

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5175221号

(P5175221)

(45) 発行日 平成25年4月3日 (2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013.1.11)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 9/18 (2006.01)	C O 8 J 9/18 C E S
C O 8 J 9/228 (2006.01)	C O 8 J 9/228
C O 8 K 5/42 (2006.01)	C O 8 K 5/42
C O 8 L 23/10 (2006.01)	C O 8 L 23/10

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-550061 (P2008-550061)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成19年10月30日 (2007.10.30)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/071086		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02008/075503	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開日	平成20年6月26日 (2008.6.26)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
審査請求日	平成21年3月16日 (2009.3.16)	(72) 発明者	市村 忠行
(31) 優先権主張番号	特願2006-342702 (P2006-342702)		大阪府摂津市鳥飼西5-1-1
(32) 優先日	平成18年12月20日 (2006.12.20)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	前田 知也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子および型内発泡成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

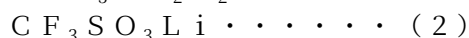
フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩を含んでなる両親媒性ブロック共重合体からなるイオン導電性高分子型帯電防止剤を1～30重量%含有する無架橋ポリプロピレン系樹脂組成物からなる無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 2】

両親媒性ブロック共重合体の疎水部がオレフィン系重合体であり、親水部がエーテル系重合体である請求項1記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 3】

フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩が、下記式(1)または(2)で表される、請求項1または2に記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子。



【請求項 4】

イオン導電性高分子型帯電防止剤が、フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩を、両親媒性ブロック共重合体100重量部に対して、0.01～50重量部含んでなるイオン導電性高分子型帯電防止剤である請求項1～3のいずれか一項に記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 5】

示差走査熱量測定 (DSC) によって得られる下記式(3)で表されるDSC比が、1

10

20

0%～70%である請求項1～4のいずれか一項に記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子。

$$\text{DSC比}(\%) = 100 \times (\beta / (\alpha + \beta)) \quad \dots (3)$$

但し、 α (J/g) は、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の基材樹脂が本来有していた結晶に基づく融解ピークの融解熱量、 β (J/g) は、前記 α のピークより高温側に現れる融解ピークの融解熱量を表す。

【請求項6】

請求項1～5の何れか一項に記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を、閉塞しうるが密閉しえない金型に充填し、水蒸気で加熱して成形することからなる無架橋ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体の製造方法。

10

【請求項7】

請求項6記載の製造方法によって得られる無架橋ポリプロピレ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、帯電防止性能に優れた無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子、該無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子から得られる型内発泡成形体並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子から得られる発泡成形体は、ポリスチレン系樹脂予備発泡粒子から得られる発泡成形体と比較して、耐薬品性能、耐熱性能、緩衝性能、圧縮歪み回復性能に優れ、ポリエチレン系樹脂予備発泡から得られる発泡成形体と比較しても、耐熱性能、圧縮強度に優れることから、近年、緩衝包装資材や通い箱として広く用いられている。しかしながら、ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子及びその発泡成形体は帯電し易い欠点があり、塵や静電気を嫌う電子部品等を包装する目的で用いるものでは帯電防止性を付与した発泡成形体が求められている。

【0003】

ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子から得られる発泡成形体を、以下、ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子からなる成形体と略称することがある。

30

ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子からなる成形体に帯電防止性能を付与する方法として、一般的にはポリプロピレン系樹脂に帯電防止剤としてグリセリンのステアリン酸エステルを練り込む方法（特許文献1）、アルキルアミン系添加剤を練り込む方法（特許文献2）が知られている。しかしながら、これらの方法では表面固有抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ 以下という優れた帯電防止性を有する予備発泡粒子が得られ難い。また基材樹脂として無架橋のポリプロピレン系樹脂を用いた場合は、帯電防止剤が予備発泡粒子表面へ移行して、加熱成形時の発泡粒子同士の融着性が損なわれ、更に発泡粒子表面へ移行した帯電防止剤が梱包対象物に付着するなどの汚染問題があった。

【0004】

40

帯電防止剤の成形体表面への移行を抑制して汚染性を改善する方法として、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対してフルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩0.5～4.0重量部、発泡剤及び架橋剤を添加混練して加熱、発泡させてなる架橋ポリオレフィン系発泡体（特許文献3）が提案されている。当該技術は、基材樹脂となるポリオレフィン系樹脂を架橋させることによって帯電防止剤の成形体表面への移行を抑制した技術であり、無架橋ポリプロピレン系樹脂に対する効果は期待できない。また、開示されている発泡体も金型内に発泡性樹脂組成物を充填、発泡させるものであり、予備発泡粒子に適用した場合の効果は定かではない。

【特許文献1】特開昭62-153326号公報

【特許文献2】特公昭50-29740号公報

50

【特許文献3】特開2005-330417号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、帯電防止性能に優れ且つ低汚染の型内発泡成形体の製造が可能な無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子及び当該予備発泡粒子から得られる型内発泡成形体並びにそ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】

【0006】

本発明者は上記の点に鑑み鋭意研究した結果、無架橋ポリプロピレン系樹脂中に、フル
オロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩を含んでなる両親媒性ブロック共重合体からなる
イオン導電性高分子型帯電防止剤を含有せしめておくことにより、発泡性、融着性を損な
うことなく、帯電防止性能に優れた予備発泡粒子が得られ、またこの予備発泡粒子から得
られる成形体は上記課題を満足し得る優れた帯電防止性を発現することを見出し、本発明
を完成するに至った。

【0007】

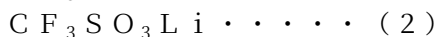
即ち本発明の第一は、フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩を含んでなる両親
媒性ブロック共重合体からなるイオン導電性高分子型帯電防止剤を1～30重量%含有す
る無架橋ポリプロピレン系樹脂組成物からなる無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子
に関する。

【0008】

好ましい態様としては、

(1) 両親媒性ブロック共重合体の疎水部がオレフィン系重合体であり、親水部がエーテ
ル系重合体である、前記記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子；

(2) フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩が、下記式(1)または(2)で表
される、前記記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子；



(3) イオン導電性高分子型帯電防止剤が、フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属
塩を、両親媒性ブロック共重合体100重量部に対して、0.01～50重量部含んでな
るイオン導電性高分子型帯電防止剤である、前記記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備
発泡粒子；

(4) 示差走査熱量測定(DSC)によって得られる下記式(3)で表されるDSC比が、
10%～70%である前記記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子に関する。

$$\text{DSC比}(\%) = 100 \times (\beta / (\alpha + \beta)) \cdots (3)$$

但し、 α (J/g) は、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の基材樹脂が本来有
していた結晶に基づく融解ピークの融解熱量、 β (J/g) は、前記 α のピークより高温
側に現れる融解ピークの融解熱量を表す。

【0009】

本発明の第2は、前記記載の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を、閉塞しうる
が密閉しえない金型に充填し、水蒸気で加熱して成形することからなる無架橋ポリプロピ
レン系樹脂型内発泡成形体の製造方法に関し、本発明の第3は、前記記載の製造方法によ
って得られる無架橋ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、発泡性、型内発泡成形体にする際の融着性に優れたポリプロピレン系
樹脂予備発泡粒子を得ることが出来る。

【0011】

また、本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子より得られる無架橋ポリプロ
ピレン系樹脂型内発泡成形体は、周囲の環境に依存することなく優れた帯電防止性能を示

10

20

30

40

50

し、また、汚染性が極めて少ない。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子のDSCチャートの模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子は、フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩を含んでなる両親媒性ブロック共重合体からなるイオン導電性高分子型帯電防止剤を1～30重量%含有する無架橋ポリプロピレン系樹脂組成物からなる。

10

【0014】

前記両親媒性ブロック共重合体とは、親水性重合体セグメント（親水部）と疎水性重合体セグメント（疎水部）とが交互に結合した構造を有し、疎水部はオレフィン系重合体、親水部はエーテル系重合体であることが好ましい。

【0015】

前記両親媒性ブロック共重合体において、前記オレフィン系重合体を構成するオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンタン、1-ヘキセンなどの C_2-C_6 のオレフィンが例示できる。これらのオレフィンのうち、エチレン及びプロピレンから選択された少なくとも一種が好ましく、特にプロピレンを含むのが好ましい。オレフィン系重合体を構成するオレフィンのうち、プロピレンの割合が好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上であることが好ましい。オレフィン系重合体の数平均分子量は、通常、500～50000、好ましくは1000～40000、さらに好ましくは2000～20000程度である。

20

【0016】

前記両親媒性ブロック共重合体において、前記エーテル系重合体を構成する単量体としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの C_2-C_4 アルキレンオキシドが好ましく、特にエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの C_2-C_3 アルキレンオキシドが好ましい。これらの単量体を用いた好ましいエーテル系重合体としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドなどの炭素数2～3のアルキレンオキシドからなるポリアルキレンオキシドが挙げられる。エーテル系重合体の重合度は1～300であることが好ましく、更に好ましくは10～150、より好ましくは10～100である。

30

【0017】

前記オレフィン系重合体と前記エーテル系重合体は、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、イミド結合などの化学結合を介して、両親媒性ブロック共重合体となる。これらの結合は、例えば、ポリオレフィンを変性剤で変性した後、親水部を導入することにより形成できる。例えば、ポリオレフィンを変性剤で変性して活性水素原子を導入した後、アルキレンオキシドなどの親水性単量体を付加重合することによって導入される。

【0018】

このような変性剤としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸或いはその無水物、カプロラクタムなどラクタム或いはアミノカルボン酸、酸素或いはオゾン、2-アミノエタノールなどのヒドロキシルアミン、エチレンジアミンなどジアミン、あるいはこれらの混合物等が例示できる。

40

【0019】

本発明の両親媒性ブロック共重合体の数平均分子量は、1000～100000であることが好ましく、さらに好ましくは2000～80000、より好ましくは3000～40000である。

【0020】

本発明のイオン導電性高分子型帯電防止剤は、フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ

50

金属塩を含有する。本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂組成物中で、当該アルカリ金属塩から解離した金属イオンが、両親媒性ブロック共重合体の親水部に作用してイオン導電性を発現することにより、優れた帯電防止性能を示すものと推定される。

【0021】

フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムなどのトリフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属塩、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドナトリウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドカリウムなどのビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドのアルカリ金属塩、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウム、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドナトリウムなどのトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドのアルカリ金属塩などが挙げられる。これらのアルカリ金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

10

【0022】

これらのフルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩類の中でも、リチウム塩であることが好ましく、更に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドリチウムなどのフッ素原子及びスルホニル基又はスルホン酸基を有するリチウム金属塩が好ましい。特に、下記式（1）または（2）で表されるリチウム塩、即ち、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムである

20



【0023】

フルオロアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩は、両親媒性ブロック共重合体100重量部に対して、0.01～50重量部含んでなることが好ましく、更に好ましくは0.05～20重量部、よりに好ましくは0.10～10重量部である。

【0024】

このような、イオン導電性高分子型帯電防止剤としては、三光化学工業（株）製の「サンコノールTBX-310」、「サンコノールTBX-65」、「サンコノールTBX-35」が挙げられる。

30

【0025】

本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂組成物を構成するポリプロピレン系樹脂としては、単量体として、プロピレンを80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上含むものであれば、その組成、合成法に特に制限はなく、例えば、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン三元共重合体など、さらにはこれらの変性物が挙げられる。なお、これらのポリプロピレン系樹脂は通常公知の方法、すなわちMgCl₂型担持型触媒を用いるBASF法、AMDCD法、UCC法、ハイポール法等の気相重合法の他、高活性なメタロセン触媒を用いた方法や、従来型のTiCl₃触媒を利用した方法等で製造できる。

40

【0026】

本発明において、無架橋とは、次のとおり定義される。即ち、キシレン100g当たり1gの試料を沸騰キシレン中に8時間浸漬後、網目間隙が74μmの金網で速やかに濾過し、該金網上に残った沸騰キシレン不溶分の重量を測定する。この不溶分のもとの試料に対する割合が10重量%以下の場合を本発明においては無架橋という。

【0027】

また、ポリプロピレン系樹脂以外の他の合成樹脂を、本発明の効果を損なわない範囲で添加しても良い。ポリプロピレン系樹脂以外の他の合成樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低

50

密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、或いは、ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体等のスチレン系樹脂等が例示される。

【0028】

本発明におけるポリプロピレン系樹脂組成物の融点に特に制限はないが、130℃以上170℃以下が好ましく、135℃以上160℃以下がより好ましく、140℃以上150℃以下がさらに好ましい。

【0029】

本発明におけるポリプロピレン系樹脂組成物のメルトインデックスは、予備発泡粒子を製造しうる範囲であれば、特に制限はなく、好ましくは0.2g/10min以上50g/10min以下、更に好ましくは1g/10min以上30g/10min以下、より好ましくは3g/10min以上12g/10min以下である。メルトインデックスが前記範囲である場合、寸法安定性と表面性が良好な予備発泡粒子となる。メルトインデックスが0.2g/10min未満である場合、熔融粘度が高すぎて高発泡の予備発泡粒子が得られにくい傾向にあり、50g/10minより大きい場合、発泡時の樹脂の伸びに対する熔融粘度が低すぎて、破泡しやすい傾向にある。該メルトインデックスは、例えば、有機過酸化物の使用などにより調整する事ができる。

10

【0030】

本発明では、さらに必要に応じて、タルク等のセル造核剤をはじめ酸化防止剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹸などの安定剤または架橋剤、連鎖移動剤、滑剤、可塑剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加してポリプロピレン系樹脂組成物としてもよい。

20

【0031】

イオン導電性高分子型帯電防止剤のポリプロピレン系樹脂組成物への添加方法としては、特に制限はなく、一般には熔融混練が利用される。例えば押出機を用いてイオン導電性高分子型帯電防止剤とポリプロピレン系樹脂のドライブレンド物を熔融混練する。また別途両者を熔融混練して製造したイオン導電性高分子型帯電防止剤を高濃度で含有するポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とするマスターバッチペレットと、前記イオン導電性高分子型帯電防止剤を含有していないポリプロピレン系樹脂とを混合し、次いで熔融混練しても

30

【0032】

本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の一粒の重量は、通常0.1mg～2.0mgであり、好ましくは0.7mg～1.3mgである。

【0033】

無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子を発泡させ、予備発泡粒子とする方法としては、例えば、無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子を揮発性発泡剤と共に耐圧容器内で水中に分散させ、分散物を無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子の融点-20℃から融点+20℃の範囲の温度に加熱して無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子内に発泡剤を含浸させ、発泡剤の示す蒸気圧以上の加圧下で容器内の温度、圧力を一定に保持しながら、無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子と水との分散物を容器内よりも低圧の雰囲気下に放出する方法が挙げられる。

40

【0034】

前記分散物の調製に際しては、分散剤として、例えば第三リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、塩基性炭酸亜鉛、酸化鉄やアムスナイト、カオリン、マイカ、クレイ等の天然又は合成粘土鉱物等の無機系分散剤と、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、n-パラフィンスルホン酸ソーダ、α-オレフィンスルホン酸ソーダ、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄等の分散助剤を用いることが好ましい。

【0035】

50

これらの中でも第三リン酸カルシウム又はリン酸マグネシウムと、 n -パラフィンスルホン酸ソーダの併用が更に好ましい。分散剤や分散助剤の使用量は、その種類や、用いる樹脂の種類と使用量によって異なるが、通常、水100重量部に対して分散剤0.2～3重量部を配合することが好ましく、分散助剤0.001～0.1重量部を配合することが好ましい。また、無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子の水中での分散性を良好なものとするために、通常、水100重量部に対して無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子を20～100重量部使用するのが好ましい。

【0036】

前記発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルクロライド、メチレンクロライド、エチルクロライド、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1,2-ジフロロエタン、1,2,2,2-テトラフロロエタン等のハロゲン化炭化水素などの沸点が、 $-50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の有機系物理発泡剤や窒素、酸素、空気、二酸化炭素等の無機ガス及び水が例示できる。これらは単独または2種以上組み合わせて使用される。これらの発泡剤の使用量に限定はなく、発泡剤の種類、前記耐圧容器内の樹脂量と容器内空間容積との比率を考慮して設定すれば良く、その使用量は無架橋ポリプロピレン系樹脂粒子100重量部に対して好ましくは5～50重量部である。

水を発泡剤として使用するばあいには、ポリプロピレン系樹脂組成物に親水性ポリマー、トリアジン骨格を有する化合物のうち1種以上の化合物を発泡助剤として添加することが好ましい。発泡助剤として添加する親水性ポリマーとしては、エチレン-アクリル酸-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体を金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂などのカルボキシル基含有ポリマー等があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。特にエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体をナトリウムイオン、カリウムイオン及びリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンで架橋させたエチレン系アイオノマー樹脂が良好な含水率を与え、良好な発泡性を与えることから好ましい。さらにはエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体をカリウムイオンで架橋させたエチレン系アイオノマー樹脂がより大きな平均セル径を与えることから、より好ましい。

尚、上記において、"- (メタ)アクリル酸 -"とは、"- アクリル酸 -"及び／又は"- メタクリル酸 -"を意味するものである。

【0037】

前記親水性ポリマーの使用量は、親水性ポリマーの種類にもより、特に限定されないが、通常ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部中、0.01重量部以上20重量部以下が好ましく、0.5重量部以上5重量部以下がより好ましい。0.01重量部未満では、高発泡倍率の予備発泡粒子が得られにくくなる場合があり、また、20重量部を超えては耐熱性、機械強度の低下が大きくなる場合がある。

【0038】

また、発泡助剤であるトリアジン骨格を有する化合物としては、単位トリアジン骨格あたりの分子量が300以下のものが好ましい。ここで、単位トリアジン骨格あたりの分子量とは、1分子中に含まれるトリアジン骨格数で分子量を除した値である。単位トリアジン骨格あたりの分子量が300を超えると発泡倍率ばらつき、セル径ばらつきが目立つ場合がある。単位トリアジン骨格あたりの分子量が300以下の化合物としては、例えば、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(同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(同1,3,5-トリアジン-2,4-ヒドロキシ-6-アミン)、シアヌル酸(同1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオール)、トリス(メチル)シアヌレート、トリス(エチル)シアヌレート、トリス(ブチル)シアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌレート、メラミン・イソシアヌル酸縮合物などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。これらの内、高発泡倍率の予備発泡粒子を発泡倍率ばら

つき、セル径ばらつきが少なく得るためには、メラミン、イソシアヌル酸、メラミン・イソシアヌル酸縮合物を使用することが好ましい。

【0039】

前記トリアジン骨格を有する化合物の使用量は、種類にもより、特に限定されないが、通常ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部中、0.001重量部以上10重量部以下が好ましく、0.01重量部以上1重量部以下がより好ましい。0.001重量部未満では、高発泡倍率の予備発泡粒子が得られにくくなる場合があり、また、1重量部を超えては耐熱性、機械強度の低下が大きくなる場合がある。

【0040】

以上のようにして得られた無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の発泡倍率に特に制限はなく、好ましくは5倍以上40倍以下であり、さらに好ましくは8倍以上20倍以下である。

【0041】

また、一旦、発泡倍率が5倍以上35倍以下の予備発泡粒子を製造し、前記予備発泡粒子を密閉容器内に入れて窒素、空気などを含浸させる加圧処理により予備発泡粒子内の圧力を常圧よりも高くした後、該発泡粒子をスチーム等で加熱して更に発泡させる二段発泡法等の方法で発泡倍率が50倍以上の二段発泡予備発泡粒子を得ても良い。

【0042】

また、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子のセル径は50 μ m以上800 μ mであることが好ましく、より好ましくは100 μ m以上500 μ m以下であり、さらに好ましくは、150 μ m以上300 μ mである。セル径がかかる範囲内であると、型内発泡成形時において予備発泡粒子の伸びが良好で表面外観に優れた発泡成形体を得やすい。

【0043】

本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子は、示差走査熱量測定(DSC)によって得られるDSC比が、好ましくは10%~70%、更に好ましくは15%~50%、より好ましくは20%~30%である。

【0044】

ここで言うDSC比とは、示差走査熱量測定において、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子4~10mgを40℃から200℃まで10℃/分の速度で昇温した際に現われる融解ピークのうち、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の基材樹脂が本来有していた結晶に基づく融解ピークの融解熱量を α (J/g)、かかるピークより高温側に現れる融解ピークの融解熱量を β (J/g)としたときに、下記式(3)で表される高温側に現れる融解ピークの融解熱量の総融解熱量に対する割合である。

$$\text{DSC比}(\%) = 100 \times (\beta / (\alpha + \beta)) \quad \cdots (3)$$

図1に前記条件で得られるDSCチャートの模式図を示す。

【0045】

かかるDSC比は無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を製造する際の発泡時の温度および圧力に依存して変化する。よって、所望のDSC比を有する予備発泡粒子を得るには発泡温度及び発泡圧力を適宜調整すればよい。一般的には、発泡温度及び発泡圧力を上げるとDSC比は低下する傾向にあり、ポリプロピレン系樹脂の種類、発泡剤の種類にも依存するが、具体的には、発泡温度を1℃上昇させるとDSC比は概ね8~15%程度減少し、発泡圧力を0.1MPa上昇させると5~10%程度減少する。

【0046】

本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂型内発泡成形体は、前記無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を用いて、閉塞しうるが密閉しえない金型に充填し、水蒸気で加熱して成形することにより得られる。実際の金型は、上記の閉塞しうるが密閉しえない金型の周囲から水蒸気などの加熱媒体で加熱や加圧ができるように、加熱媒体が前記金型の外周を流通できる間隙を空けて、上記金型の外周を覆う壁を更に有する二重構造になっていて、かかる外周側の壁は、それより外部には加熱媒体が漏れないように密閉し得る壁になっているのが通常である。このような金型は予備発泡粒子から発泡成形体を製造する際に従来

10

20

30

40

50

よりよく使用されており、この金型は、従来から「閉塞しうるが密閉しえない金型」と表現されている。

【0047】

このような金型を用いて、本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子を型内発泡成形体にするには、例えば、A) 発泡粒子を無機ガスで加圧処理して粒子内に無機ガスを含浸させ所定の粒子内圧を付与した後、金型に充填し、蒸気等で発泡及び加熱融着させる方法（例えば、日本特公昭51-22951号：対応米国特許第3,953,558号）、B) 発泡粒子をガス圧力で圧縮して金型に充填し発泡粒子の回復力を利用して、蒸気等で発泡及び加熱融着させる方法（例えば、日本特公昭53-33996号）、さらにC) 金型にわずかな隙間がある状態で発泡粒子を充填して、次いで金型を閉じて圧縮することにより発泡粒子に回復力を付与し、蒸気等で発泡及び加熱融着させる方法が利用しうる。かかる成形蒸気圧は、好ましくは $1.5 \sim 4.5 \text{ kg f / cm}^2$ （ゲージ圧）であり、さらに好ましくは $2 \sim 4 \text{ kg f / cm}^2$ （ゲージ圧）、より好ましくは $2 \sim 3 \text{ kg f / cm}^2$ （ゲージ圧）である。成形蒸気圧が 4.5 kg f / cm^2 （ゲージ圧）を超えると蒸気コストが増すばかりでなく、加熱過多により成形体に収縮が生じる場合がある。 1.5 kg f / cm^2 （ゲージ圧）未満では、本発明の効果の限界を超え、融着性が損なわれる傾向がある。こうして水蒸気により加熱発泡させることにより、型内発泡成形体を得ることができる。

【0048】

本発明における型内発泡成形体の密度は特に制限なく、一般的には $0.015 \sim 0.150 \text{ g / cm}^3$ の範囲である。無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の発泡倍率と型内発泡成形時の2次発泡倍率を適宜調整することで所望とする密度の型内発泡成形体を得ることが出来る。

【実施例】

【0049】

次に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0050】

〈表面固有抵抗〉

表面固有抵抗は、三菱化学社製"ハイレスターMCP"テスターを用いて、 $400 \times 300 \times 50 \text{ mm}$ の成形体表面を印加電圧 $500 \text{ V} \times 1$ 分、測定温度 23°C 、湿度 $50\% \text{ RH}$ の雰囲気下でJIS K 6911に準拠して測定を行った。表面固有抵抗値が低いほど帯電防止性能が高い。

【0051】

〈汚染性〉

成形体を直接手で触って評価した。ベトツキ感があるものを×、ベトツキ感のないものを○とした。また、成形体表面上に $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$ のガラス板を被せて、 80°C オーブン中で1週間熱処理した後、室温にもどして、ガラス板に付着した汚れを判定した。汚れが無いものは○、何らかの付着物が確認できる場合は×とした。

【0052】

〈DSC比の測定〉

予備発泡粒子 $4 \sim 10 \text{ mg}$ を 40°C から 200°C まで 10°C / 分 の速度で昇温した時に、無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子の基材樹脂が本来有していた結晶に基づく融解ピークの融解熱量を $\alpha \text{ (J / g)}$ 、かかるピークより高温側に現れる融解ピークの融解熱量を $\beta \text{ (J / g)}$ としたときに、下記式(3)で表される高温側ピークの融解熱量の総融解熱量に対する割合をDSC比(%)とした。

$$\text{DSC比}(\%) = 100 \times (\beta / (\alpha + \beta)) \quad \cdots (3)$$

〈予備発泡粒子の発泡倍率測定〉

試料となる予備発泡粒子重量と、該試料をメスフラスコ中のエタノールに水没させてえられる容積から予備発泡粒子密度を算出し、基材樹脂密度を予備発泡粒子密度で除して発

10

20

30

40

50

泡倍率とした。

【0053】

〈型内発泡成形〉

縦×横×厚みがそれぞれ400×300×50mmの直方体形状の金型及び金型内の成形体の発泡圧を検知できる圧力センサーを備えた型内発泡成形機を用いて成形した。まず金型が開いた状態から、厚み方向の金型隙間が15mmになるまで金型を閉じた後、予備発泡粒子を金型系外へ流出させることなく充填した。次いで金型隙間が0mmとなるように金型を閉じることにより、予備発泡粒子を圧縮して、ゲージ圧2.5kgf/cm²の成形蒸気圧を与えた後、水冷し、金型内部の成形体の発泡圧が0.5kgf/cm²に達した時点で離型して、型内成形体を得た。

10

【0054】

〈型内発泡成形体の表面伸び〉

得られた成形体の表面伸びを以下の基準に準じて評価し、合否判定を行った。

○：隣接する予備発泡粒子同士間の隙間が少なく、凹凸も少ない表面外観が優れた成形体。

×：隣接する予備発泡粒子同士間の隙間が多い又は表面凹凸が多い表面外観不良の成形体。

【0055】

〈型内発泡成形体の収縮〉

成形後室温で12時間経過した成形体の収縮状態を目視評価して以下の基準に準じて合否判定を行った。

20

○：変形を伴う大きな収縮は認められない。

×：変形を伴う大きな収縮が認められる。

【0056】

〈融着性〉

型内成形体を割断（割って破断）して、その破断面における粒子破壊（材料破壊）の数と粒子間破壊（界面破壊）の数を目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊の割合（％）を融着性とし、該融着性80％以上を合格品、80％未満を不合格品とした。尚、「粒子破壊」とは、型内成形体を割って破断した場合に、発泡粒子の粒子内部に破断面が発生するような破壊状態を表し、「粒子間破壊」とは、発泡粒子同士間の界面で破断している状態を表す。従って、粒子間破壊が生じやすいことは、発泡粒子同士間の融着性が良くないことを意味し、粒子破壊が生じやすいことは、発泡粒子同士間の融着性が良好であることを意味する。

30

【0057】

（製造例1）

ポリエーテル／ポリオレフィンブロック共重合体（三洋化成工業製"ペレスタット300"）90重量部及びビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドリチウム10重量部からなる混合物をヘンシェルミキサーで混合した後、二軸押出機に投入し、200℃の温度で加熱しながら混練して押出し、水冷した後、ペレット化してイオン導電性高分子型帯電防止剤（A）を得た。

40

【0058】

（製造例2）

製造例1においてビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドリチウムをトリフルオロメタンスルホン酸リチウムに変えた以外は製造例1と同様の方法により、イオン導電性高分子型帯電防止剤（B）を得た。

【0059】

（実施例1）

エチレン－プロピレンランダム共重合体（樹脂密度0.90g/cm³、メルトフローインデックス4.8g/10分、結晶融点146℃）100重量部に対して、イオン導電性高分子型帯電防止剤である三光化学工業（株）製"サンコノールTBX-310"（フル

50

オロアルキルスルホン酸リチウム塩 10 重量% 含有ポリエーテルポリオレフィンブロック共重合体) を 7.5 重量部、さらにパウダー状タルク及びステアリン酸カルシウムをそれぞれ 0.05 重量部及び 0.1 重量部配合した樹脂混合物をドライブレンドし、該ブレンド物を口径 1.8 mm のダイスを備えた 50 mm 単軸押出機を用いて樹脂温度 240 °C で押し出し、引き取り後、カットして粒重量 1.2 mg のペレットを得た。

【0060】

水 4900 g、該ペレット 1550 g、第 3 リン酸カルシウム (大平化学産業社製) 20.2 g、n-パラフィンスルホン酸ソーダ 0.48 g を 10 L 容の耐圧容器に仕込み、分散させた。該分散液を攪拌しながらイソブタン 279 kg を加え、139.5 °C まで加熱した。さらにガス状のイソブタンを追加して、該耐圧容器の内圧を 1.7 MPa になるように調整した。次いで該耐圧容器内の圧力をガス状のイソブタンで維持しながら、耐圧容器下部の放出バルブの後方端に取り付けた直径 3.6 mm の円形オリフィスを通して、該分散液を大気中に放出して、発泡倍率 13.0 倍、DSC 比 30 % の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $3.2 \times 10^{11} \Omega / \text{cm}^2$ と低く、成形体表面外観および融着性共に良好であった。評価結果を表 1 に示す。

【0061】

【表 1】

	樹脂組成 ／重量部	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂粒子の調製	ポリプロピレン樹脂									
	"サンコノールTBX-310"	7.5	10.0	15.0						
	イオン導電性高分子型帯電防止剤(A)				10.0					
	イオン導電性高分子型帯電防止剤(B)					10.0				
	"MK400"						10.0			
	"IRGASTAT P18"							100		
	"ATMER190"								5.0	
	"ATMER163"									5.0
	タルク	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ステアリン酸カルシウム	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
予備発泡粒子の調製	粒重量(mg)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	混練温度(°C)	240	240	240	240	240	240	240	240	240
	樹脂粒子(g)	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550	1550
	水(kg)	4900	4900	4900	4900	4900	4900	4900	4900	4900
	第3リン酸カルシウム(g)	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
	ノルマルパラフィンスルホン酸ナトリウム(g)	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
	イソブタン(kg)	279	279	279	279	279	279	279	279	279
	発泡温度(°C)	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5
	発泡圧力(Mpa)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	DSC比(%)	30	29	29	29	29	28	29	30	30
予備発泡粒子の特性	発泡倍率(倍)	13.0	12.5	12.0	12.5	13.5	12.0	13.0	12.5	13.0
	セル径(μm)	280	300	300	300	300	200	200	150	150
	成形体の表面固有抵抗(Ω/cm ²)	3.2×10 ¹¹	4.8×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	4.5×10 ¹⁰	5.0×10 ¹⁰	1.1×10 ¹³	2.5×10 ¹²	2.0×10 ¹²	1.8×10 ¹²
	ベツキ感	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ガラス板の汚れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面伸び	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	収縮	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	融着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	帯電防止性能									
	汚染性									
成形体品質	表面伸び	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	収縮	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	融着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0062】

(実施例2)

実施例1において"サンコノールTBX-310"の添加量を10.0重量部に変えた以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率12.5倍、DSC比29%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の抵抗値は4.8×10

10

20

30

40

50

$10^1 \Omega / \text{cm}^2$ と低く、成形体表面外観および融着性共に良好であった。評価結果を表1に示す。

【0063】

(実施例3)

実施例1において"サンコノールTBX-310"の添加量を15.0重量部に変えた以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率12.0倍、DSC比29%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $1.2 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ と低く、成形体表面外観および融着性共に良好であった。評価結果を表1に示す。

【0064】

(実施例4)

実施例2において"サンコノールTBX-310"をイオン導電性高分子型帯電防止剤(A)に変えた以外は、実施例1と同様の方法により、発泡倍率12.5倍、DSC比29%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $4.5 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ と低く、成形体表面外観および融着性共に良好であった。評価結果を表1に示す。

【0065】

(実施例5)

実施例2において"サンコノールTBX-310"をイオン導電性高分子型帯電防止剤(B)に変えた以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率13.5倍、DSC比29%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $5.0 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ と低く、成形体表面外観および融着性共に良好であった。評価結果を表1に示す。

【0066】

(比較例1)

実施例1において高分子型帯電防止剤として三井・デュポンポリケミカル社製"MK400" (低密度ポリエチレンとメタクリル酸との共重合体) を10.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率12.0倍、DSC比28%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $1.1 \times 10^{13} \Omega / \text{cm}^2$ と高く、また収縮及び融着不良が発生して、表面外観に劣る成形体であった。評価結果を表1に示す。

【0067】

(比較例2)

実施例1において高分子型帯電防止剤として、チバススペシャルティケミカルズ社製"IRGASTAT P18" (ポリエーテルエステルアミド) を10.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率13.0倍、DSC比29%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $2.5 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ と高く、また収縮及び融着不良が発生して、表面外観に劣る成形体であった。

【0068】

(比較例3)

実施例1において帯電防止剤としてチバススペシャルティケミカルズ社製"ATMER 190" (ステアリン酸モノグリセライド) を5.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率12.5倍、DSC比30%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $2.0 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ と高く、更に収縮および融着不良が発生して表面外観に劣る成形体であり、また成形体表面にベトツキ感があり汚染性を有した。

【0069】

(比較例4)

実施例1において帯電防止剤としてチバススペシャルティケミカルズ社製"ATMER 1

10

20

30

40

50

63"（アルキルジエタノールアミン）を5.0重量部添加した以外は実施例1と同様の方法により、発泡倍率13.0倍、DSC比30%の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を型内発泡成形に供して得られた成形体の表面固有抵抗は $1.8 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ と高く、更に収縮および融着不良が発生して表面外観に劣る成形体であり、また成形体表面にベトツキ感があり汚染性を有した。

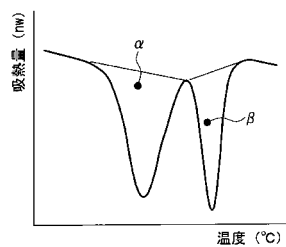
【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明は、帯電防止性能に優れた無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子及び該無架橋ポリプロピレン系樹脂予備発泡粒子からなる帯電防止性能に優れ、汚染性が極めて少ない型内発泡成形体を提供できる。従って、得られた発泡成形体は、緩衝包装資材や通い箱などに有用である。

10

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-298769 (JP, A)
特開2001-328132 (JP, A)
特開2004-269854 (JP, A)
特開2006-137790 (JP, A)
特開平07-304895 (JP, A)
特開2001-206995 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J9/00-9/42
C08K3/00-3/40
C08L1/00-101/14