010】

本発明の第2は、前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造方法によって得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子に関し、本発明の第3は、前記記載のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱して得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体に関する。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法によると、粒子密度と平均粒子径の間に特定の関係のある無機系分散剤を使用することにより、無機系分散剤が安定した効果を発揮する。そのため、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する際のスティックや偏平化に起因する、生産性低下の問題が改善される。

【0012】

また、本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、金型に充填し、加熱してポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体とするときに、良好な融着性を示す。本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の融着性が良好であるため、緩衝材等に好適に使用することが出来る。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子 $1 \sim 10 \text{ mg}$ を示差走査熱量計によって $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 40°C から 220°C まで昇温したときに得られる DSC 曲線の一例である。DSC 曲線の2つの融解ピーク間で最も吸熱量が小さくなる点を A とし、点 A から DSC 曲線に対しそれぞれ接線を引き、該接線と DSC 曲線に囲まれた部分のうち、高温側が高温側の融解ピーク熱量 Q_h 、低温側が低温側の融解ピーク熱量 Q_l である。

【図2】本発明で用いられる無機系分散剤の平均粒子径 (L) と粒子密度 (H) の範囲を示した図である。図中の○は本発明の実施例を示し、×は比較例を示す。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させて、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を製造する方法において、前記無機分散剤が、平均粒子径 (L) が $0.005 \mu\text{m}$ 以上であり、粒子密度 (H) が 1 g/cm^3 以上であり且つ下記式 (1) を満たすことを特徴とする。

粒子密度 $H < 5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径 } L \cdots \text{式 (1)}$

40

(但し、式 (1) 中、粒子密度の単位は g/cm^3 、平均粒子径 L の単位は μm)

好ましくは、無機分散剤の平均粒子径 (L) が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $7 \mu\text{m}$ 以下であり、粒子密度 (H) が 2 g/cm^3 以上である。

【0015】

無機分散剤の平均粒子径 (L) が $0.005 \mu\text{m}$ 未満では、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子表面に付着する無機系分散剤量が多くなり、型内発泡成形する際の成形性 (融着性) が低下する。

【0016】

無機分散剤の粒子密度 (H) が 1 g/cm^3 未満の場合、あるいは粒子密度 (H) が、 $5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径 (L)}$ から計算される値以上となる場合、得られるポ

50

リオレフィン系樹脂発泡粒子どうしがくっついたり、偏平化したり、あるいは耐圧容器中に残存するポリオレフィン系樹脂粒子が多くなり生産性が低下する。この原因は定かではないが、分散液は常に攪拌されてはいるものの、粒子密度（ H ）が、 1 g/cm^3 未満の場合は無機系分散剤が水性媒体に浮きやすく、水性媒体中に均一に分散されないためと推定され、一方、粒子密度（ H ）が、 $5.5 - 0.2857 \times$ 平均粒子径（ L ）から計算される値以上となる場合は、逆に無機系分散剤が水性媒体中で沈みやすく、水性媒体中に均一に分散されないためと推定している。

【0017】

このように、単に分散液における無機分散剤の溶解性や粒子径から無機系分散剤を選択するのではなく、粒子密度を考慮することにより、分散液に、より適切な無機分散剤の選定が行えるようになり、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子どうしがくっついたり、偏平化したり、あるいは耐圧容器中に残存するポリオレフィン系樹脂粒子が多くなることによる、生産性の低下といった問題が解消される。

10

【0018】

ここで、本発明における無機系分散剤の粒子密度（ H ）は、物質により一義的に決定される真密度を指すものではなく、同じ物質名で示される場合であっても、必ずしも同じ粒子密度（ H ）になるとは限らないものである。すなわち、本発明でいう粒子密度 H は、例えば、無機系分散剤粒子の表面の形状（裂け目、割れ目、凹み）や、空洞の有無などにより変化するものであり、粉碎方法、精製方法、表面処理などの二次処理方法といった製造方法によっても変化することがある。更には、例えば無機系分散剤が鉱物由来の場合は、産出地により組成や純度が異なることから、組成や純度によっても粒子密度（ H ）は変わってくる場合がある。なお、本発明における無機系分散剤の粒子密度（ H ）は、後述する粒子密度（ H ）の測定方法からわかるように、いわゆる無機系分散剤の嵩密度を指し示すものでもない。

20

【0019】

本発明で用いられる無機系分散剤としては、前述した無機系分散剤であればその種類に特に制限は無いが、分散液の pH などを考慮し、該分散液において不溶あるいは難溶の無機系分散剤を適宜選択することが好ましい。

【0020】

具体的に、無機系分散剤の種類としては、硫酸バリウム、リン酸カルシウム（第三リン酸カルシウム）、リン酸マグネシウム、タルク、カオリン、酸化チタン、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。この中でも硫酸バリウム、リン酸カルシウム（第三リン酸カルシウム）、リン酸マグネシウム、タルク、カオリンの少なくとも1つであることが好ましい。

30

【0021】

無機系分散剤の添加量としては、特に制限はなく、分散液の安定化効果や、分散助剤を使用する場合、その添加比率を勘案して適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.01重量部以上5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.05重量部以上4重量部以下であり、最も好ましくは0.1重量部以上3重量部以下である。0.05重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、5重量部を越えるとポリオレフィン系樹脂発泡粒子の表面に分散剤が多く付着する傾向にある。

40

【0022】

なお、本発明における無機系分散剤の平均粒子径（ L ）は、一般的な粒度分布測定装置（例えば、島津製作所製SALDシリーズ、堀場製作所製LA-950など）を用いて測定した粒度分布から求められるメジアン径、即ち粒径が小さい粒子からその体積を積算して50%に達した粒子の粒径（50%累積頻度粒径）である。

【0023】

本発明における無機系分散剤の粒子密度（ H ）は、液相置換法により測定されたものであり、例えば次のような方法で測定できる。

50

【 0 0 2 4 】

まず、無機系分散剤の粒子密度（ H ）の測定に用いる置換液体の密度を測定するため、細孔のある栓を備えた小さいビンに置換液体を満たして栓をして恒温槽に浸し、細孔からあふれ出る部分を捨てる。ビンについた液体等をきれいに拭い取り、置換液体を満たしたときの質量 V を測定する。同様に同じ温度の水を満たしたときの質量 W を測定する。あらかじめ測定しておいた、栓を備えた小さいビンの質量を w とすると、置換液体の密度（ ρ ）は、

$$\rho = d \times (V - w) / (W - w)$$

で与えられる。ここで d は測定温度における水の密度である。

【 0 0 2 5 】

次いで無機系分散剤の粒子密度（ H ）を測定するため、無機系分散剤を上記と同じ細孔のある栓を備えた小さいビンに入れその質量 m を測定する。更に密度 ρ の置換液体を追加して満たした後栓をして恒温槽に浸し、細孔からあふれ出る部分を捨てる。ビンについた液体等をきれいに拭い取り、無機系分散剤と置換液体を満たしたときの質量 X を測定すると、無機系分散剤の粒子密度（ H ）は、

$$H = \rho \times (m - w) / \{ (V - w) - (X - m) \}$$

で求めることができる。

【 0 0 2 6 】

ここで置換液体としては、無機系分散剤を溶解させない液体であれば特に制限は無く、水、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類などが挙げられるが、沸点が 100 以上のものが好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、上記方法に従った自動測定器を用いて測定してもよく、例えば株式会社セイシン企業製オート・トゥルーデンサー M A T - 7 0 0 0 等を用いて測定することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂粒子は、ポリオレフィン系樹脂から造られる。このようなポリオレフィン系樹脂としては、特に制限はなく、ポリプロピレン系樹脂やポリエチレン系樹脂などが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー、プロピレン/ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン/ α -オレフィンブロック共重合体などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

ここでいう α -オレフィンとしては、炭素数 2、4 ~ 15 の α -オレフィンなどが挙げられ、これらは、単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

【 0 0 3 1 】

これらのポリプロピレン系樹脂中でも、プロピレン/エチレンランダム共重合体、プロピレン/エチレン/ブテン-1ランダム共重合体、プロピレン/ブテン-1ランダム共重合体であって、プロピレン以外のコモノマー含量が 1 ~ 5 重量%であるポリプロピレン系樹脂が良好な発泡性を示し、好適に使用し得る。また共重合体ポリマーでは、ホモポリマーに比較して、二酸化炭素の含浸がし易い特性も有しており、好適である。

【 0 0 3 2 】

ポリプロピレン系樹脂を用いる場合、融点は、130 以上 165 以下であることが好ましく、更には 135 以上 155 以下であることが、発泡性、成形性に優れ、ポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体としたときの機械的強度、耐熱性に優れた発泡粒子を得ることが出来る傾向があるため、好ましい。

【 0 0 3 3 】

ここで、融点とは、示差走査熱量計によって試料 1 ~ 10 mg を 40 から 220 まで 10 / 分の速度で昇温し、その後 40 まで 10 / 分の速度で冷却し、再度 220 まで 10 / 分の速度で昇温した時に得られる D S C 曲線における吸熱ピークのピーク温度をいう。

10

20

30

40

50

【0034】

更に、ポリプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、2 g / 10分以上11 g / 10分以下が好ましく、より好ましくは3 g / 10分以上10 g / 10分以下であり、最も好ましくは4 g / 10分以上8 g / 10分以下である。

【0035】

メルトインデックスが2 g / 10分未満では、高発泡倍率の発泡粒子が得られにくくなるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。また、メルトインデックスが11 g / 10分を超えた場合、発泡しやすく高発泡倍率の発泡粒子は得やすくなるが、発泡セルが破泡し易く、発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。

10

【0036】

なお、ポリプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、JIS K 7210に準拠し、温度230、荷重2.16 kgで測定した値である。

【0037】

ポリエチレン系樹脂としては、エチレンホモポリマー、エチレン / α - オレフィンランダム共重合体、エチレン / α - オレフィンブロック共重合体、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などが挙げられる。

【0038】

ここで言う、 α - オレフィンとしては、炭素数3 ~ 15の α - オレフィンなどが挙げられ、これらは、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

20

【0039】

これらのポリエチレン系樹脂の中でも、エチレン / α - オレフィンブロック共重合体であってエチレン以外のコモノマー含量が1 ~ 10重量%である場合、あるいは直鎖状低密度ポリエチレンである場合に良好な発泡性を示し、好適に使用し得る。

【0040】

ポリエチレン系樹脂を用いる場合、融点は、110以上140以下であることが好ましく、更には120以上130以下であることが、発泡性、成形性に優れ、型内発泡成形体としたときの機械的強度、耐熱性に優れた発泡粒子を得ることが出来る傾向があるため、好ましい。

【0041】

更に、ポリエチレン系樹脂のメルトインデックスは、0.5 g / 10分以上30 g / 10分以下であることが好ましく、より好ましくは1 g / 10分以上5 g / 10分以下であり、最も好ましくは1.5 g / 10分以上2.5 g / 10分以下である。メルトインデックスが0.5 g / 10分未満では、高発泡倍率の発泡粒子が得られにくくなるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。また、メルトインデックスが30 g / 10分を超えた場合、発泡しやすいものの、発泡セルが破泡し易く、発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあるとともに、気泡も不均一になる傾向がある。

30

【0042】

なお、ポリエチレン系樹脂のメルトインデックスは、JIS K 7210に準拠し、温度190、荷重2.16 kgで測定した値である。

40

【0043】

本発明において、ポリオレフィン系樹脂を製造する際に用いられる触媒としては特に制限はなく、例えば、Ziegler - Natta触媒、メタロセン触媒などが挙げられる。

【0044】

以上、ポリオレフィン系樹脂について説明したが、これらポリオレフィン系樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合するなどして用いても構わない。

【0045】

本発明で用いる水性媒体としては、水、アルコール、エチレングリコールなどが挙げられ、これらの混合物も使用することが出来る。本発明で用いられる無機系分散剤の効果を

50

最も効率的に発現させ、更には排水処理の容易さの観点からは、水を含む混合物がより好ましく、最も好ましくは水である。

【0046】

また、水性媒体の硬度が、0 mg/L以上180 mg/L以下であるとともに、耐圧容器中に界面活性剤を存在させることは、ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性がより良好になる点から、本発明において好ましい態様であり、より好ましくは水性媒体の硬度が60 mg/L以下であり、最も好ましくは20 mg/L以下である。

【0047】

本発明にいう硬度は、水性媒体に含まれるカルシウム・マグネシウムの量を炭酸カルシウムの量に換算した、いわゆるアメリカ硬度であり、一般的に用いられている硬度のことであって、次の式で表すことができる。

硬度 (mg/L) = カルシウム量 (mg/L) × 2.5 + マグネシウム量 (mg/L) × 4.1

【0048】

水性媒体の硬度が180 mg/Lを越えると、水性媒体中のカルシウムあるいはマグネシウムが、後述する、耐圧容器内に存在する界面活性剤を失活させると推定しており、その結果、耐圧容器中の分散液が安定しにくい傾向があり、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子がくっついたり、該発泡粒子が偏平化したり、更には発泡後に耐圧容器中に残存するポリオレフィン系樹脂粒子量が多くなり、生産性が低下する傾向にある。

【0049】

水性媒体の硬度が180 mg/Lを越えた水性媒体を用いつつ、前記問題を解決しようとする、界面活性剤や、更には無機系分散剤の量を増加させなければならなくなり、更には、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子表面に付着する無機系分散剤量も増加し、型内発泡成形体の融着性が低下する傾向がある。

【0050】

水性媒体の硬度の測定方法は、従来公知の測定方法や装置を用いて測定すれば良い。例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) を用いたキレート滴定法、フレイム - 原子吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP/MS法) 等で測定することができる。

【0051】

また、本発明で用いられる水性媒体の使用量に特に制限はないが、生産性の観点からはポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し、100重量部以上500重量部以下が好ましく、より好ましくは130重量部以上300重量部以下であり、最も好ましくは150重量部以上210重量部以下である。水性媒体の使用量が、100重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液が安定しない場合があり、500重量部を超えると生産性が低下する傾向がある。

【0052】

なお、本発明において、二酸化炭素を主成分とする発泡剤を用いる場合、二酸化炭素がポリオレフィン系樹脂粒子に含浸されることから、ポリオレフィン系樹脂粒子に可塑性が付与され、その結果水性懸濁系が不安定となる傾向となる。しかし、本発明の硬度が0 mg/L以上180 mg/L以下の水性媒体を用いることで、安定してポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造ができる傾向がある。特に、水性媒体として水を用いる場合、このような場合においても、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、150重量部以上210重量部以下の比較的少ない使用量で安定したポリオレフィン系樹脂発泡粒子の製造が可能となる。

【0053】

本発明において耐圧容器内に存在させる界面活性剤は、分散液がより安定化するように分散助剤としての役割をするものであり、一般的に用いられているアニオン系、ノニオン系、カチオン系界面活性剤、更には両性界面活性剤などを用いることが出来る。

10

20

30

40

50

【0054】

界面活性剤を耐圧容器内に存在させるとは、耐圧容器中に直接添加してもよく、あるいはあらかじめポリオレフィン系樹脂粒子に練り込むことで耐圧容器中に存在させても良い。

【0055】

このような界面活性剤としては、具体的には、(イ)アルキルスルホン酸塩(高級アルコール硫酸エステル塩)、アルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、などのアニオン系界面活性剤；

(ロ)アルキルおよびアルキルアリルポリオキシエチレンエーテル、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、高級脂肪酸グリセリンエステル、などのノニオン系界面活性剤；

10

(ハ)脂肪族アミン塩、ヒドロキシアルキルモノエタノールアミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、(ニ)カルボキシベタイン、イミダゾリニウムベタイン、アミノカルボン酸塩などの両性界面活性剤、などが挙げられる。

【0056】

分散液の分散性安定化効果、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティック、偏平化に起因する、生産性低下の改善が最も顕著に現れやすい観点からは、界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤が好ましく、より好ましくはアルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩などのスルホン酸塩であり、最も好ましくはアルキルスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩である。

20

【0057】

界面活性剤の使用量としては、特に制限はなく、分散液の安定化効果を発現するために適宜調整されるものではあるが、例えば耐圧容器中に添加する場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.001重量部以上0.5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.003重量部以上0.3重量部以下であり、最も好ましくは0.005重量部以上0.2重量部以下である。0.001重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、0.5重量部を越えると分散液の泡立ちが激しくなり、排水処理の負荷が大きくなる傾向にある。

30

【0058】

また、あらかじめ、界面活性剤をポリオレフィン系樹脂粒子に練り込んでおく場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対し0.001重量部以上5重量部以下であることが好ましく、より好ましくは0.003重量部以上3重量部以下であり、最も好ましくは0.005重量部以上1重量部以下である。0.001重量部未満ではポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上でポリオレフィン系樹脂粒子の分散性が低下する傾向にあり、5重量部を越えると分散液中への溶出が多くなりすぎ分散液の泡立ちが激しくなり、排水処理の負荷が大きくなる傾向にある。

40

【0059】

本発明で用いられる発泡剤としては、特に制限はなく、一般的に用いられている発泡剤を使用することができる。具体的には、二酸化炭素、空気、酸素、窒素、水などの無機発泡剤が挙げられる。発泡剤として、水を用いる場合は水性媒体として用いる水を利用することができる。

【0060】

また、プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、*n*-ペンタン、*iso*-ペンタン等の炭素数が3~5の飽和炭化水素、ジメチルエーテル、沸点が発泡可能温度以下であるメタ

50

ノール、エタノールなどのアルコールなどの有機発泡剤なども挙げられる。発泡剤としてメタノールやエタノールを用いる場合は、水性媒体として用いるメタノールやエタノールを用いることができる。

【 0 0 6 1 】

この中でも、発泡性と、得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の倍率ばらつきが小さくなる観点からは、二酸化炭素を含んでなる発泡剤を用いることがより好ましく、二酸化炭素を 5 0 重量 % 以上含む発泡剤を使用することがさらに好ましい。また、環境適合性の観点からは、発泡剤として水を用いることが好ましく、二酸化炭素と併用して用いることがより好ましい。

【 0 0 6 2 】

一方、発泡剤として二酸化炭素を用い、無機系分散剤としてリン酸カルシウムおよび / またはリン酸マグネシウムを併用した場合には、硬度が 0 m g / L 以上 1 8 0 m g / L 以下の水性媒体を用いることによる、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子のスティックや偏平化に起因する生産性低下、の改善が最も顕著に現れやすい観点からもより好ましい態様といえる。

【 0 0 6 3 】

これは、二酸化炭素により水性媒体が酸性化し、リン酸カルシウムおよび / またはリン酸マグネシウムの一部が溶解することで水性媒体中のカルシウムおよび / またはマグネシウム量が増加する傾向となるが、硬度の低い水性媒体をあらかじめ用いることで、界面活性剤の分散助剤としての効果を維持することが可能となるためと推定している。

【 0 0 6 4 】

発泡剤の添加量としては、特に制限はなく、発泡倍率などにより適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂粒子 1 0 0 重量部に対し、0 . 1 重量部以上 5 0 重量部以下であることが好ましい。より好ましくは 2 重量部以上 3 0 重量部以下であり、最も好ましくは 3 重量部以上 2 0 重量部以下である。0 . 1 重量部未満では発泡倍率が発現しにくく、5 0 重量部を超えると得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の気泡が破れ、連泡化してしまう傾向がある。

【 0 0 6 5 】

但し、発泡剤として水性媒体としての水などを用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子 1 0 0 重量部に対し、1 0 0 重量部以上 5 0 0 重量部以下の水を耐圧容器中に仕込んで用いればよい。

【 0 0 6 6 】

なお、発泡剤として水あるいは二酸化炭素を用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子中に、親水性、吸水性、水溶解性、水との相溶性などを有する有機物質および / または無機物質（以下、これらを総称して親水物質とも言う）を添加しておくことが好ましい。

【 0 0 6 7 】

すなわち、親水物質としては、（ A ）ポリアルキレングリコールブロックを含む共重合体（例えば三洋化成工業株式会社の商品名ベレスタット）、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール鎖を有する化合物、（ B ）ポリアクリル酸ナトリウム、セルロース、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマー、（ C ）グリセリン、ポリグリセリンなどの多価アルコール、（ D ）メラミン（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリアミン）、アンメリン（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - ヒドロキシ - 4 , 6 - ジアミン）、アンメリド（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ヒドロキシ - 6 - アミン）、シアヌル酸（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリオール）、イソシアヌル酸（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン）、アセトグアナミン（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン - 6 - メチル）、ベンゾグアナミン（化学名：1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン - 6 - フェニル）、トリス（メチル）イソシアヌレート、トリス（エチル）イソシアヌレート、トリス（ブチル）イソシアヌレート、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、メラミン・イソシアヌル酸縮合物などの、ト

10

20

30

40

50

リアジン骨格を有する化合物、(E)ゼオライト、ペントナイト、合成ヘクトライト(ラポナイト)、ホウ酸金属塩などの無機化合物、が挙げられる。これらの親水物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いても良い。

【0068】

これらの中でも、より好ましい親水物質としては、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物、トリアジン骨格を有する化合物、多価アルコールである。これらの中でも、ポリエチレングリコール、メラミン、あるいはグリセリンであることが更に好ましい。

【0069】

このような親水物質の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.01重量部以上5重量部以下が好ましい。添加量が0.01重量部未満であると、水あるいは二酸化炭素により発泡倍率を向上させることができなかつたり、気泡径の均一化効果が小さくなってしまう。添加量が5重量部を超えると、発泡粒子の収縮が生じ易くなつたり、ポリオレフィン樹脂中への分散が不十分となつたりする傾向がある。

【0070】

本発明において、ポリオレフィン系樹脂に発泡核剤を添加しておくことも好ましい態様である。発泡核剤とは、発泡の時に気泡核の形成を促す物質をいい、例えば、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ゼオライトや、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウムなどの脂肪族金属塩、メラミン、ホウ酸金属塩などが挙げられる。これらの発泡核剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。これらの中では、タルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクはポリオレフィン系樹脂中への分散性も良く、均一な気泡径を有する発泡体を得易くなるため好適である。

【0071】

発泡核剤の添加量は使用する発泡核剤、あるいは所望の発泡倍率等によって適宜調整されるものであるが、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.005重量部以上1重量部以下であることが好ましい。0.005重量部未満の場合、発泡倍率を大きくすることができなかつたり、気泡径の均一性が低下したりする場合がある。1重量部を超えるとポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径が小さくなり過ぎ、型内発泡成形性が不良となる傾向にある。

【0072】

発泡核剤としてタルクを用いる場合は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.02重量部以上0.5重量部以下用いることが、所望の平均気泡径と成りやすく、型内発泡成形性も良好となることから好ましい。

【0073】

なお、本発明においては、酸化防止剤、相溶化剤、帯電防止剤、カーボンブラック、顔料、染料など着色剤、安定剤、耐候剤、難燃剤などの添加剤を本発明の効果を損わない程度に適宜添加可能である。

【0074】

本発明におけるポリオレフィン系樹脂粒子は、従来周知の方法を用いて作製すれば良い。例えば、あらかじめポリオレフィン系樹脂、必要に応じて添加する、界面活性剤、親水物質、発泡核剤、添加剤などをブレンドしたものを押出機にて熔融混練し、ダイスより押し出し、冷却したのち、カッターにてポリオレフィン系樹脂粒子とする方法が挙げられる。

【0075】

なお、親水物質、発泡核剤、添加剤などはあらかじめポリオレフィン系樹脂によりマスターバッチ化しておき、これを最終的に所望の添加量となるようにポリオレフィン系樹脂とブレンドし、押出機にて熔融混練してポリオレフィン系樹脂粒子としても良い。

【0076】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器中に収容し、攪拌条件下に分散させるとともに前記ポリオレフィン系樹脂粒子の軟化点温度以上に昇温した後、耐圧容器の内圧よりも低

10

20

30

40

50

い圧力域に耐圧容器中の分散液を放出してポリオレフィン系樹脂粒子を発泡させる。

【0077】

なお、本発明の好ましい態様である界面活性剤を耐圧容器中に存在させる場合、前述したとおり、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を耐圧容器に収容する際に界面活性剤も耐圧容器に収容してもよい。また、ポリオレフィン系樹脂粒子を得る際に添加・溶融混練して練り込んでおき、耐圧容器中には直接仕込まず、発泡するまでのあいだにポリオレフィン系樹脂粒子中から水性媒体中に溶出させても良い。

【0078】

耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に耐圧容器内容物を放出する際には、低圧域に放出する前のいずれかの段階で二酸化炭素、窒素もしくは空気などの無機ガスを圧入することで耐圧容器内の内圧を高め、発泡時の圧力開放速度を調節し、発泡倍率や平均気泡径の調整を行うことができる。

【0079】

また、本発明のより好ましい態様である二酸化炭素を含んでなる発泡剤として添加する場合は、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器に収容するとともに、固体の二酸化炭素（ドライアイス）を耐圧容器に投入しても良いし、ポリオレフィン系樹脂粒子、水性媒体、無機系分散剤を含んでなる分散液を耐圧容器に収容した後、その直後、あるいは昇温中、あるいは昇温後など、低圧域に放出する前のいずれかの段階で気体あるいは液体の二酸化炭素を耐圧容器内に導入しても良い。あるいはこれらの方法を組み合わせた方法を採用することもできる。

【0080】

なお、二酸化炭素以外の空気、酸素、窒素、炭素数が3～5の飽和炭化水素、ジメチルエーテル、メタノール、エタノールなど発泡剤についても、二酸化炭素と同様にして添加すれば良い。また、前述したとおり、発泡剤として水、アルコールなどを用いる場合は、水性媒体として耐圧容器に仕込むことで利用するも可能である。

【0081】

このようにして製造した本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、130 μm 以上500 μm 以下が好ましく、より好ましくは160 μm 以上400 μm 以下であり、さらに好ましくは210 μm 以上350 μm 以下である。平均気泡径が130 μm 未満の場合、得られる型内発泡形成体の融着性が低下する、或いは形状が歪む、或いは表面にしわが発生する等の傾向があり、500 μm を越える場合、得られるポリオレフィン系樹脂型内発泡形成体の緩衝特性が低下する傾向がある。

【0082】

本発明により得られるポリオレフィン系樹脂発泡粒子の発泡倍率に特に制限はないが、50倍以下が好ましい。発泡倍率が50倍を越える場合は得られる発泡粒子の気泡が破泡したり、成形した際のポリオレフィン系樹脂型内発泡形成体の寸法精度、機械的強度、耐熱性などが不充分となる傾向がある。

【0083】

なお、発泡倍率20倍以上のものを得ようとする際は、前述した耐圧容器の内圧よりも低い圧力域に放出させて、ポリオレフィン系樹脂を発泡させる（以下、一段発泡という場合がある）ことで20倍以上としても良いが、一段発泡で20倍未満の発泡粒子を製造し、その後一段発泡にて得られた発泡粒子を耐圧容器内にて空気などの無機ガスにて加圧し、内圧を付与したのち、蒸気やヒーターで加熱することで再度発泡させる（以下、二段発泡という場合がある）ことにより20倍以上に高倍化してもよい。一段発泡で得られた発泡粒子を、二段発泡により、より高い発泡倍率のポリオレフィン系樹脂発泡粒子を得ることはより好ましい方法である。

【0084】

本発明のポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、図1に示すように示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線において、2つの融解ピークを有するものが好ましい。2つの融解ピークを有する発泡粒子の場合、型内発泡成形性が良く、機械的強度や耐熱性の良好なポ

10

20

30

40

50

リオレフィン系樹脂型内発泡成形体が得られる傾向がある。

【0085】

ここで、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子の示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線とは、発泡粒子1～10mgを示差走査熱量計によって10 / 分の昇温速度で40から220 まで昇温したときに得られるDSC曲線のことである。

【0086】

前記のごとく2つの融解ピークを有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、発泡時の耐圧容器内の温度を適切な値に設定することにより容易に得られる。すなわち本発明の場合、前記耐圧容器内の温度を、通常、基材となるポリオレフィン系樹脂の軟化温度以上、好ましくは融点以上、より好ましくは融点+5 以上であって、融解終了温度未満、好ましくは融解終了温度-2 以下の温度にすることにより、2つの融解ピークを有するポリオレフィン系樹脂発泡粒子が得られる傾向にある。

【0087】

なお、前記融解終了温度とは、示差走査熱量計によってポリオレフィン系樹脂粒子1～10mgを40 から220 まで10 / 分の速度で昇温し、その後40 まで10 / 分の速度で冷却し、再度220 まで10 / 分の速度で昇温した時に得られるDSC曲線の融解ピークのすそが高温側でベースラインの位置に戻ったときの温度である。

【0088】

また、2つの融解ピークのうち高温側の融解ピーク熱量（以下、 Q_h と表記する場合がある）は、5～40 J/gが好ましく、より好ましくは、7～30 J/gである。5 J/g未満ではポリオレフィン系樹脂発泡粒子の連泡率が高くなる傾向にあり、40 J/gを超えるとポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体を得る際の融着性が低下する傾向にある。

【0089】

なお、高温側の融解ピーク熱量 Q_h は図1に示すように、DSC曲線の2つの融解ピーク間で最も吸熱量が小さくなる点をAとし、点AからDSC曲線に対しそれぞれ接線を引き、該接線とDSC曲線に囲まれた部分（図1の斜線部分）について、高温側を高温側の融解ピーク熱量 Q_h 、低温側を低温側の融解ピーク熱量 Q_l とする。

【0090】

本発明のポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体は、前述のようにして得たポリオレフィン系樹脂発泡粒子を金型に充填し、加熱する成形方法により得られる。具体的には、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない金型内に充填し、水蒸気などで加熱し、発泡粒子を互いに加熱融着させて型通りに成形する方法が挙げられる。なお、融着性や機械的強度、表面外観性などの良好なポリオレフィン系樹脂型内発泡成形体を得るためには、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子を空気、窒素、二酸化炭素などの無機ガスの加圧下に保持して発泡粒子内に内圧を付与し、その後金型内に充填して成形する方法を採用することが好ましい。

【実施例】

【0091】

以下、実施例および比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0092】

なお、実施例および比較例における評価は、次の方法により行なった。

【0093】

（無機系分散剤の平均粒子径（L））

株式会社島津製作所製SALD-2100粒度分布測定装置を用いて測定した粒度分布から求めたメジアン径を平均粒子径（L）とした。

【0094】

（無機系分散剤の粒子密度（H））

株式会社セイシン企業製オート・トゥルーデンサーMAT-7000連続自動粉粒体粒子密度測定器を用いて測定した。なお、置換液体としてはブタノールを用いた。

【 0 0 9 5 】

(硬 度)

誘導結合プラズマ質量分析法により水性媒体中のカルシウム、マグネシウム濃度を測定し、炭酸カルシウム量に換算して求めた。

【 0 0 9 6 】

(分散安定性)

分散安定性について、ポリオレフィン系樹脂発泡粒子と発泡後の耐圧容器内を観察し、次のように評価した。

○：発泡した発泡粒子に発泡粒子どうしがくっついたスティックはなく、偏平化もない。また、耐圧容器中に残存樹脂がほとんど見られない。

：発泡した発泡粒子どうしがくっついたスティックが見られ、偏平した発泡粒子が有る。また、耐圧容器中に残存樹脂が有る。

×：発泡までに耐圧容器中で樹脂が塊化し、発泡粒子が得られない。

【 0 0 9 7 】

(発泡倍率)

発泡粒子 3 ~ 10 g 程度を取り、60 で 6 時間乾燥したのち重量 a を測定後、水を入れたメスシリンダーに投入して水没させ、水面上昇から体積 b を測定し、発泡粒子の密度 $c = a / b$ を求め、ポリオレフィン系樹脂粒子の原料組成物の密度 $r (= 0.9 \text{ g} / \text{cm}^3)$ との比から発泡倍率 $K = r / c$ を求めた。

【 0 0 9 8 】

(平均気泡径)

発泡粒子から任意に 10 個を取り出し、セル膜が破壊されないように充分注意して切断したそれぞれのサンプルの切断面について、マイクロスコブで観察し、表層部を除く部分に長さ 1 mm に相当する線分を引き、該線分が通る気泡数を測定し、以後は ASTM D 3576 に準拠して平均気泡径を測定した。

【 0 0 9 9 】

(成形体融着率)

型内発泡成形体の表面にナイフで約 5 mm の深さのクラックを入れたのち、このクラックに沿って該型内発泡形成体を割り、破断面を観察し、観察した全粒子数に対する破壊粒子数の割合を求め、成形体融着率とした。

【 0 1 0 0 】

次に実施例と比較例を具体的に示すが、得られたポリオレフィン系樹脂発泡粒子は、いずれの場合も示差走査熱量測定によって得られる DSC 曲線において、2つの融解ピークを有しており、2つの融解ピークのうち高温側の吸熱ピーク熱量 Q_h としては、6 ~ 17 J / g の範囲であった。

【 0 1 0 1 】

(実施例 1 ~ 5)

ポリプロピレン系樹脂組成物 A (プロピレン / エチレンランダム共重合体中のエチレン含有率 3.0 重量%、メルトインデックス = 6 g / 10 分、融点 144) 100 重量部に対し、ポリエチレングリコール (平均分子量 300、ライオン製) を 0.2 重量部ブレンドし、次に発泡核剤としてタルク (林化成製、タルカンパウダー PK - S) 0.05 重量部を加えブレンドした。これを 50 mm φ 単軸押出機に供給し、ダイス先端温度 200 で溶融混練したのち、直径 1.8 mm の円筒ダイより押出し、水冷後、カッターで切断し、円柱状のポリプロピレン系樹脂粒子 (1.2 mg / 粒) を得た。

【 0 1 0 2 】

得られたポリプロピレン系樹脂粒子 100 重量部を、純水 (硬度 < 0.1 mg / L) 200 重量部、表 1 記載の無機系分散剤 0.5 重量部および界面活性剤としてアルカンスルホン酸ナトリウム 0.03 重量部とともに 10 L 耐圧容器に投入したのち、脱気し、攪拌しながら二酸化炭素 5 重量部を耐圧容器内に入れ、150 に加熱した。このときの耐圧容器内圧力は 2.3 MPa (G) であった。更に二酸化炭素を追加し耐圧容器内温度を 2

10

20

30

40

50

・6 MPa (G)とし15分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開いて、分散液を直径4 mmのオリフィスを通じて大気圧下に放出してポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。この際、放出中は容器内の圧力が低下しないように、二酸化炭素で圧力を保持した。

【0103】

ここで得た発泡粒子を酸洗浄し、60℃にて6時間乾燥させたのち耐圧容器内にて空気で加圧し、約0.2 MPaの空気内圧とした後、390 mm×290 mm×50 mmの金型に充填し、0.30 MPa (G)の飽和水蒸気により型内発泡成形を行い、型内発泡成形体を得た。ポリプロピレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体について評価した結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
無機系分散剤	種類		第三リン酸カルシウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	硫酸バリウム	カオリン	酸化チタン	水酸化マグネシウム	水酸化アルミニウム
	平均粒子径L(μm)		4.9	0.06	0.7	1.5	0.4	0.25	0.8	1
	粒子密度H(g/cm ³)		3.2	4.1	4.4	4.5	2.3	3.9	2.4	2.4
	式(1)の充足*		○	○	○	○	○	○	○	○
評価	発泡倍率	倍	12	12	13	13	12	10	11	10
	平均気泡径	μm	270	270	270	280	260	230	240	230
	分散安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
	成形体融着率		90	90	90	90	90	90	90	90

*式(1):粒子密度H<5.5-0.2857×平均粒子径L

式(1)を充足する場合○、充足しない場合×

【0105】

(実施例6～8)

ポリプロピレン系樹脂組成物B(プロピレン/エチレンランダム共重合体中のエチレン含有率2.9重量%、メルトインデックス7 g/10分、融点144℃)100重量部に対し、発泡核剤としてタルク(林化成製、タルカンパウダーPK-S)0.3重量部、吸水性物質としてメラミン0.5重量部を加えブレンドした。これを50 mmφ単軸押出機に供給し、ダイス先端温度200℃で溶融混練したのち、直径1.8 mmの円筒ダイより押し出し、水冷後、カッターで切断し、円柱状のポリプロピレン系樹脂粒子(1.8 mg/粒)を得た。

【0106】

得られたポリプロピレン系樹脂粒子100重量部を、純水200重量部(硬度<0.1 mg/L)、表1記載の無機系分散剤1重量部およびアルカンスルホン酸ソーダ0.05重量部とともに耐圧容器に投入したのち、攪拌しながら151℃に加熱した。このときの耐圧容器内圧力は約0.5 MPa (G)であった。更に10分かけて空気を追加し、耐圧容器内圧力を2.8 MPa (G)とし、20分間保持した。その後、耐圧容器下部のバルブを開き、分散液を直径4 mmのオリフィスを通じて大気圧下に放出してポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。放出の際、オリフィス通過直後に水蒸気吹き込み口を設け、水蒸気が、放出される分散液に接触するようにした。この時の蒸気吹き込み温度は約98℃であった。なお、放出中は容器内の圧力が低下しないように、加熱空気で耐圧容器内圧を保持した。

【0107】

次に、ここで得た発泡粒子を酸洗浄し、60℃にて6時間乾燥させたのち耐圧容器内に

て空気で加圧し、約 0.2 MPa の空気内圧とした後、390 mm × 290 mm × 50 mm の金型に充填し、0.30 MPa (G) の飽和水蒸気により型内発泡成形を行い、型内発泡成形体を得た。ポリプロピレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体について評価した結果を表 1 に示す。

【0108】

(比較例 1 ~ 3)

表 2 記載の無機系分散剤を使用した以外は、添加量など実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体を得た。ただし、比較例 2 および 3 では、発泡前に耐圧容器中で樹脂が塊化し、発泡粒子を得ることができなかった。評価結果を表 2 に示す。

【0109】

【表 2】

			比較例		
			1	2	3
無機系分散剤	種類		硫酸バリウム	硫酸カルシウム	酸化亜鉛
	平均粒子径 L (μm)		4	20	0.6
	粒子密度 H (g/cm ³)		4.5	3.0	5.6
	式(1)の充足*		×	×	×
評価	発泡倍率	倍	13	—	—
	平均気泡径	μm	280	—	—
	分散安定性		△	×	×
	成形体融着率		70	—	—

* 式(1): 粒子密度 $H < 5.5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径 } L$
式(1)を充足する場合○、充足しない場合×

【0110】

(実施例 9)

直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂組成物 C (メルトインデックス 2 g / 10 分、融点 124、密度 0.93 g / cm³) 100 重量部に対し、発泡核剤としてタルク (林化成製、タルカンパウダー PK-S) 0.05 重量部を加えブレンドした。これを 50 mm φ 単軸押出機に供給し、ダイス先端温度 200 で溶融混練したのち、直径 1.8 mm の円筒ダイより押出し、水冷後、カッターで切断し、円柱状の直鎖状低密度ポリエチレン樹脂粒子 (1.8 mg / 粒) を得た。

【0111】

得られた直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂粒子 100 重量部を、純水 (硬度 < 0.1 mg / L) 300 重量部、無機系分散剤として表 3 記載の硫酸バリウム 1 重量部および界面活性剤としてアルカンスルホン酸ナトリウム 0.05 重量部とともに 10 L 耐圧容器に投入したのち、脱気し、攪拌しながらイソブタン 15 重量部を耐圧容器内に入れ、115 に加熱した。このときの耐圧容器内圧力は 1.7 MPa (G) であった。この温度、圧力で 20 分間保持した後、耐圧容器下部のバルブを開いて、分散液を直径 4 mm のオリフィスを通じて大気圧下に放出して直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得た。この際、放出中は容器内の圧力が低下しないように、窒素ガスで圧力を保持した。

【0112】

ここで得た発泡粒子を酸洗浄し、60 にて 12 時間乾燥させた後、390 mm × 290 mm × 50 mm の金型に充填し、0.10 MPa (G) の飽和水蒸気により型内発泡成形を行い、型内発泡成形体を得た。直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子、型内発泡成形体について評価した結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 3 】

【 表 3 】

			実施例	比較例
			9	4
無機系分散剤	種類		硫酸バリウム	硫酸バリウム
	平均粒子径L (μm)		0.06	4
	粒子密度H (g/cm^3)		4.1	4.5
	式(1) の充足*		○	×
評価	発泡倍率	倍	28	—
	平均気泡径	μm	350	—
	分散安定性		○	×
	成形体融着率		90	—

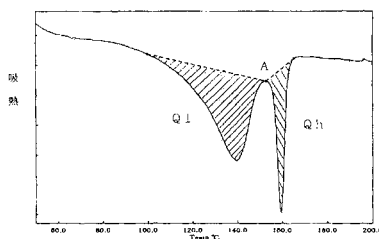
* 式(1): 粒子密度 $H < 5 - 0.2857 \times \text{平均粒子径} L$
 式(1)を充足する場合○、充足しない場合×

【 0 1 1 4 】

(比較例 4)

表 3 記載の無機系分散剤を使用した以外は、添加量など実施例 9 と同様にして直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得ようとしたが、発泡前に耐圧容器中で樹脂が塊化し、発泡粒子を得ることができなかった。

【 図 1 】



【 図 2 】

