

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4778141号  
(P4778141)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C08J</b> 9/12 (2006.01)	C08J 9/12 C E S
<b>B29C</b> 49/04 (2006.01)	B29C 49/04
<b>B65D</b> 1/00 (2006.01)	B65D 1/00 A
<b>B29K</b> 105/04 (2006.01)	B29K 105/04
<b>B29L</b> 22/00 (2006.01)	B29L 22/00

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2000-525475 (P2000-525475)	(73) 特許権者	500033771
(86) (22) 出願日	平成10年12月18日(1998.12.18)		トレクセル・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2001-527106 (P2001-527106A)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州018
(43) 公表日	平成13年12月25日(2001.12.25)		01, ウォバーン, シックス・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/027118		45
(87) 国際公開番号	W01999/032544	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成11年7月1日(1999.7.1)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成17年12月16日(2005.12.16)	(74) 代理人	100071124
(31) 優先権主張番号	60/068,173		弁理士 今井 庄亮
(32) 優先日	平成9年12月19日(1997.12.19)	(74) 代理人	100076691
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 増井 忠式
(31) 優先権主張番号	60/107,754	(74) 代理人	100075236
(32) 優先日	平成10年11月10日(1998.11.10)		弁理士 栗田 忠彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微孔性フォームの押出し／吹込み成形プロセス及びそれによって製造される製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

100ミクロン未満の平均気泡の大きさを有する吹込成形発泡微孔質重合体製品を含む製品において、前記製品は、物理的発泡剤を用いて製造され、残留化学発泡剤又は化学発泡剤の反応副生成物を含有しない前記製品。

【請求項 2】

該製品が該発泡製品を支持するために位置した非発泡構造的 support 材料を含有しない、請求項 1 に記載の製品。

【請求項 3】

発泡製品に隣接する補助非発泡非構造的 support 層を含有する、請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の製品。

【請求項 4】

50ミクロン未満の平均気泡の大きさを有する、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製品。

【請求項 5】

該気泡が主として独立気泡である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製品。

【請求項 6】

50%未満で、且つ10%より大きい空隙率を有する、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の製品。

。

【請求項 7】

物理的発泡剤を重合体材料の流体流れ中に導入して混合物を形成し、重合体材料及び物

10

20

理的発泡剤の流体流れから重合体微孔質発泡パリソンを押出し、該パリソンを吹込成形して、100ミクロン未満の平均気泡の大きさを有する、吹込成形発泡微孔質重合体製品を形成することを含む方法。

【請求項 8】

重合体材料と超臨界発泡剤の単相溶液から該パリソンを押出すことを含む請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

該発泡剤が二酸化炭素を含む請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

該発泡剤が窒素を含む請求項 7 に記載の方法。

10

【請求項 11】

第 1 の部分と該第 1 の部分とパリソン縦方向即ちマシン方向に間隔を置いて配置された第 2 の部分を有する押出重合体微孔質発泡パリソンを提供し、該第 1 の部分と第 2 の部分の厚さの差異が少なくとも 1 . 1 倍である、請求項 7 ~ 10 いずれか記載の方法。

【請求項 12】

該第 1 の部分と第 2 の部分の厚さの差異が少なくとも 1 . 3 倍である、請求項 7 ~ 11 いずれか記載の方法。

【請求項 13】

該押出重合体微孔質発泡パリソンが 0 . 2 g / 10 分以下のメルトフローを有する請求項 7 ~ 12 いずれか記載の方法。

20

【請求項 14】

該微孔質重合体製品の気泡が、圧力降下によって核形成し、重合体材料及び超臨界発泡剤の単相溶液を押出す請求項 8 記載の方法。

【請求項 15】

該微孔質重合体製品が独立気泡構造を有する請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連技術

この出願は、1997 年 12 月 19 日に提出された同時継続の米国特許出願第 60 / 068 , 173 号及び 1998 年、11 月 10 日に提出された米国特許出願第 60 / 107 , 754 号両出願は、の一部継続出願であり、その両方の米国特許出願は、“微孔性押出し / 吹込み成形方法及びそれによって製造される製品”という発明の名称を有し、Jere R. Anderson et al. によってなされ、そしてその両出願は、それらの番号を引用することにより本明細書に加えられる。

30

発明の背景

重合体のフォームは、ポリマーマトリックス中にセルとも呼ばれる複数の気孔を含む。固体プラスチックを気孔で置き換えることにより、重合体フォームは、与えられた容積に対して固体プラスチックよりもより少ない原料を用いる。従って、固体プラスチックの代わりに多くの適用において重合体フォームを用いることにより、材料コストが減少する。

【0002】

40

微孔性フォームは、通常の重合体フォームよりもより小さなセル寸法およびより高いセル密度を有する。典型的には、微孔性フォームは、100 ミクロン未満の平均セル寸法及び  $10^6$  個のセル / 固体プラスチックの  $\text{cm}^3$  を超えるセル密度を有するものとして定義される。微孔性フォームを形成するための典型的な連続プロセス（例えば、押出し）において、発泡剤及びポリマーの単一相溶液に対する圧力は、急激に低下してセルを核状にする。核形成率は、微孔性構造を形成するために十分に高いものでなければならない。

【0003】

幾つかの特許は、微孔性材料及び微孔性プロセスの特徴を記載する。米国特許第 4 , 473 , 665 号 (Martini-Vvedensky, et al., ; 1984 年, 9 月 25 日) は、直径約 100 ミクロン未満のセルを有する発泡ポリマーの製造方法を記載する。Martini-Vvedensk

50

y, et al.の技術において、材料の前駆体が、発泡剤で飽和され、材料は高压下に置かれ、次いで圧力は急激に降下して発泡剤を核状にし、そしてセルの形成を可能にする。次いで、材料は急速に凍結して所望のマイクロセル分布を保持する。

【0004】

米国特許第5,158,986号(Cha, et al.; 1992年10月27日)は、発泡剤として超臨界流体を用いた微孔性重合体材料の形成を記載する。Cha, et al.のバッチプロセスにおいて、プラスチック製品は、ある時間超臨界流体中に圧力状態で沈められ、次いで速やかに周囲条件に戻し、溶解度の変化及び核形成を作る。連続プロセスにおいて、重合体シートを押出し、次いで高压で超臨界流体の容器中でローラーを通して操作することが出来、次いで速やかに周囲条件に戻す。もう1つの連続プロセスにおいて、超臨界流体で飽和された熔融重合体の流れを確立する。重合体の流れを、急速に加熱し、次いで得られた熱力学的不安定性(溶解度の変化)が、核形成の部位を作り、同時に系はセルの著しい成長を阻止しつつ加圧下で維持される。次いで、材料を、圧力が減少しそしてセルが成長できる金型キャビティ中に射出する。

10

【0005】

国際出願の国際公開(WO)98/08677(Burnharm et al.)は、微孔性材料及び微孔性製品の製造方法及びシステムを提供する。Burnharm et al.の1つの方法において、発泡重合体材料の前駆体及び発泡剤の流体の、単一相溶液が、流れを分離した部分に分割しそして分離した部分の各々を別々に核状にすることにより連続的に核状にする。分割された流れは、有核の流体の重合体材料の単一の流れに再結合することが出来る。再結合された流れは、例えばフォーミングダイにより、所望形状に造形できる。Burnharm et al.は、更に好都合に薄い微孔性製品を作るためのダイを記載し、そしてそれは多重細道核形成区分を含む。他の方法は、同様に非常に薄い微孔性製品の二次加工を記載する。特に、微孔性材料をワイヤに連続的に押出し、ワイヤに保持される非常に薄い本質的に独立気泡微孔性絶縁性被覆を生成するための方法が、提供される。幾つかの方法において、圧力降下率は、重要な特徴でありそしてこれ及び他のパラメーターを制御する技術が記載される。

20

【0006】

重合体押出し吹込み成形は、既知のプロセスであり、そしてこのプロセスにおいて熔融重合体材料が、パリソン(本質的に円筒状の重合体スリーブ)として押出ダイから押出される。パリソンは、金型内に置かれ、典型的には柔らかくかつ成形可能なほどに十分に未だ温かい間、それは、円筒の内側の著しいガス圧に委ねられそして金型に対して膨張する。飲料ボトル、モーター油ボトル、医療用包装、化粧品包装などのような多くの普通の製品は、この技術を用いて製造される。

30

【0007】

多くの場合、パリソンは、その長さに沿って異なる厚さを有するように押出される。

【0008】

より薄い部分は、成形される製品において本質的に一定の厚さを維持しながら、製品が、相当に大きな程度に強化されること、又は他の領域におけるよりもより大きな程度にある領域で膨張を得るために(例えば、プラスチック洗剤ボトルの吹込み成形の形成において)必要とする位置に対応することが出来る。

40

【0009】

米国特許第4,444,702号(Thomas, et al.)は、熱可塑性材料から成る管状押出パリソンを製造するためのシステムを記載しており、その押出パリソンの壁厚は、押出中に変化する。

【0010】

米国特許第3,939,236号(Hahn)は、気泡重合体管状パリソンに押出し、次いでパリソンを吹込み成形することを含む技術を記載する。

【0011】

米国特許第3,225,127号(Scott)は、発泡剤を含有する熔融プラスチックを環

50

状オリフィスを通して押出して発泡パリソンを形成し、次いでそのパリソンを吹込み金型キャビティ内に置きそしてパリソンを金型内で膨張させる方法を記載する。

【0012】

米国特許第4,874,649号(Daubenbuechel, et al.)は、以下のように述べている；即ち、既に発泡したプレフォームが膨張する発泡製品の押出し吹込み成形には、大きな困難がある。Daubenbuechel, et al.は、以下のように述べている；即ち、未だ熱可塑性状態にあるプレフォームの発泡材料は、プレフォームの長さ及び円周に亘って異なる強度及び発泡性値を示す領域を有し、その結果弱点がプレフォーム内に内圧の作用下で形成され、そして多くの環境下でこれらの弱点は、それから製造されるプレフォーム又は成形品の壁を引き裂いて開き、屑を生じさせる。Daubenbuechel, et al.は、少なくとも1つの層が非発泡性である、多相熱可塑性プレフォームを同時押出しすることによりこの問題を意図的に解決する。非発泡性層を意図的に用いることにより、材料が発泡した後に、弱点の形成又は製品の壁の貫通孔の形成の危険性が生じることなく、プレフォームは膨張可能となる。非発泡性材料の層を、製品の外側に配置するとき、製品は平滑な外面をもって製造される。Daubenbuechel, et al.は、更に以下のように述べている；即ち、発泡材料中の気泡又は孔が圧縮されることを避けるために、1パール又は約0.5パール未満のオーダー（彼らは、これを通常の押出し吹込みプロセスの場合におけるよりも著しく低いとして特徴づけている）の圧力でプレフォームを吹込み成形膨張させる。

10

【0013】

通常の発泡プロセスは、幾つかの場合、核剤（それらの幾つかは、無機固体粒子である）を、加工中に溶融ポリマー中に導入する。そのような薬剤は、多様の組成物、例えばタルクと炭酸カルシウムから成ることができる。特に、核剤は、セル核形成のためのエネルギーを低下するために典型的には重合体メルトの1重量%未満のレベルでポリマーメルト中に導入される。ポリマー混合物中での核剤の分散は、しばしば均一セル構造の形成において重要である。幾つかの場合に、異常に大きなセルを有する非均一セル構造をもたらすことのできる粒子の凝集のために、より高いレベルは用いられない。次の米国特許は、発泡プロセスにおける核剤の使用を記載する。

20

【0014】

米国特許第3,491,032号(Skochdopole et al.; 1970年1月20日)は、気泡ポリマー材料の製造方法を記載する。Skochdopoleのプロセスにおいて、最終的に分割された固体物質、例えば珪酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどが、それを膨張させる前にポリマー又はゲルと好都合に混合できる。そのように細かく分割された物質は、セルの大きさを制御するのに役立ち、そしてポリマーの約0.01重量%～約2.0重量%の量で用いられる。

30

【0015】

米国特許第5,116,881号(Park et al.; 1992年5月26日)は、ポリプロピレンフォームシート及びその製造方法を記載する。Parkの方法において、核剤が、気泡開始のための部位を形成するために用いられる。以下の内容が好ましい；即ち、核剤が0.3～5.0ミクロンの粒度を有しそしてその濃度が、ポリマー100重量部当たり1部未満である。ポリマー100重量部当たり5部を超える核剤の濃度は、凝集又は核形成物質の不十分な分散をもたらし、その結果セル寸法の直径は、より大きくなる。

40

【0016】

重合体フォーム中の充填剤は、典型的には少なくとも20重量%の重合体材料の量で、そして多くの場合30重量%を超える量で添加される。上記の国際出願の国際公開(WO)98/08667において、Burnharmは、少なくとも10重量%の重合体材料の量の充填剤レベルを含む微孔性物質の例を記載し、少なくとも約25重量%の重合体材料の量の充填剤レベルを含む微孔性物質の他の例を記載し、少なくとも約35重量%の重合体材料の量の充填剤レベルを含む微孔性物質の他の例を記載し、そして少なくとも約50重量%の重合体材料の量の充填剤レベルを含む微孔性物質の他の例を記載する。

【0017】

50

高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）は、伝統的にフォームとして加工するためには困難な材料であった。このことは、一部は、ＨＤＰＥの低メルト強度に起因する。化学発泡剤を用いるプロセスが、高密度ポリエチレンからフォームを製造するために開発された。加えて、ＨＤＰＥフォームは、バッチプロセス（例えば、米国特許第５，１５８，９８６号を参照）により製造された。しかしながら、出願人は、化学発泡剤を使用することなく又は低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）又は線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）のように２０％を超える添加剤を添加することなく、生産されたＨＤＰＥからの押出されもしくは発泡成形されるフォームに気づいていない。

【００１８】

加えて、一般に、微孔性材料の押出しは、技術的に複雑である；何故ならば、圧力降下率、温度、発泡剤含量、及びダイ形状並びに設計のバランスが、押出しされる微孔性製品の性質及び外観に影響するからである。

【００１９】

発泡重合体材料の押出し吹込み成形のための加工は、知られているけれども、良好な物理的性質を有する押出し吹込み成形された製品を製造するための簡略化されたプロセスに対する必要性が、存在する。加えて、核剤は、フォームの製造において低重量％で用いられそして充填剤は通常のフォーム及び微孔性フォームの製造において高重量％で用いられたけれども、フォームプロセスは、典型的には中レベル量の核剤を用いなかった。従って、本発明の目的は、良好な物理的性質を有する押出し吹込み成形フォーム製品及びこれらの製品を製造する技術を提供することにある。もう１つの目的は、比較的薄い壁をもつ押出し吹き込み成形されたフォーム製品並びにフォームの均一性及び密度を制御することを含むこれらの製品を製造するための技術を提供することにある。本発明のもう１つの目的は、有利な結果を最大にするレベルで重合体フォーム中に核剤を提供することにある。本発明の更にもう１つの目的は、非バッチプロセスでの高品質ＨＤＰＥフォームを提供することにある。

発明の要約

本発明は、重合体フォーム、吹込み成形製品、核剤を含むフォーム、及び非バッチＨＤＰＥフォームに関連した一連の製品、システム、装置及び方法を提供する。製品、システム、装置、及び方法の多くは、互いに共同して使用できる。

【００２０】

１つの面において、本発明は、製品を提供する。１つの実施態様において、吹込み成形された、フォームの、微孔性の重合体製品を含んで成る製品が提供される。

【００２１】

もう１つの実施態様において、本発明は、吹込み成形に適した押出し、微孔性パリソンを提供する。

【００２２】

もう１つの面において、本発明は、システムを提供する。１つのシステムは、重合体の微孔性材料の前駆体を受け取るために設計され、重合体の材料及び発泡剤の単一相の非有核溶液を提供するために構成されかつ配置された入口を有する押出機を持つ押出し装置を含む。吹込み成形フォーミングダイは、押出機と流体的に接続しておりそして微孔性材料のパリソンを放出するように設計された出口を有する。装置は、押出機の入口を吹込み成形形成フォーミングダイ出口に接続する密閉型の通路を含む。その通路は、発泡剤及び流体重合体材料の単一相の、非有核溶液中で、微孔性核形成を生じさせるために十分な割合で圧力降下を生じさせるように選択された長さと断面寸法を有する成核通路を含む。吹込み成形用金型が更に含まれ、そしてダイ出口から微孔性材料のパリソンを受け取るために位置出しできる。

【００２３】

もう１つの実施態様において、システムが提供され、そのシステムは重合体フォーム前駆体材料を与えるために構成されかつ配置される押出機、及びその押出機と関連するアキュムレータを含む。アキュムレータは、押出機から重合体フォーム前駆体材料を受け取るこ

10

20

30

40

50

とが出来そして重合体フォーム前駆体材料からの装入を蓄積することが出来る。吹込み成形装置が、さらにこのシステムにおいて提供され、そしてフォーミングダイを通して、アキュムレータの製品を受け取るために位置出しできる。吹込み成形装置は、吹込み成形フォーム重合体製品を形成するための材料を吹込み成形するために構成されかつ配置される。

#### 【 0 0 2 4 】

もう1つの実施態様において、前記の幾つかの特徴の組み合わせを含むシステムが提供される。そのシステムは、重合体材料及び発泡剤の単一相非有核溶液を与えるために構成されかつ配置された重合体微孔性材料の前駆体を受け取るための入口を有する押出機を含む。アキュムレータが、提供されそして押出機から重合体フォーム前駆体材料を受け取るためにそして重合体フォーム前駆体材料の装入を蓄積するために位置出しできる。吹込み成形フォーミングダイは、アキュムレータに流体的に接続しておりそして微孔性材料のパリソンを受け取るように設計された出口を有する。吹込み成形用金型は、ダイ出口から微孔性材料のパリソンを受け取るために位置出しできそして吹込み成形のフォーム微孔性重合体製品を形成するために構成されかつ配置される。装置は、押出機の入口をダイ出口と接続する閉鎖型の通路を含み、その通路は上記の成核細道を含む。

10

#### 【 0 0 2 5 】

もう1つの面において、本発明は、フォーミングダイ装置を提供する。そのダイは、重合体材料及び周囲条件下で気体である発泡剤の単一相の、均一溶液を受け取るために、上流端で構成されかつ配置された入口、及び発泡重合体材料を放出するために、その下流端でダイギャップを定める出口を含む。流体細道は、入口を出口と接続しそして成核通路を含む。ダイは、一定の成核細道隙間を維持しながら、押出し中にダイギャップの幅を変化させるように構成されかつ配置される。

20

#### 【 0 0 2 6 】

もう1つの面において、本発明は、一連の方法を提供する。1つの実施態様において、押出物の厚さを変化させながら押出機のダイから重合体フォーム押出物を押し出す方法が提供される。

#### 【 0 0 2 7 】

もう1つの実施態様において、押出物重合体微孔性フォームパリソンを準備し次いでそのパリソンを吹込み成形条件に委ねることを含む方法が提供される。

30

#### 【 0 0 2 8 】

もう1つの実施態様において、ダイを出る押出物の温度を変えながら、押出機のダイから重合体フォーム押出物を機械方法に押し出すことを含む方法が提供される。これにより、第1の部分及び機械方向にその第1の部分から相隔たる第2の部分の有する押出物が形成され、その第1の部分と第2の部分は材料密度が少なくとも1.1倍異なる。

#### 【 0 0 2 9 】

もう1つの実施態様において、パリソン中の比較的一定の密度を維持しながら、フォーム重合体パリソンを、比較的厳しい吹込み成形条件に委ねることを含む方法が提供される。パリソンは、少なくとも約15 p s i の吹込み成形条件に委ねることが出来、これによりパリソンの少なくとも1部が円周方向に少なくとも約50%膨張する。これは、パリソンの密度を比較的一定しつつ行われ、特に密度は約20%以下に増加する。

40

#### 【 0 0 3 0 】

本発明のもう1つの面は、中レベルの量の核剤を含有する、フォーム及び微孔性フォームの製造方法を含む。微孔性フォームは、典型的なポリマー加工技術、例えば押出し、射出成形及び吹込み成形により加工できる。フォームは、優れた機械的性質を示しそして広範囲の密度に亘って多くの異なるフォーム製品に形成できる。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明のこの面において、微孔性製品を形成する方法が提供される。その方法は、重合体材料をポリマー加工装置の下流方向に運ぶことを含む。重合体材料は、半結晶質ポリマー、及びポリマー材料の重量の約2.5～約7重量%の量の核剤を含む。その方法は、更に

50

重合体材料から微孔性製品を形成することを含む。

【0032】

この面に関する幾つかの実施態様において、プロセスは、更に発泡剤及び重合体材料の溶液を形成するために、発泡剤を、ポリマー加工装置内の重合体材料に、重合体材料の重量の1.5重量%未満の量で導入する工程を含む。幾つかの実施態様において、プロセスは更に、発泡剤及び重合体材料の溶液中で1.0 GPa/s未満の圧力低下率を誘起する工程を含む。

【0033】

もう1つの面において、本発明は、約60ミクロン未満の平均セル寸法を有する複数のセルを含む重合体材料のマトリックスを含む微孔性重合体製品を提供する。重合体材料は、半結晶質ポリマー及び、重合体材料の重量の約2.5～約7重量%の量の核剤を含む。

10

【0034】

他の利点の中で、本発明の幾つかの実施態様は、低発泡剤%及び/又は核剤のため低圧力低下率を有する微孔性フォーム製品を製造するための実行できる方法を提供する。低発泡剤%を用いると、発泡剤に関連した費用の節約がもたらされ、そして更に得られる微孔性製品の表面の品質を改善できる。高圧力低下率に反して、低圧力低下率を用いると、一般にダイ設計の自由度がより大きくなりそして、幾つかの場合、より薄い断面寸法のフォーム製品の製造が可能になる。

【0035】

本発明の異なる実施態様は、更に多様の異なる半結晶質重合体材料から、多様の異なるタイプのフォーム製品、例えば、押出し製品、吹込み成形品、及び射出成形品の製造するための方法を提供する。

20

【0036】

更に、本発明は、無視し得ない量で固体プラスチックを置き換える充填剤として有効に機能するために、重合体材料の2.5～7重量%の十分に高いレベルの核剤を含む微孔性フォームを提供する。固体プラスチックをこれらの薬剤で置換すると、費用の節約及び機械的性質の増強が得られる。

【0037】

加えて、多くの場合微孔性フォームは、無機粒子の存在にも関わらず、均一でかつ微細なセル構造を有する。セル間の連続性は、多くの態様において最少量である。また、フォームは、広い範囲の密度に亘って製造できる。特に、固体の未発泡プラスチックに匹敵する性質を有する比較的高密度のフォームが、製造できる。

30

【0038】

もう1つの面において、本発明は、複数のセルを含む重合体材料のマトリックスを含むフォーム製品を提供する。重合体材料は、本質的に高密度ポリエチレンから成りそして本質的に残留化学発泡剤及び化学発泡剤の反応副生物がない。製品は、連続押出物もしくは金型内面の形状と本質的に同一の形状を有する。

【0039】

もう1つの面において、本発明は、フォーム製品の形成方法を提供する。その方法は、重合体材料を、ポリマー加工装置の機械方向に運ぶ工程を含む。重合体材料は、高密度ポリエチレンから本質的に成る。その方法は、更に物理的発泡剤をポリマー加工装置中の重合体材料中に導入しそして重合体材料からフォーム製品を形成する工程を含む。

40

【0040】

本発明は、更に物理的発泡剤を用いてHDPEフォームの製造方法を提供する。多くのフォームプロセスにおいて、化学発泡剤の代わりに物理的発泡剤を用いることが好都合である。例えば、物理的発泡剤は、化学的発泡剤よりもしばしば費用が安い。加えて、物理的発泡剤は、製品の有効なリサイクルを妨害するかもしれない反応性物質を製品中に導入しない。最後に、物理的発泡剤を用いる方法は、発泡プロセス中に放出される発泡剤の量を決定する化学反応に依存する必要はなく、より有効でそして信頼性がある。

【0041】

50

更に、本発明は、残留化学発泡剤及び化学発泡剤の副生成物が低含量であるか又は本質的にないHDP Eフォームを提供する。幾つかの場合、材料中に残留化学発泡剤及び化学発泡剤の反応副生成物が存在することは、損失を与えそしてその使用を制限しうる。本発明に係るHDP Eフォームは、食品包装のような用途に対し有利に適合しておりそして不都合な作用もなくより容易に再循環される。

【0042】

もう1つの面において、本発明は、高品質の、微孔性重合体押出物を製造するために有用な特定のダイ設計を提供する。ダイは、押出しのシステムの一部として提供される。成核細道を含みそしてそれは4°を超える夾角で下流方向の断面が減少する。

【0043】

もう1つの実施態様において、本発明のこの面に係るダイ形成方法は、重合体材料及び発泡剤の単一相の、非有核溶液が、ダイに導入されそして1時間当たり約100ポンドの流速でダイを通して運ばれるとき、溶液の核形成が起こり、核形成後約0.002秒以下の時間内にダイから放出される有核重合体材料が形成されるように構成される成核細道を含む。

【0044】

本発明のこの面のもう1つに実施態様において、重合体材料及び発泡剤の単一相の、非有核溶液を、ポリマーフォーミングダイに導入することを含む方法が提供される。ダイの中で、溶液は核形成されて、有核重合体の流れが形成する。その流れは、核形成後、約0.002秒以下の時間内にダイの出口から重合体微孔性押出物として放出される。

【0045】

本発明の他の利点、新規な特徴の及び目的は、添付の図面（それらは、模式的でありそしてそれらは一定の割合で描かれることを意図しない）と共に考慮するとき、以下の詳細な記載から明らかになるであろう。図面において、種々の図面において図示される各々の同一もしくはほぼ同一の成分は、単純な符号数字により図示される。明らかにするために、各々の成分は、各図面において符号はついておらず、本発明を当業者が理解するために例示が必ずしも必要でない本発明の各実施態様の各成分は、示されない。

発明の詳細な説明

1998年、3月5日に国際公開された、共有の同時継続の国際出願の国際公開(WO) 98/08667、1998年6月23日に国際公開された、共有の同時継続の国際出願の国際公開(WO) 98/31521、1997年12月19日に出願された発明の名称“微孔性押出し/吹込み成形法及びそれにより得られる製品”の共有の同時継続の米国仮特許出願番号60/068,173号、1998年11月10日に出願された、発明の名称“微孔性押出し/吹込み成形法及びそれにより得られる製品”の共有の同時継続の米国仮特許出願番号60/107,754号の全ては、番号を引用して加えられる。

【0046】

本発明の種々の実施態様及び特徴は、以下の定義からより良く理解されるであろう。本明細書中で用いられるような、“核形成”は、重合体材料の均一な単一相溶液（この溶液中に、周囲条件下でガスである分子が溶解する）により、“核形成部位”（ここから、セルが成長するであろう）を定める種の分子のクラスターの形成を受けるプロセスと定義する。即ち、“核形成”は、均一単一相溶液から混合物までの変化を意味しそしてそこにおいて発泡剤の少なくとも数分子の凝集部位が形成される。核形成は、ポリマーメルトの溶液中、ガスが溶液から出てきてポリマーメルト内に泡の懸濁液を形成する一時の状態と定義する。一般に、この一時の状態は、溶液中の同じ量のガスを含むために十分な溶解度の状態からポリマーメルトの溶解性を、溶液中の同じ量のガスを含むために不十分な溶解度の状態に変化させることにより無理に生起される。核形成は、均一単一相溶液を、急速な熱力学的不安定性、例えば急激な温度変化、急激な圧力降下、又はその両方に委ねることにより起こることが出来る。急激な圧力降下は、以下に定義される成核細道を用いて作ることが出来る。急激な温度変化は、押出機、熱グリセリン浴などの加熱部分を用いて作ることが出来る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

“核剤”は、ポリマーに加えられそして単一相から核形成部位の形成を促進することのできる分散された薬剤、例えばタルク又は他の充填剤粒子である。このように“核形成部位”は、核剤粒子が留まる、ポリマー内の位置を定義しない。“充填剤”は、固体粒子を置き換えるために添加される分散粒子である。

## 【 0 0 4 8 】

“有核”は、核形成部位の形成を導く事象（典型的には熱力学的不安定性）の後の、周囲条件下のガスである溶解種を含む単一相の均一溶液を含んだ流体重合体材料の状態を言う。“非有核”は、核形成部位が存在せず、ポリマー材料及び周囲条件下ガスである溶解種の均一な単一相溶液により定義される状態を言う。“非有核の”材料は、タルクのような核剤を含むことが出来る。

10

## 【 0 0 4 9 】

“重合体材料／発泡剤混合物”は、発泡剤セルが成長した少なくとも2つの単一相非有核溶液、少なくとも2つの有核溶液、又は混合物であってよい。

## 【 0 0 5 0 】

“本質的に独立気泡”微孔性材料は、約200ミクロンの厚さで、材料を通して接続したセル細道を含まない材料を定義することために意図される。

## 【 0 0 5 1 】

“成核細道”は、微孔性フォーム押出し装置の一部を形成する細道を定義するために意図され、そしてそこにおいて、装置が操作されるように設計された条件下（典型的には、核剤の約1500～約30,000 p s i 上流圧力及び1時間当たり約10ポンドを超える重合体材料の流速で）、システム中の発泡剤と混合した重合体材料の単一相溶液の圧力が、急速な核形成を促進する1つの速度又は複数の速度で特定の発泡剤濃度に対して飽和圧力未満に降下する。成核細道は、所望により本発明の他の成核細道、核形成もしくは核形成領域について定義される。

20

## 【 0 0 5 2 】

本明細書中で用いられているような、“強化剤”は、寸法安定性、又は強度もしくは靱性を材料に加えるために構成されかつ配置された、補助の本質的に固体材料を言う。そのような薬剤は、米国特許第4,643,940号及び米国特許第4,426,470号に記載されるような繊維材料によって代表される。“強化剤”は、定義により、寸法安定性を加えるために構成されかつ配置される充填剤又は他の添加剤を必ずしも含まない。当業者は、それが特定の材料に関して強化剤であるかどうかを決定するために添加剤を試験することが出来る。

30

## 【 0 0 5 3 】

好ましい実施態様において、本発明の微孔性材料は、平均セル寸法約60ミクロン又は50ミクロン未満を有して製造される。幾つかの実施態様において、特に小さいセル寸法が望まれ、そしてこれらの実施態様において、本発明の材料は、約30ミクロン未満、より好ましくは約20ミクロン未満、より好ましくは約10ミクロン未満、そしてより好ましくはなお約5ミクロン未満の平均セル寸法を有する。微孔性材料は、好ましくは約100ミクロン、又は好ましくは約75ミクロン未満の最大セル寸法を有する。特に小さいセル寸法が望まれる実施態様において、材料は、約50ミクロン、より好ましくは約35ミクロン、そしてより好ましくはなお約25ミクロンの最大セル寸法を有することが出来る。実施態様のセットは、これらの記載した平均セル寸法及び最大セル寸法の全ての組み合わせを含む。例えば、このセットの実施態様における1つの実施態様には、約30ミクロン未満の平均セル寸法及び約50ミクロンの最大セル寸法を有する微孔性材料が含まれ、そして他の例には約30ミクロン未満の平均セル寸法及び約35ミクロンの最大セル寸法などを有する微孔性材料が含まれる。即ち、多様の目的のために設計された微孔性材料は、その目的に好ましい平均セル寸法及び最大セル寸法の特定の組み合わせを有して製造できる。セル寸法の制御は、以下に詳細に記載される。

40

## 【 0 0 5 4 】

50

1つの面において、本発明は、微孔性及び他の重合体フォーム材料、及び吹込み成形に適した微孔性パリソン、即ち本明細書中で記載されるような製品を製造するために本明細書中で記載されるような吹込み成形条件に委ねることの出来るパリソンの押出し吹込み成形のためのシステム及び技術を提供する。特に、本発明は、特に薄い壁を有することの出来る微孔性重合体吹込み成形パリソンを形成するために吹込み成形できる軽重量の、強い微孔性製品を製造するための技術を提供する。本発明の製品は、フォーム製品を支持するために置かれる非フォームの構造支持部材を含まずに製造されることが特徴である。このことは、以下の内容を意味する；即ち、例えばプラスチックボトルが製造される場合、ボトルの壁は、固体支持用プラスチックの補助層を有することなく、微孔性フォーム材料から完全に構成できる。

10

**【0055】**

本発明は、微孔性材料が、幾つかの従来技術に関する問題、特に通常の熱可塑性重合体フォームの固有の相対的弱点に関する吹込み成形における問題を克服するという知見を含む。本発明の微孔性材料は、驚くべきことに微孔性パリソンの内部の比較的高い圧力、特に少なくとも約1.5バールの圧力、幾つかの場合パリソンの内部の少なくとも約2.5バール、幾つかの場合少なくとも約5バール、幾つかの場合少なくとも約7バール、そして幾つかの場合なお少なくとも約10バールで吹込み成形できる。この強度は、少なくとも約5%、好ましくは少なくとも約10%、好ましくは少なくとも約20%、更に好ましくは少なくとも約30%の気孔率を有する少なくともある部分を含む微孔性パリソンにおいてさえ達成され、そして幾つかの場合強化剤がない場合、少なくとも約50%又は少なくとも約70%もの高さであり、そして同時に、特に以下に記載される厚さを有する薄い壁を有する最終微孔性フォーム製品を形成する。この点に関して、微孔性吹込み成形製品は、約10重量%未満の強化剤、より好ましくは約5%未満の強化剤、より好ましくはなお約2%未満の強化剤を有して製造され、そして特に好ましい実施態様において、本発明の製品は、本質的に強化剤を含まない。

20

**【0056】**

驚くべきことに、以下の内容が見出された；即ち、本発明の微孔性フォームパリソンは、材料密度が著しく変化することなく比較的厳しい条件下で吹込み成形できる。特に、本発明のフォームパリソンは、少なくとも約15 p s i、又は18もしくは20 p s i又は本明細書で記載される他の圧力の吹込み成形条件に委ねることが出来、これによりパリソンの少なくとも一部を少なくとも約50%だけ膨張させそして吹込み成形製品を形成し、同時に材料中に比較的一定の密度を保持し、特にパリソンから吹込み成形製品に移行する場合にパリソンの密度を約20%以下だけ増加させる。好ましい実施態様において、少なくともパリソンの一部は周囲が少なくとも約75%、100%、150%、200%、300%、又は少なくとも約400%だけ膨張し、同時にパリソンの密度は約15%、10%、8%、5%又は好ましくは3%以下だけ増加する。

30

**【0057】**

あらゆる理論により拘束されることを望まないが、以下のように確信する；即ち、本発明の微孔性材料は、厳格な条件の吹込み成形に特に適合している；何故ならば非常に小さい寸法の本発明のセルは、容易に破碎されないか又はさもなくば破壊されないからである。以下のように確信される；即ち、これらの寸法が減少すると共に、個々のセルを破壊させるために必要な力は、著しく増加する。

40

**【0058】**

本発明のダイは、厚さの異なる部分及び気孔率の異なる部分を有する吹込み成形製品を製造するように造形されかつ制御できる。例えば、吹込み成形される、正方形形状のボトルが形成されそしてそれは低壁の残りの部分よりより薄いその角を画成する部分を有する。より薄い部分は、例えば約50%の気孔率を有しそしてより薄い壁は約10%の気孔率を有することが出来る。これらのより薄い領域は、強化領域である。強化領域は、更に角において設けることが出来そしてそれはボトル壁とボトル底、もしくはボトル壁とボトル頂部、もしくは複数の垂直角、又はこれらの全ての間の境界を定める。

50

## 【 0 0 5 9 】

不透明剤を使用することなく不透明であり、強く、薄い壁を有する製品が製造できることが、本発明の特徴である。これは、重合体フォームが、光を分散させるためであり、このようにそれは本質的に不透明でありそして白色の外観を有する。微孔性フォームは、通常のフォームよりもより不透明であり、かつ均一にそのようであることが、本発明の特徴である。このことは、食品容器のような、光に暴露されて分解に委ねられる材料を含むように構成されかつ配置された製品に関して著しい利点である。そのような材料は、光に曝されて分解するビタミンを含む、ヒトのような動物により消費できる食品を含むことが出来る。ミルク中のビタミンは、蛍光を発する光に曝されると失われることが特に知られているので、好ましい実施態様において、本発明は、微孔性吹込み成形ミルク容器を提供する。ミルク容器製造者は、ミルクをビタミン破壊光から保護するために、顔料をミルク瓶、典型的には高密度ポリエチレンミルク瓶を導入することが報告されている。しかしながら、着色重合体材料は、リサイクルしにくい。本発明は、1つの実施態様において、約1重量%未満の補助不透明剤、好ましくは約0.05重量%未満の補助不透明剤、そしてより好ましくは本質的に補助不透明剤がない材料を含む薄い、不透明の吹込み成形容器を提供する。“補助不透明剤”は、本発明において、顔料、染料、又は光を特異的に吸収するように設計された他の種、又はタルクもしくは光を遮断し又は回折することの出来る他の材料を意味する。当業者は、添加剤が不透明剤であるかどうかを試験できる。本発明の微孔性吹込み成形製品は、本質的に固体の白色プラスチック製品の外観を有し、そしてそれは意義のある商業的魅力を与える。

10

20

## 【 0 0 6 0 】

本発明の材料は、好ましい実施態様において、物理的発泡剤、例えば大気ガス、特に二酸化炭素を用いて吹き込まれ、従ってこの実施態様において化学発泡剤、即ち発泡剤を形成するための押出し条件下で反応するであろう種を含めるために、追加の費用及び重合体の前駆体を処方する複雑さを必要としない。化学発泡剤で吹き込んだフォームは、最終フォーム製品が製造された後に未反応の化学発泡剤並びに発泡剤を形成する反応副生成物を固有に含むので、本発明の材料はこのセットの実施態様において、化学発泡剤又は化学発泡剤の反応副生成物を、0.1重量%又はそれ以上の化学発泡剤で吹き込まれた製品中に固有の量で、好ましくは0.05重量%又はそれ以上の化学発泡剤で吹き込まれた製品中に固有に見出される量よりもより少ない量で含む。特定の好ましい実施態様において、材料は、残留化学発泡剤が本質的にないか、又は化学発泡剤の反応副生成物がないことを特徴とする。即ち、あらゆる化学発泡剤で吹き込まれる製品中に固有に見出される残留化学発泡剤又は副反応物がそれらには少ない。

30

## 【 0 0 6 1 】

化学発泡剤が使用されないか又は極めて微量で使用される1つの実施態様は、製品の再循環能が最大であることである。化学発泡剤を使用すると、リサイクルのためにポリマーの魅力が典型的に減少する；何故ならば、残留化学発泡剤及び発泡剤副生成物が、再循環可能材料のプールにおいて不均一性をもたらすからである。

## 【 0 0 6 2 】

上記のように、本発明は、幾つかの実施態様において、薄い壁を有する比較的高い気孔率の製品の吹込み成形を提供する。特に、本発明の製品は、約0.100インチ未満、より好ましくは約0.075インチ未満、より好ましくは約0.050インチ未満、より好ましくはなお約0.040インチ未満、そして幾つの場合0.025インチ、0.015インチ、0.010インチ又はそれ以下の小さい壁厚を有する。

40

## 【 0 0 6 3 】

1つのセットの実施態様において、本発明は、吹込み成形のために、微孔性パリソンに加えて、厚さ又は密度が変化しなければならない多様の通常のセル寸法を有する重合体フォームパリソンの押出しに関連する問題の解決を与える。このセットの実施態様において、本発明は、厚さが変化し及び/又はその長さに沿って材料密度が変化する微孔性であることの出来る微孔性フォームパリソンを製造する技術を提供する。特に、好ましい押出し重

50

合体フォームパリソンは、第 1 部分及びその第 1 部分からパリソンの機械方向に隔てた第 2 部分を有し、第 1 部分と第 2 部分は、厚さが少なくとも約 1.1 倍異なる。他の実施態様において、第 1 部分と第 2 部分は、厚さが少なくとも約 1.3、1.5、又は 1.7 倍異なる。第 1 部分と第 2 部分は、材料密度が少なくとも約 1.1 倍異なることができ、そして他の実施態様において、少なくとも約 1.3、1.5、又は 1.7 倍異なることができる。パリソンは、第 1 の程度に膨張した第 1 部分及び第 1 の程度の少なくとも 1.5 倍膨張した第 2 部分を含む製品を製造するための吹込み成形に適しており、その第 1 部分及び第 2 部分は、膨張後、厚さ、材料密度、及び気泡密度の各々が約 5 % 以下だけ異なる。この技術において、厚さがその長さに沿って変化する微孔性重合体フォームパリソンの製造を促進するためにダイ出口の環状隙間を変化させながら、熔融重合体材料及び大気条件下でガスである物理的発泡剤の流動性の単一相溶液を、一定の圧力降下に委ねるように構成されかつ配置される重合体押出しダイが、提供される。ダイは、造形から核形成の物理的分離を与えることによりこの仕事において有効である。即ち、核形成は、一定方法で（本質的に一定の圧力降下率）造形の上流で生起し、従って差動造形は、セル寸法、セル密度、又は材料密度を、本質的に生じさせない。二者択一的に又は加えて、パリソンは、押出し中に、機械方向にパリソンの機能として異なる材料密度を生じさせる異なる温度に委ねられる。

#### 【0064】

今、図 1 を参照すると、本発明の押出し吹込み成形システム 6 は、模式的に図示される。システム 6 は、吹込み成形ダイ 10 に流動的に接続した押出機 30、及びダイの出口から微孔性材料のパリソンを受け取るために位置出しできる吹込み成形用金型 12 を含む。吹込み成形用金型 12 は、通常の金型であってよく、そして本発明のフォームパリソンが加熱することなく吹込み成形出来ることを述べることを除いて、ここでは詳細に記載されず、従って金型 12 は、補助加熱システムを含む必要がない。即ち、本発明のフォームパリソン、好ましくは微孔性フォームパリソンは、押出しで次いで金型内のパリソンに熱を加えることなく金型 12 内で吹込み成形できる。押出機 30 は、第 1 の上流端 37、及びダイ 10 に接続した第 2 の下流端 36 を有するバレル 39 を含む。その上流端で、駆動モーター 40 に操作可能に接続したスクリー 38 が、バレル 39 内で回転のために取り付けられている。詳細には示さないが、スクリー 38 は、供給、転移、ガス射出、混合、計量区分を含む。ポリマー加工スペース 35 は、スクリーとポリマー材料が下流に送られるバレルの間を定める。

#### 【0065】

所望により、バレル 39 に沿って温度制御ユニット 42 が置かれている。制御ユニット 42 は、電気ヒーターであってよく、温度制御流体のための通路などを含むことができる。ユニット 42 は、熔融を促進するためのバレル内でペレット化もしくは流体重合体材料の流れを加熱するために使用でき、及び/又は粘度そして幾つかの場合、発泡剤溶解度を制御するため流れを冷却するために使用できる。温度制御ユニットは、バレルに沿った異なる位置で、即ち、1 又はそれ以上の位置で加熱するために、そして 1 又はそれ以上の異なる位置で冷却するために異なって操作できる。いかなる数の温度制御ユニットも備えることができる。

#### 【0066】

バレル 39 は、重合体材料の前駆体を受け取るために構成されかつ配置できる。本明細書において使用されるように、“重合体材料の前駆体”は、流体であるか、又は流体を形成できそして引き続き微孔性重合体製品を形成するために硬化できる全ての材料を含むことが意図される。典型的には、前駆体は、熱可塑性プラスチックペレットにより定義されるが、他の種を含むことができる。例えば、1 つの実施態様において、前駆体は、多様な条件下で、前記のような微孔性重合体材料を形成するために反応するであろう種により定義できる。本発明は、ポリマーを形成するために共に反応できる種、典型的には混合されそして反応が起こると発泡するモノマー又は低分子量重合体前駆体のあらゆる組み合わせから、微孔性材料を製造することを含むことが意図される。好ましくは、熱可塑性ポリマー

又は熱可塑性ポリマーの組み合わせは、ポリ芳香族類、例えばポリスチレンを含むスチレンポリマー、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン、フルオロポリマー、架橋性ポリオレフィン及びポリマミドを含む無定形、半結晶質、及び結晶質材料から選択できる。

#### 【0067】

典型的には、プレ重合体前駆体の導入は、前駆体がオリフィスを通して射出されそして例えば、補助重合剤によりバレル内で重合する流体プレ重合体材料であることができるけれども、オリフィス46を通して押出機バレルに供給されるためのペレット化重合体材料を含むために標準ホッパー44を利用する。本発明との関係において、重合体材料の流体の流れが系において確立されることが重要である。ホッパー44からペレットを受け取ってスクリーウの供給部に入れ次いでスクリーウが回転するときポリマー加工スペース35内で下流方向に運ばれる。押出しバレル39からの熱及び回転スクリーウから生じる剪断力は、転移部内のペレットを軟化するために作用する。典型的には、第1の混合部の終わりまでに、軟化されたペレットはゲル化し、即ち、共に融着して実質的にエアポケットのない均一な流体の流れを形成する。

#### 【0068】

図1のスクリーウ38の下流端48のすぐ下流は、温度調節及び制御領域、補助混合領域、補助ポンプ輸送領域などである。例えば、領域50は、以下の記載するように、核形成の前に重合体の流れの温度を調節するための温度制御ユニットを含むことができる。領域50は、代わりに、又は加えて追加の標準混合ユニット(図示せず)、又は流動制御ユニット、例えばギアポンプ(図示せず)を含むことができる。もう1つの実施態様において、領域50は、冷却領域を含むことの出来る縦に並んだ第2のスクリーウにより置換できる。

#### 【0069】

本発明に係る微孔性材料の製造は、好ましくは物理的発泡剤、即ち周囲条件下でガスである薬剤を用いる。しかしながら、化学発泡剤は、使用できそしてホッパー44に導入される重合体ペレットと共に調合できる。好ましい化学発泡剤には、臨界温度で又は押出し中に達成できる他の条件で分解しそして窒素、二酸化炭素、又は一酸化炭素のような1つのガス又は複数のガスを放出する、典型的には比較的低分子量の有機化合物の薬剤を含む。例には、アゾ化合物のようなアゾ化合物が含まれる。

#### 【0070】

物理的発泡剤が用いられる実施態様において、押出機30のバレル39沿いに、物理的発泡剤の源56と流体接続する入口54がある。当業者に既知のあらゆる多様な物理的発泡剤、例えば、炭化水素、クロロフルオロ炭素、窒素、二酸化炭素など、及び混合物が、本発明に関して使用できそして、好ましい実施態様によれば、源56は、発泡剤として二酸化炭素、もしくは窒素又はそれらの混合物を提供する。超臨界流体発泡剤は、好ましく、特に超臨界二酸化炭素及び/又は窒素が好ましい。特に好ましい実施態様において、二酸化炭素又は窒素がそれぞれ単独に使用される。超臨界流体発泡剤を使用するとき、重合体材料及び発泡剤の単一相溶液が、作成されそれは約0.2g/10分以下のメルトフローの材料であっても、押出し及び吹込み成形が直ちに達成される程度に減少する粘度を有する。圧力及び計量装置58は、典型的には発泡剤源56及び入口54の間に設けられる。装置58は、発泡剤のレベルを特定レベルに維持するため押出機内の重合体の流れ中の発泡剤の量を制御するように発泡剤を計量するために使用できる。好ましい実施態様において、装置58は、発泡剤のマスフロー速度を計量する。発泡剤は、一般に重合体の流れ及び発泡剤の約15重量%未満である。1つのセットの実施態様によれば、発泡剤は、重合体の流れ及び発泡剤の重量に対して、約1重量%~15重量%、好ましくは約3重量%~12重量%、より好ましくは約5重量%~10重量%、より好ましくはなお約7重量%~9重量%の量で添加される。他の実施態様において、非常に低レベルの発泡剤が適当であり、例えば、約3重量%未満、約2重量%未満、又は約1.5重量%未満の発泡剤が適当である。これらの発泡剤レベルは、幾つかの場合、核剤が使用される用途を見出すことが

出来る。

#### 【 0 0 7 1 】

本発明のシステム及び方法は、核剤を使用することなく微孔性材料の形成を可能にする。そのような薬剤が使用できるけれども、幾つかの実施態様において、タルクのような核剤を含む重合体材料を吹込み成形する。本発明によれば、以下の内容が見出された；即ち、タルクのような充填剤を含む重合体材料は、より高い圧力でより薄い成形品を製造できる能力を加え、そしてセル構造を改善する。あらゆる理論により拘束されることを望まないが、以下のように確信される；即ち、タルクのような核剤の使用は、必要な発泡剤例えば二酸化炭素又は窒素の量を減少させ、従って材料は、（二酸化炭素又は窒素がそのような材料の粘度を減少させるので）より高い粘度を有するであろう。従って、核剤通路及び出口隙間の大きさは、同時に同様に押出し条件を維持しながら増加し、より薄い成形品をもたらす。加えて、タルクのような核剤は、溶融重合体材料の粘度を固有に増加させ、より薄い成形品の形成を可能にする。本発明のこの実施態様において、タルクのような核剤は、少なくとも 1 %、又は 2 %、又は 4 %、5 . 5 % 又は 7 % 又はそれ以上の量で添加できる。1 つの実施態様において、タルクは 2 . 5 % ~ 7 % の範囲内で添加され、そしてそれにより以下により十分に記載される特定の利点が得られる。

10

#### 【 0 0 7 2 】

幾つかの実施態様において、二酸化炭素が、窒素のような他の発泡剤と組み合わせて使用され、そして他の実施態様において二酸化炭素は、他の発泡剤が存在することなく単独で使用される。他の実施態様において、二酸化炭素は、他の発泡剤が発泡プロセスを物質的に変えない限り他の発泡剤と共に使用できる。窒素を使用する場合、同様にそれは、単独で、発泡剤の性質を増加し又は変化させる他の発泡剤と組み合わせて、又は発泡プロセスを物質的に変化させない他の薬剤と組み合わせて使用できる。

20

#### 【 0 0 7 3 】

圧力及び計量装置は、制御器（図示せず）に接続できそしてそれはまた駆動モーター 4 0 及び / 又は流体重合体混合物中の発泡剤の重量 % を極めて正確に制御するために重合体材料の流れに関して発泡剤の計量を制御するためのギアポンプ（図示せず）の駆動機構に接続する。

#### 【 0 0 7 4 】

記載される配置により、吹込み成形と組み合わせて、本発明の幾つかの実施態様に従い実施される方法が促進される。その方法は、周囲条件下でガスである発泡剤を、少なくとも約 1 0 1 b s / 時間の率で流れる流体重合体材料に導入しそして、約 1 分未満の時間内にポリマー中に発泡剤流体の単一相溶液を作ることを含む。発泡剤流体は、この配置において溶液の重量当たり、少なくとも約 2 . 0 重量 % の量で溶液中に存在する。好ましい実施態様において、流体重合体材料の流れの率は、少なくとも約 4 0 ~ 6 0 1 b s / 時間、更に好ましくは少なくとも約 8 0 1 b s / 時間、そして特に好ましい実施態様において、少なくとも約 1 0 0 1 b s / 時間を超え、そして発泡剤流体が添加されそして単一相溶液が、溶液中に少なくとも約 3 重量 %、より好ましくは少なくとも約 5 重量 %、より好ましくは少なくとも約 7 重量 %、そしてより好ましくはなお少なくとも約 1 0 重量 %（しかし、前記のようにもう 1 つのセットの好ましい実施態様において、より低いレベルの発泡剤が使用される）の量で存在する発泡剤と共に 1 分以内に形成される。これらの配置において、1 時間当たり少なくとも約 2 . 4 1 b s の発泡剤、好ましくは二酸化炭素が流体の流れに導入されそしてその中で混合され単一相溶液を形成する。発泡剤の導入速度は、最適発泡剤濃度を達成するためにポリマーの流れの速度に合致する。

30

40

#### 【 0 0 7 5 】

入口 5 4 は、バレルの沿った全ての多様の位置において設置できるけれども、好ましい実施態様によればそれはスクリュウの混合部 6 0 から丁度上流にそしてスクリュウが未破壊フライト（flights）を含むスクリュウの位置 6 2 に位置する。

#### 【 0 0 7 6 】

今、図 2 を参照すると、本発明のダイ 1 0 が模式的に断面図で示されそして一方では内側

50

マンドリル 31 を囲む内側ダイボディ 24 を囲む環状外側ダイボディ 26 を含む。ダイは、押出機 30 の出口とダイの側壁入口の接続点により定められる、重合体流体及び周囲条件下でガスである発泡剤の単一相の溶液を受け取るために構成されかつ配置される流体入口 14 を含む。流体入口 14 は、内側ダイボディ 24 と外側ダイボディ 26 の間の隙間として規定される環状溝 20 と流体接続する、外側ダイボディと内側ダイボディの間の環状のリング状の空隙 18 と連絡する。区分 28 は、一方ではダイに供給される単一相溶液の急速な圧力降下促進核形成を作る寸法の隙間 22 を有する成核細道を規定する狭い環状部分 29 と連絡する。その下流端で、成核細道 29 は、隙間 34 を有するダイ出口 32 と流体的に連絡する。図示するように、成核細道 29 は、その長さに沿って本質的に一定の断面寸法を有する。その細道は、またその長さに沿って断面寸法が変化でき、例えば米国特許出願第 08 / 777, 709 号及び国際出願 PCT / US 97 / 15088 (これらは、番号を引用して加入される) に記載されるように、特に高い圧力降下率に対して下流方向に断面寸法が減少できる。細道は、断面寸法が下流方向に減少する場合、単一相溶液は、速度が増加する流動する単一相の流れの相次ぐ連続の部分内で連続的に減少する圧力を受けることにより連続的に核形成できる。

#### 【0077】

ダイ 10 は、内側ダイボディ 24 が外側ダイボディ 26 に関して軸方向に動くことが出来るように構成される。内側ダイボディ 24 は、図 2 に示すように上流位置から下流位置に動くことが出来そしてそこでそれは 25 として示される領域を殆ど満たす。従って、内側ダイボディ 24 が、図 2 に示されるように上流に配置されるとき、領域 25 はアキュムレーターを定める。

#### 【0078】

操作において、重合体材料及び発泡剤の単一相溶液 23 を、押出機 30 から最初は、環状環 18 を通り、次いで溝 20 を通ってダイ 10 に供給され、(内側ダイボディ 24 が上流に配置される程度の)アキュムレーター及び単一相の非有核溶液としてのダイの区分 28 は、成核細道 29 で生じる急激な圧力降下中に核形成され、次いで吹込み成形に適したバリソンとして出口 32 で押し出される。ダイ 10 の蓄積特徴を使用することを望むとき、出口 32 は、閉じることが出来(以下に記載される)そして重合体材料及び発泡剤の非有核単一相溶液 23 は、内側ダイボディ 24 が上流方向に移動する間に押出機 30 からアキュムレーター 25 に供給できる。ポリマー/発泡剤溶液を非有核の単一相状態維持する、本質的に一定の圧力をアキュムレーター 25 内で維持するために、この手順中に内側ダイボディ 24 に負荷を下流方向に加えることが出来る。次いで、出口 32 は、開口できそして微孔性バリソンを核形成しそして押し出すために内側ダイボディ 24 が下流方向に駆動できる。この特徴は、押出機が、バリソン押し出しが周期的に起こっている間に連続的に運転できることを可能にする。

#### 【0079】

成核細道 29 中で核形成された重合体材料は、幾つかの実施態様において核剤を含むことが出来るけれども、他の実施態様において核剤を用いない。何れの場合においても、細道は、核剤が存在するかどうかに関わらず、核剤の不存在下で核形成の部位を作ることが出来るように構成される。特に、成核細道は、細道を通して所望の圧力降下率を作る寸法を有する。1つのセットの実施態様において、その圧力降下率は比較的高く、そして広範囲の圧力降下率が達成できる。1時間当たり約 40 ポンドの割合の細道を通して約 6 重量%の二酸化炭素と均一に混合された熔融重合体材料中で、少なくとも約 0.1 GPa / 秒の圧力降下率が、細道を通じて形成できる。好ましくは、大きさは、これらの条件下少なくとも約 0.3 GPa / 秒、より好ましくは少なくとも約 1 GPa / 秒、より好ましくは少なくとも約 3 GPa / 秒、より好ましくは少なくとも約 5 GPa / 秒、より好ましくはなお少なくとも約 7、10、又は 15 GPa / 秒の圧力降下率を、細道を通して作る。成核剤は、流動する流れが、少なくとも約  $10^7$  又は好ましくは  $10^8$  個のサイト (sights) /  $\text{cm}^3$  の密度の核形成部位を作るために十分な速度で圧力降下に委ねるように構成されかつ配置される。装置は、少なくとも 20 l b s / 時間、好ましくは少なくとも約 40 l

b s / 時間、より好ましくは少なくとも約 6 0 1 b s / 時間、より好ましくは少なくとも約 8 0 1 b s / 時間、より好ましくはなお少なくとも約 1 0 0、2 0 0、又は 4 0 0 1 b s / 時間の割合で流れる重合体材料及び流動薬剤の単一相溶液の流体流れを連続的に核形成するように構成されかつ配置される。

【 0 0 8 0 】

ダイ 1 0 は、マンドリル 3 1 がダイの残りに対して軸方向に動くことが出来るように構成される。これにより、所望により外側ダイリップに対して内側ダイリップを封止するように上流方向にマンドレル 3 1 を動かすことにより、出口 3 2 は、閉じることが可能になる。

【 0 0 8 1 】

今、図 3 を参照すると、ダイ 1 0 は、出口 3 2 が図 2 に示すように溝 3 4 に対して著しく広がった溝 3 3 を含むようにマンドリル 3 1 が離れて延びていることを図示する。これは、ダイの核形成部分 2 9 内に一定の溝 2 2 を維持しつつ行うことが出来る。従って、単一相ポリマー / 発泡剤流体流れの核形成は、一定の圧力降下率で起こり、同時にダイは厚さが変化するパリソンを製造できる。制御器は、出口 3 2 が望むように変化する厚さを有するパリソンを製造するために広がりそして狭くなるようにマンドリルを動かす。ダイ 1 0 を用い本質的に均一の微孔性構造を有しつつ機械方向に厚さが変化する微孔性製品が、上記のように製造される。

【 0 0 8 2 】

本発明は、更にフォームもしくは微孔性フォーム製品の同時押出を可能にする。2 つ又はそれ以上の層を有するそのような製品の押出し用ダイは、図示されないけれども、図 2 を参照するとそれは容易に理解できる。1 つの実施態様において、多相押出しダイは、単一出口 3 2 に共に供給する核形成細道を定める同軸の、離れた細道を含む。即ち、ダイは、図 2 に示すような核形成区分 2 9 及び核形成区分 2 9 から外側に円周方向に間隔を置きかつ区分 2 8 に類似の分離区分により供給される追加の核形成区分を含む。分離層の同時の、分離した核形成が、溝 3 2 の僅かに前又は溝 3 2 で核形成される層を一緒にすることに起こりそしてそこで層を一緒にすること及び層の造形及び排出が起こる。

【 0 0 8 3 】

本発明のもう 1 つの面によれば、微孔性重合体パリソンが、押し出されそれはその長さに沿って材料密度が異なる。この実施態様において、パリソンもまたその長さに沿って厚さが異なることができる。これは、図 4 に図示するシステムを用いて達成され、そしてその図 4 においてダイ 1 0 は先の図面のダイに類似するダイが与えられる。ダイ 1 0 は、多様の厚さのパリソンを製造するために押出し中に軸方向に可動のマンドリルを必ずしも含む必要はないが、押出し中に、変化する冷却条件にパリソンを委ねるためのエアリング 5 2 を含む。エアリングは、パリソンの異なる部分を異なる冷却条件に委ねることができ、従って他の部分に対してパリソンの幾つかの部分でセル成長が減少する。類似の方法で、パリソンの内面の選択された区分は、内側マンドレル部分 6 1 及び外側マンドレル部分 6 4 の間のマンドレル 3 1 内に形成された溝 6 3 内を空気を通過させることにより冷却できる。内側空気冷却は、エアリング 5 2 を通した外側空気冷却と交互に又は共同して使用できる。得られるパリソンは、吹込み成形できそして幾つかの区分が他よりも材料密度が比較的に高いように製造できる。押出し後直ちに異なる冷却に委ねられる形材は、異なるセル成長を受け、従って異なる密度を得る。

【 0 0 8 4 】

図 4 のシステムは、またより大きい強度が必要である位置において増加した密度を有する吹込み成形製品を製造するために使用される。例えば、スクリーオンキャップ (screw-on cap) を受け取るためにねじ込み口を含むプラスチック飲料容器において、ねじ込み口は、望ましくはボトルの残りよりも加えられる強度に対してより大きい材料密度から製造できる。

【 0 0 8 5 】

以下の内容は、本発明の 1 つの特徴である ; 即ち、本発明の微孔性押出しパリソンは、多

10

20

30

40

50

くの従来技術のフォームパリソンよりも吹込み条件にたえることが出来る。これは、吹込み中に加えられる圧力に対するより小さいセルのより大きい抵抗のためである。多くの従来技術のフォームは、吹込み成形条件に曝されるとき、セル崩壊を示すであろう。しかしながら、セル寸法が大きくなると、より大きい圧力がセル崩壊を生じさせるために必要である。

#### 【 0 0 8 6 】

本発明の1つの実施態様において、微孔性パリソンは、微孔性パリソンの内側もしくは外側又は両方となることの出来る補助の重合体層と共に同時押出しされる。補助材料は、フォーム又は非フォームであってよくそして特定の外観を作るために加えることが出来る（例えば、着色製品を望む場合、微孔性フォームコアは、着色された同時押出層で被覆できる）。また、同時押出層は、製品に良好な印刷適正を付与するために又は特定の表面組織を付与するために加えることが出来る。他の特性、例えば化学的適合性などが企図される。幾つかの場合、同時押出層が、製品の内容物から、又は外的環境からコアを隔離するために、微孔性パリソンコアの内面又は外面に使用できる。これは、コア中の再循環材料の使用を増加させるために有効である。好ましい実施態様において、補助の同軸層は、構造支持のためには必ずしも必要でない。即ち、微孔性材料は、吹込み成形できそしてそれ自身で適切な構造支持を与え、そして同時押出層は、表面改質だけの目的のためである。1つに実施態様において、補助非フォームの、非構造支持層が、フォーム製品に隣接して与えられる。この層は、特定のバリエーション特性のために設計できる（例えば、製品中に含まれるべき材料の適合性に対して、連邦規制要求など）

本発明に係る吹込み成形微孔性重合体製品の製造は、意外である；何故ならば、吹込み成形のためにポリマーの所望の性質が、典型的押出しプロセスで望まれるこれらの性質と異なるからである。吹込み成形に対して、典型的には高分子量の、高粘度のポリマーが、吹込み成形条件にうまく耐えることが必要である。対照的に、標準押しダイでは、高い処理量に対して低分子量の低粘度ポリマーが望ましい。従って、押出し吹込み成形は、フォームを用いるときなお多くの複雑さを加える固有の2分を含む。制御された発泡に対して、高分子量の、高粘度のポリマーが、未制御発泡を防ぎ、連続気泡材料をもたらすために好まれる。

#### 【 0 0 8 7 】

本発明は、成功裏の高処理量微孔性重合体押出し吹込み成形を提供する；何故ならば、より高分子量のポリマーが、超臨界流体発泡剤の導入によって粘度を減少させながら使用できるからである。比較的高分子量のポリマーは、高処理量の押出しに対して超臨界流体発泡剤の導入によって粘度が減少し、更に押出し及び発泡剤のガス化において、高分子量のポリマーは、良好に制御された微孔性発泡のために必要な強度を与える。従って、前記のように、フォーム重合体材料の押出し及び吹込み成形は、約 0.2 g / 10 分以下、好ましくは約 0.12 g / 10 分以下、より好ましくは約 0.1 g / 10 分以下のメルトフローの材料を用いて達成できる。

#### 【 0 0 8 8 】

もう1つ面において、本発明は、中範囲レベルの核剤を有する半結晶質の微孔性フォームを提供する。そのフォームは、約 2.5 重量% ~ 約 7 重量%のこれらの薬剤を含む。好ましい実施態様において、フォームは約 3 重量% ~ 約 7 重量%の核剤を含みそして幾つかの実施態様において、約 5 重量% ~ 約 7 重量%の核剤を含む。本発明のフォーム中の核剤レベルは、一般に通常のフォーム加工における核剤、難燃剤、又は顔料として使用されるレベルよりもより高い。約 2.5 - 7 重量%の核剤を含むこれらの半結晶質の微孔性フォームは、上記の本発明の吹込み成形の特徴の何れかと共に使用できる。

#### 【 0 0 8 9 】

核剤は、当該技術分野で知られているようなあらゆる多様の材料から成りそしてあらゆる数の形態であってよい。幾つかの実施態様において、核剤は、普通に当該技術分野で 사용되는無機の固体、例えば炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ ) 及び硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) である。幾つかの実施態様において、

有機の固体、例えばセルロース系繊維も、核剤として機能しうる。幾つかの場合、フォームは、全ての核剤の合計が約 2.5 重量% ~ 7 重量% であるような 1 以上のタイプの核剤を含むことが出来る。特に、タルク及び二酸化チタンの両方を含む微孔性フォームが製造された。

#### 【0090】

幾つかの場合核剤は繊維であるか又は他の形態であることができるけれども、典型的には、核剤は、粒子である。核形成粒子は、多様の形状、例えば球状、円筒又は平面を有することが出来る。一般に、粒子は、約 0.01 ミクロン ~ 約 10 ミクロン、そして更に典型的には約 0.1 ミクロン ~ 約 1.0 ミクロンの寸法を有する。幾つかの実施態様において、粒子は、溶融ポリマー内で分散性を高めるためにそして粒子の凝集を防ぐために界面活性剤で処理された表面であってよい。

10

#### 【0091】

幾つかの場合、核剤は、それらの組成に応じて、顔料、難燃剤又は他の典型的添加剤としても機能しうる。2.5 - 7 重量% の範囲において、核剤は更に充填剤として機能する。即ち、核剤は、幾つかの実施態様において、充填剤が固体プラスチックよりも安価であるために費用節約をもたらす無視し得ない量で固体プラスチックの代わりをする。幾つかの実施態様においては、核剤は、更に微孔性フォームの機械的性質を増強しうる。幾つかの場合、プラスチックは、結晶性を高めることができる。

#### 【0092】

核化剤約 2.5 ~ 7 質量% を含む本発明の微細気泡フォームは、少なくとも部分的に半晶質ポリマーから構成することができる。代表的な半晶質ポリマーとして、以下の材料を含むがこれらに限定されるものではない。すなわち、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ乳酸、ナイロン 6、ナイロン 6/6、ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリスチレンおよびポリアセタールが挙げられる。所定の場合において、半晶質ポリマーを非半晶質ポリマーとブレンドしてもよい。また、半晶質ポリマーを他の半晶質ポリマーとブレンドしてもよい。好ましい場合において、半晶質材料は、ポリオレフィンである。いくつかの場合において、半晶質材料は、ポリプロピレンである。ポリプロピレンは、多数の高分子成分のうちの一つとして存在してもよい。別の実施の形態において、高分子材料は、ポリエチレンから本質的に成ることができ、すなわち高分子材料は、ポリエチレン以外的高分子材料を含まず、そして、核化剤に加えてさらに以下に記載する他の添加剤を含むことができる。他の群の好ましい実施の形態において、半晶質材料は、高密度ポリエチレンである。高密度ポリエチレンは、場合により多数の高分子成分のうちの一つとして存在してもよい。好ましい場合において、高密度ポリエチレンの質量百分率は、高分子原料の 80 質量% 以上である。いくつかの好ましい場合において、高密度ポリエチレンの質量百分率は、高分子原料の 90 質量% 以上である。特に好ましい場合において、高分子材料は、高密度ポリエチレンから本質的に成り、すなわち、すなわち高分子材料は、高密度ポリエチレン以外的高分子材料を含まず、そして核化剤に加えてさらに以下に記載する他の添加剤を含むことができる。

20

30

#### 【0093】

所望に応じて、発泡組成物は、核化剤に加えて当該技術分野に公知の他の添加剤を含んでもよい。かかる添加剤は、加工助剤、例えば可塑剤 (例えば低分子量有機化合物)、潤滑剤、流動改良剤 (flow enhancer)、および酸化防止剤であってもよい。数多くの好ましい場合において、物理的発泡剤だけをこの方法において使用するの、高分子材料は残留化学発泡剤および反応副産物を含んでいない。特に、数多くの高密度ポリエチレンフォームは、残留化学発泡剤および反応副産物を含んでいない。

40

#### 【0094】

核化剤の量が 2.5 質量% 以上であっても、フォームは比較的均一な微細気泡構造を有していることは驚くべきことである。核化剤は、フォーム中に異常巨大気泡を存在させない。本発明のこの態様によるフォーム製品は、約 60 ミクロン未満の平均気泡寸法または前述の他の好ましい平均気泡寸法あるいは組み合わせを有している。

50

## 【 0 0 9 5 】

微細気泡フォームの気泡構造は、好ましくは独立気泡構造である。材料の早期故障 (premature failure) を導く部位として作用し得る長い内部接続路 (interconnected pathway) が存在しないため、独立気泡構造がフォームの機械的性質を向上するのに寄与するものと確信する。

## 【 0 0 9 6 】

本発明のこの態様によると、微細気泡フォームは、広い範囲の密度にわたって製造することができる。数多くの実施の形態において、空隙容量は 10 % 以上であり、別の実施の形態においては 20 % 以上であり、そして更に別の実施の形態においては 50 % 以上である。別の群の実施の形態において、微細気泡フォームは、50 % 未満の空隙容量を有しており、そしていくつかの実施に形態においては 50 % 未満の空隙容量を有している。特に好ましい実施の形態において、微細気泡フォームは、約 10 % ないし約 50 % の間の空隙容量を有している。この好ましい空隙容量範囲内 (10 % ~ 50 %) におけるフォームは、固体プラスチックからの著しい密度減少をなおも有しつつ、優れた機械的性質、例えば引張り強さおよび引張り係数を発揮する。

10

## 【 0 0 9 7 】

限りなく多くの半晶質微細気泡フォーム製品は、本発明のこの形態に包含される。物品を限りなく多数の形状に押出成形、ブロー成形、射出成形し得る。押出成形されたシートも熱成形し得る。所定の実施の形態において、微細気泡フォーム製品における気泡寸法が従来のフォームの気泡寸法よりも小さいので、発泡製品は、一般に従来のフォーム製品よりもはるかに薄い。所定の場合において、この製品は、少なくとも一部厚さ 0.1 インチ未満、他の場合において 0.05 インチ未満および他の場合において 0.01 未満である。数多くの場合、製品が低い百分率の発泡剤で成形することができ、従ってフォーム表面から拡散するガスの量を制限するので、微細気泡製品は、所望の表面品質を有している。微細気泡フォーム製造の分野に公知の通り、表面を通じて放出する多量のガスは、場合により表面の粗面化あるいは不完全化を導く。

20

## 【 0 0 9 8 】

中間レベルの量の核化剤を有する微細気泡フォームの製造用の押出システムは、ブロー成形ダイ 10 およびブロー成形装置 12 を、著しいさらなる加工をしない押出物の回収用の押出ダイおよび / または射出成形用の型で任意に置き換えて図 1 に示したのと同様のもの

30

## 【 0 0 9 9 】

当該技術分野において周知の通り、場合により核化剤を、半晶質ポリマーとの濃縮ブレンド中にペレットの形態で添加してもよい。すなわち、核化剤粒子を、濃縮した百分率、例えば 40 質量 % で半晶質ポリマーのペレットに分散させる。この濃縮ペレットを好適な量の半晶質ポリマーペレットとブレンドして核化剤 2.5 ないし 7 質量 % を有する高分子材料を製造する。この方法で、高分子材料組成物中のタルクの百分率を、濃縮物と純粋ポリマーペレットの比率を制御することによって調整することができる。他の実施の形態において、当業者に周知の通り、微粒子形態の核化剤を高分子材料に直接添加してもよい。当該技術分野に周知のその他の技術を、核化剤をポリマー組成物中に制御可能な量で導入するの

40

## 【 0 1 0 0 】

いくつかの実施の形態において、本発明の微細気泡半晶質フォームは、低い百分率の発泡剤を使用して形成することができることを見出したのは驚くべきことである。核化剤の存在は、核化の推進力を増加すると信じられ、従って微細気泡フォームを低い百分率の発泡剤で、例えば高分子流および発泡剤に対して発泡剤 1.5 質量 % 未満で製造することが可能となる。好ましい実施の形態において、方法は、高分子流および発泡剤に対して発泡剤 1.0 質量 % 未満を、他の好ましい場合において方法は、高分子流および発泡剤に対して 0.1 未満添加することを含む。

## 【 0 1 0 1 】

50

図5を参照して、発泡剤ポートの好ましい実施の形態を詳細に説明するとともに、バレルの対抗する頂部側および底部側の上の2つのポートを示す。この好ましい実施の形態において、ポート154は、混合部分の上流でねじ部全長の約4倍未満、好ましくはねじ部全長の約2倍未満あるいはねじ部全長の1倍未満の距離でスクリュ38（非常に断続的なスクリュねじを含む）の混合部分60から上流の領域にスクリュのガス射出部分に配置される。このように配置すると、射出された発泡剤を、液状の高分子流に非常に迅速にかつ均一に混合して発泡材料前駆体と発泡剤との単相溶液の製造を促進する。

#### 【0102】

図示した好ましい実施の形態においてポート154は、発泡剤源を押出バレルと接続する複数のオリフィス孔164を含む多穴ポートである。図示したように、好ましい実施の形態において、複数のポート154が放射状に種々の位置でバレルに設けられており、そして互いに長さ方向に配列されている。例えば、各々多数のオリフィス孔164を含む複数のポート154は、押出バレルに12時、3時、6時および9時の位置に配置することができる。この方法で、各オリフィス孔164を発泡剤オリフィス孔とした場合、本発明は、10以上、好ましくは40以上、より好ましくは100以上、より好ましくは300以上、より好ましくは500以上、さらにより好ましくは700以上の発泡剤オリフィス孔を流体的に押出バレルに関連して有しており、バレルを発泡剤源と流体的に接続している。

#### 【0103】

また、好ましい実施の形態において、1またはそれ以上の発泡剤オリフィス孔が好ましいスクリュをバレルに装着した際に1またはそれ以上の発泡剤オリフィス孔が完全な、不連続なねじ山165と隣接する位置で押出バレルに沿って配置される配置である（図5に示す通り）。この方法で、スクリュが回転すると、各ねじ山は、オリフィス孔を定期的に通過または「こする」。このこすりは、ある実施の形態においては、ねじ山がオリフィス孔に対して、これを配列した場合にオリフィスを完全に遮断するのに十分に大きい場合に各オリフィス孔を定期的に通断することによって各オリフィス孔を本質的に迅速に開閉することによって発泡剤と液状発泡材料前駆体との迅速な混合を増加する。この結果は、射出直後および混合する前の液状高分子材料中の発泡剤の比較的に細かく分割された孤立領域の分布である。この配置において、約30rpmの標準スクリュ回転速度において、各オリフィス孔を、1秒当たり0.5パス以上、より好ましくは1秒当たり1パス以上、より好ましくは1秒当たり1.5パス以上、さらにより好ましくは1秒当たり2パス以上の速度でねじ山が通過する。好ましい実施の形態において、オリフィス孔154は、スクリュの開始位置から（最上流34）約15～約30バレル直径の距離で配置される。

#### 【0104】

再び図1を参照すると、ガス射出部分が続くスクリュ38の混合部分60を構成して発泡剤とポリマー流を混合して発泡剤とポリマーの単相溶液の形成を促進する。混合部分は、流れを分断して混合を促進する不連続ねじ山を含む。混合部分の下流には、計量添加部分が圧力をポリマー-発泡剤流にする。ダイ形状に従って形成された押出物を離型するダイを使用する場合、ダイは、押出物の形状を制御する形状および寸法（ダイ幾何学配列）を有する内部流路を含む。この実施の形態において、ダイは、特定の形状、例えばシート、断面材、ストランドの形態で微細気泡フォームを製造するための当該技術分野に公知の通り種々の構成を有することができる。参考文献としてここに取り込む国際特許出願番号WO98/08667号に記載のダイを使用することができる。かかるダイから離型された押出物を成形することに加えて、ダイはまた、高分子材料と発泡剤との単相溶液を核化する機能を行う。図2～4に関して前述した通り、単相溶液の圧力はダイ内部流路を流れるにつれて降下し、ポリマー中への発泡剤の溶解度が減少し、これは気泡核化の推進力となる。圧力降下の程度は流路の寸法に依存する。すなわち、圧力降下をもたらす寸法は、流路の形状、流路の長さおよび流路の厚さを含む。製造条件下で、ダイを横切る圧力降下は、一般に1,000psi以上、好ましくは2,000psi以上、そしてより好ましくは3,000psi以上である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

本発明のダイは、当該技術分野に公知の通り、単相溶液が流路を横切って流れる場合の圧力降下速度 ( $dP/dt$ ) を提供するように構成することもできる。ダイの幾何学的配列および流速に依存する圧力降下速度は、気泡核化方法に作用する。代表的には、十分な圧力降下速度を誘導して微細気泡材料に対する好適な核化条件を達成しなければならない。

2.5 ~ 7 質量% の量での核化剤の存在は、必要となされる圧力降下を低減するものと確信する。所定の場合において、低い圧力降下速度を用いることが望ましい。一般に、低い圧力降下速度は、ダイ構成および得られた物品の寸法の自由度を増加させる。所定の実施の形態において、溶液中の圧力降下速度は、1 GPa / s 未満であり、いくつかの実施の形態においては 0.10 GPa / s 未満であり、そしていくつかの実施の形態においては 0.05 GPa / s 未満である。他の実施の形態において、高い圧力降下速度を、例えば所定の薄い製品を製造するのに使用する。数例において、圧力降下速度は、1.0 GPa / s 以上であり、他の例においては 5.0 GPa / s 以上であり、そして他の例においては 10.0 GPa / s 以上である。

10

## 【 0 1 0 6 】

別の実施の形態において、図示しないが、圧力降下速度は、ダイの前のあるいはダイ中の少なくとも1つの流路内で誘導する。かかる構成は、ここに参考文献として取込まれている1997年5月5日に公開された継続中の国際特許出願公開WO 98 / 08667号公報に記載されている。

## 【 0 1 0 7 】

昇温の結果、ダイから離型された押出物は、代表的には核化された気泡が成長するのに十分に柔らかい。押出物が大気中で冷却されそしてより硬くなるに従って、気泡成長は制限される。所定の実施の形態においては、外部冷却手段を設けて押出物の冷却速度を促進するのが有利である。例えば、これらの実施の形態において、押出物に空気を吹き付け、押出物を冷たい表面に接触させあるいは押出物を液状媒体中に沈めることによって冷却を達成してもよい。必要に応じて押出物を最終形態に付加的に成形するためのダイの下流の他の装置 (図示せず) を使用することができる。

20

## 【 0 1 0 8 】

図6を参照すると、本発明による微細気泡フォームを製造する別の押出システム170は、並行に配置されそして輸送パイプ176で接続された一次押出機172および二次押出機174を含む。前述の通り、ペレットを、ホッパ44を通じて一次押出機に供給する。いくつかの実施の形態において、二次押出機は、図示するような発泡剤射出ポート54を含んでいる。他の実施の形態において、一次押出機は、発泡剤射出ポートを含んでいる。

30

## 【 0 1 0 9 】

別の実施の形態において、当該技術分野に公知の通り、図5および図6のシステムを変更して射出成形システムとして機能させることもできる。特に好ましい射出成形システムは、参考文献としてここに取り込む国際特許出願番号WO 98 / 31521号公報に記載されている。一般に、射出成形システムは、押出ダイを含まず、むしろポリマーおよび発泡剤溶液成形体に射出するポリマー加工空間に流体的に接続された流路を有している。

## 【 0 1 1 0 】

別の実施の形態において、本発明は、高品質の気泡性高分子押出物とするのに有効な特定のダイ設計を提供する。一般に、ダイはHDPEシートまたは薄壁の管状物を提供するように構成されている。より具体的には、ダイは、ブロー成形用途のHDPE塊を提供するように構成されている。この形態において、本発明は、所定範囲のテーパ角度を有する収束核化微細高分子ダイが押出加工の際に剥離または裂けずそしてより表面外観が均一であるブロー成形用のHDPE塊を含むHDPE押出物を提供するという知見によるものである。

40

## 【 0 1 1 1 】

すなわち、この形態において、4°以上角度で下流方向の断面積が減少する核化流路を含むポリマー形成ダイが提供される。好ましくは、角度は、6°以上である。ある実施の形

50

態において、角度は、 $4^{\circ} \sim 18^{\circ}$ の間であり、好ましくは $4^{\circ} \sim 8^{\circ}$ の間である。本明細書において使用される「角度」は、下流方向テーパの全角度を意味する。例えば、外壁が内側に $4^{\circ}$ 細くなりそしてマンドレルの外側により規定される内壁がテーパされていない環状ダイにおいて、角度は $4^{\circ}$ である。同様な状況においてマンドレルが外側に $2^{\circ}$ 細くなる場合、角度は $6^{\circ}$ である。

#### 【0112】

本発明のダイのテーパ角度は、ダイにおける核化の始まりとダイ出口からの離型の間の特定の時間を規定する。すなわち、高分子材料と発泡剤の単相非核化溶液のダイ内で核化後約0.001秒以下の時間でダイの出口から高分子微細気泡押出物として核化された流を離型することを含む方法が提供される。

10

#### 【0113】

本発明は、HDPEシートまたは薄い断面材における問題点の知見によるものである。並行型核化装置を押出物に使用する微細気泡条件下において、特にブロー成形用のHDPE塊が押出法の際に剥離することを見出した。これらの場合において、小さい気泡を形成するのに必要な圧力降下速度を造る核化装置を用い、そして発泡剤含有量および熔融温度の代表的な条件を用いることによって、通常微細気泡条件が記載されている。剥離は、ダイを離れる際に押出物がダイの長さに沿って1箇所以上裂ける状態として定義されている。この裂けは、均一な押出物の形成を阻害し、その結果微細気泡材料の長い薄い剥離を形成する。この現象は、HDPEにおいて観察され、そしてポリプロピレンを含む試験した他の材料では観察されず、そしてHDPE分子の高度な直線性および分子が低い力において次々と容易に滑ることによるものと考えられる。

20

#### 【0114】

HDPE剥離の問題は、非常に特定のテーパ角度を有するテーパダイ（下流方向に断面積が減少するダイ）を使用することによって本発明により軽減される。テーパ角度最小値は、この剥離問題を克服し、そして微細気泡材料を作るのに必要とされる最小圧力降下速度をなおも提供する能力によって影響される。約4度未満の角度は、商業的に妥当な速度でかつ許容可能な全圧力降下で微細気泡材料に必要な圧力降下速度を生み出さない。6度またはそれ以上の角度で、十分な圧力降下速度を達成することができ、そして剥離問題が完全に克服される。許容可能な構造を作る最大角度が存在する。約18度以上の角度では、微細気泡構造が吹き飛んでしまう傾向にあり、その結果ブロー成形目的に非常に乏しい気泡構造となってしまう。

30

#### 【0115】

剥離防止の結果は、予期されないものであった。いずれの理論にも結びつけるつもりはないが、核化の開始が生じる臨界的位置があるのでテーパダイが作用するものと信じる。この位置は、ポリマー/発泡剤熔融物（高分子材料および発泡剤の単相、非核化溶液）における圧力が、ポリマー中の発泡剤の飽和圧力を下回って降下する点によって規定される。この位置がダイの出口から離れすぎていると（距離により測定されたものではなく、滞留時間または核化されたポリマーが初期核化地点からポリマー押出物の離型が生じるダイの末端まで移動する時間により規定される）、成長する気泡に対するせん断力が非常に長時間作用する際に剥離が生じその結果熔融物が裂ける。位置がこの臨界地点より近い場合、発泡する熔融物は、裂けが生じるのに十分なせん断力を受けない。核化ランド長さに渡って一定でありそして圧力が核化装置に渡って直線的に減少する圧力降下速度が並行核化装置において、核化の点は、ダイの出口から非常にはなれて生じる。圧力降下速度が核化装置にわたって増加し、そして圧力がダイ出口の直近で減少するテーパダイにおいて、核化の点は、ダイ出口に非常に近い。せん断力がほんの短い時間しか作用せず、剥離が生じない結果となる。提案した理論は、剥離を除去し、なおかつ圧力降下速度の標準条件に合致させる特定のテーパ角度を選択せざるをえない。

40

#### 【0116】

本発明により製造された微細気泡材料を、ブロー成形加工、例えばブロー成形されたボトルの製造に使用することができる。加えて、フラットダイあるいは環状ダイ設計のいずれ

50

かにおいて、微細気泡HDP Eを含む微細気泡高分子材料のシートを製造することができる。本発明のシステムを用いて作成された材料もまた、熱成形することができる。ある実施の形態において、本発明のダイは、外側ダイ筐体に関してダイの内部ピンの移動により塊厚さを変更する能力を提供する。

#### 【0117】

ダイ角度および空隙開口率に加えて、欠陥のない微細気泡塊を作成するのに必要な圧力および圧力降下速度により特別なダイを記載することができる。

#### 【0118】

一群の実施の形態において、高密度ポリエチレン(HDP E)から本質的に構成されるフォーム製品を、化学発泡剤を使用することなしに製造することができる。本明細書において使用される高密度ポリエチレンは、 $0.94\text{ g/cm}^3$ 以上の密度を有するポリエチレンを言う。低密度ポリエチレンは、 $0.94\text{ g/cm}^3$ 未満の密度を有するポリエチレンを言う。かかる製品において、HDP Eは本質的に高分子成分であるが、製品は、当該技術分野に公知の種々の添加剤、例えば核化剤を含んでいる。従って、かかる製品は、残留化学発泡剤および化学発泡剤の反応副産物を含んでいない。この一群の実施の形態におけるいくつかの実施の形態において、HDP Eフォーム製品は、平均気泡寸法100ミクロン未満である。所定の場合、HDP Eフォーム製品は、平均気泡寸法50ミクロン未満であり、そしていくつかの場合、20ミクロン未満である。この一連の実施の形態における別の実施の形態において、HDP Eフォーム製品は、平均気泡寸法100ミクロン以上である。製品は、広範囲にわたる密度で製造することができる。所定の実施の形態において、空隙容量は、10%以上であり、いくつかの実施の形態において20%以上であり、他の実施の形態において50%以上である。好ましい一群の実施の形態において、製品は、10%から40%の間の空隙容量を有している。

#### 【0119】

高密度ポリエチレンフォーム製品の成形方法は、上記の通り物理的発泡剤の使用を用いている。この一群の実施の形態において、連続押出物と基本的には同一の形状であるHDP Eフォーム物品が製造される。すなわち、フォーム製品は、連続押出またはブロー成形を含む成形により製造される。押出に続いてあるいは成形に続いていくつかの気泡成長が生じ得るが、製品は、押出物または型とほぼ同様な面影を有する形状を維持する。すなわち、発泡されていない状態で押出または成形された物品と区別するために、代表的従来技術のバッチ法により行うように後者は、例えば発泡剤での飽和および膨張により発泡させる。

#### 【0120】

本発明のこれらおよび他の実施の形態の作用および効果を以下の実施例からより十分に理解されよう。以下の実施例は、本発明の利点を説明するためのものであり、本発明の全範囲を例示するものではない。

#### 実施例1 ブロー成形用のシステム

2 1/2mm 32:1 L/D一軸一次押出機(Akron Extruders, Canal Fulton, OH)および3 36:1 L/D一軸一次押出機(Akron Extruders, Canal Fulton, OH)を含むタンデム押出ラインを直角形状に配置した。301b/時まで供給可能な容量供給装置を、配合タルク添加物ペレットを一次押出機に計量添加できるように一次押出機の供給のどに搭載した。CO<sub>2</sub>の二次押出機への射出用の射出システムを、二次押出機の入口から約20直径で配置した。この射出システムは、各ポート176個の各々直径0.02インチの総計704個のオリフィス孔を含む4個の等間隔の周囲に放射状に配置されたポートを含んでいた。射出システムは、5500psiまでの圧力で0.2~121b/s/時の発泡剤の質量流速度を正確に計量添加するための空気作動制御弁を含んでいた。

#### 【0121】

一次押出機のスクリュは、従来の第一段の供給、輸送および計量添加部分および引き続いで発泡剤分散用の多数ねじ山(4個のねじ山)混合部分を含む二段スクリュが設けられ

ている。スクリュは、ポリマー／タルク濃縮物を供給し、熔融し、そして混合し、続いてポリマー中に分散された発泡剤の分散液の混合部分に導くために特別に設計されたスクリュとした。この一次押出機の外側を、長さ約 24 インチの配管を用いて二次押出機の内側に接続した。

#### 【0122】

二次押出機は、ポリマーを冷却しそして微細発泡材料先駆体の圧力プロファイルを維持するために特別に設計された深溝スクリュデザインを発泡剤の射出と二次押出機の入口に取り付けられたギアポンプ (LCI Corporation, Charlotte, NC) との間に備えている。ギアポンプは、加熱／冷却用の 10,000 psi の評価排出圧で最大出力 250 lb / 時の出力で操作する一体ジャケットが備えられていた。

10

#### 【0123】

このシステムは、ギアポンプからの出口でダイアダプタおよび垂直方向に搭載されたブロー成形ダイ (Magic Company, Monza, Italy) を備えていた。ダイアダプタは、ダイの入口直前の熔融温度と圧力の測定のためのタップが備えられていた。ブロー成形ヘッドは、従来のスパイダー型流れ分布流路および選択した工具に依存して種々に出口空隙を提供する固定位置端に対してダイを動かすダイ調整システムを含んでいた。

#### 【0124】

ツーピースボトル成形型を第二段階としてサンプルボトルの手動成形用の設備に取り付けた。型の一方の半分を、固定設備に取り付け、他方を直線案内板に取り付けた。固定した一方の型に設けた機敏に作用する止め具は、型を閉じる機構を提供した。柔軟なホースを用いて 0 ~ 50 psi 調節装置に装着された先端を尖らせたスチール製の管の短い部分は、ブローシステムを提供した。成形直径を、キャップ面積約 1 インチから 2 ~ 3 インチのボトル本体まで変化させた。ボトル型の全キャビティー長さは、約 10 インチとした。

20

#### 実施例 2 : 塊およびボトル成形

高密度ポリエチレン (Equistar LR 5403) ペレットを実施例 1 に記載の押出ラインのメインホッパに導入し、そして予備配合したタルク濃縮物 (HDPE を基材中に 50 % タルク) を添加剤供給ホッパに導入した。ブロー成形ヘッドに装着された工具は、出口直径 0.663 インチおよびテーパ角 6.2° を有するダイおよび出口直径 0.633 インチおよびテーパ角 2° を有するチップを含んでいた。このチップおよびダイは、8.2° の分裂角度を提供した。

30

#### 【0125】

押出機およびギアポンプ rpm を調整して一次押出機に対して約 78 rpm の速度で、二次押出機に対して 32 rpm およびギアポンプに対して 50 rpm で約 210 lb / 時の出力を提供するように調整した。二次パレル温度を、ダイへの入口で約 315 °F の熔融温度を維持するように設定した。添加物供給装置を、設定して約 111 lb / 時の出力を提供して材料中にポリマー質量に対して約 2.7 % タルクとした。CO<sub>2</sub> 発泡剤を 3.31 lb / 時の基準速度で射出して材料中にポリマー質量に対して約 1.6 % 発泡剤とした。

#### 【0126】

上記条件により、0.74 gm / cc の密度で厚さ 0.045 インチ、直径 1.3 インチの塊を製造した。0.95 gm / cc の標準固体材料密度に基づいて、達成した密度減少は 23 % であった。

40

#### 【0127】

サンプルボトルを以下の方法で製造した。長さ約 16 インチの塊を押出成形し、手動で押出機から除去し、そして直ちに型内に配置した。型の量半分以上を直ちに閉じ、そして挟んだ。空気調整装置を 20 psi に設定し、次いで先の尖った管を用いて型の頂部で塊を突き刺し、そして型の端部で閉じられている塊の ID に空気を導入した。

#### 【0128】

上記条件により、密度 0.70 gm / cc で厚さ 0.015 インチおよび直径約 2.5 インチのボトルが製造された。

50

実施例 3 : 塊およびボトル成形

高密度ポリエチレン (Equistar LR 5403) ペレットを実施例 1 に記載の押出ラインのメインホッパに導入し、そして予備配合したタルク濃縮物 (HDPE を基材中に 50% タルク) を添加剤供給ホッパに導入した。ブロー成形ヘッドに装着された工具は、出口直径 0.675 インチおよびテーパ角 4.0° を有するダイおよび出口直径 0.633 インチおよびテーパ角 2° を有するチップを含んでいる。このチップおよびダイは、分裂角度 6.0° を提供する。

【0129】

押出機およびギアポンプ rpm を調整して一次押出機に対して約 66 rpm の速度で、二次押出機に対して 30 rpm およびギアポンプに対して 40 rpm で約 180 lb / 時の出力を提供するように調整した。二次バレル温度を、ダイへの入口で約 310°F の溶融温度を維持するように設定した。添加剤供給装置を、設定して約 18 lb / 時の出力を提供して材料中にポリマー質量に対して約 5.3% タルクとした。N<sub>2</sub> 発泡剤を 0.6 lb / 時の基準速度で射出して材料中にポリマー質量に対して約 0.33% 発泡剤とした。

【0130】

上記条件により、0.95 gm / cc の密度で厚さ 0.080 インチ、直径 1.2 インチの塊を製造した。0.95 gm / cc の標準固体材料密度に基づいて、達成した密度減少は 29% であった。

【0131】

サンプルボトルを以下の方法で製造した。長さ約 16 インチの塊を押出成形し、手動で押出機から除去し、そして直ちに型内に配置した。型の量半分を直ちに閉じ、そして挟んだ。空気調整装置を 40 psi に設定し、次いで先の尖った管を用いて型の頂部で塊を突き刺し、そして型の端部で閉じられている塊の ID に空気を導入した。

【0132】

上記条件により、密度 0.79 gm / cc で厚さ 0.037 インチおよび直径約 2.0 インチのボトルが製造された。

実施例 4 充填材のない微細気泡ポリプロピレン材料の押出し

2.5 インチ、32:1 L/D 一軸一次押出機および 3.0 インチ 34:1 L/D 一軸一次押出機を含むタンデム押出ライン (Akron Extruders, Canal Fulton, OH) を直角形状に配置した。CO<sub>2</sub> の二次押出機への射出用の射出システムを、二次押出機の入口から約 20 直径で配置した。

【0133】

この射出システムは、各ポート 176 個の各々直径 0.02 mm で総計 704 個のオリフィス孔を含む 4 個の等間隔の周囲に放射状に配置されたポートを含んでいた。この射出システムは、5500 psi までの圧力で 0.2 ~ 121 lbs / 時の発泡剤の質量流速を正確に計量添加するための空気作動制御弁を含んでいた。

【0134】

一次押出機のスクリュは、従来の第一段階供給、輸送および計量添加部分および引き続いての発泡剤分散用の多数のねじ山 (4 個のねじ山) 混合部分を含む二段階スクリュが備えられていた。スクリュは、第一段階計量添加部分と発泡剤射出点との間の最小の圧力降下で発泡剤の高圧射出を行うように設計されている。混合部分は、オリフィス孔をねじ山が擦る (開閉する) ように射出ポートで不連続となっている 4 個のねじ山を含んでいた。80 RPM のスクリュ速度で、各オリフィス孔を 1 秒当り 5.3 回の頻度でねじ山が擦った。混合部分および射出システムは、発泡剤および高分子材料の単相溶液を迅速に確立した。

【0135】

射出システムは、5500 psi までの圧力で 0.2 ~ 121 lbs / 時の質量流速を正確に計量添加するための空気作動制御弁を含んでいた。

【0136】

二次押出機は、発泡剤の射出と 1500 psi 以下、そしてほとんどの場合にはかなり少

10

20

30

40

50

ない範囲で変化する核化点（この場合はダイ）の点までの入口までの間の微細発泡材料先駆体の圧力プロファイルを維持する能力を提供する不連続の深溝、3個のねじ山に冷却スクリュを備えていた。

#### 【0137】

このシステムは、材料状態を正確に監視するために発泡剤射出ポートの直前からダイへの入口までの間の場所のタンデムシステム中に6箇所以上に熔融流の温度および圧力の測定を行う装置を含んでいた。スクリュに沿って、熔融温度を赤外線装置で測定して熔融流の崩壊を防いだ。

#### 【0138】

ポリエチレンペレットをホッパから押出システムに重力送りした。使用した等級は、標準  
10  
メルトフローインデックス0.5 g / lを有する標準ホモポリマー樹脂Monte11's

6823とした。高分子材料は、核化材を本質的に含んでいなかった。一次スクリュ速度は、90 R P Mとし、材料約84 l b s / 時の全出力とした。二次スクリュ速度は、5 R P Mとした。二次押出機のパレル温度を、二次押出機の端部で測定して386度Fの熔融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、4.0 l b s / 時の速度で射出して、溶融物中4.8%の発泡剤とした。二次押出機の排出においてダイアダプタを4.5インチ幅および0.034の空隙のダイを有するフラットシートT型ダイと接続した。出口寸法0.015インチの一定に減少する空隙を有する別の核化装置をダイ出口の0.5インチ内に配置した。ダイは、熔融表示装置および圧力表示装置の両方を有していた。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2120から3490 p s iの間に維持した。  
20

#### 【0139】

図7は、平均直径約25ミクロンを有する気泡の均一な分散を示すシートの断面のSEM画像の写真である。このシートは、約0.033インチ(0.83 mm)の厚さを有していた。微細気泡フォームの密度は、約0.63 g / c m<sup>3</sup> (391 l b s / f t<sup>3</sup>)であった。

#### 実施例5 充填材のない微細気泡ポリプロピレン材料の押出し

上記の実施例4に記載したのと同じ押出システム、ダイおよびポリプロピレン等級をこの実施例に使用した。高分子材料は、核化材を本質的に含んでいなかった。一次スクリュ速度は、75 R P Mとし、材料約60 l b s / 時の全出力とした。二次スクリュ速度は、20 R P Mとした。二次押出機のパレル温度を、二次押出機の端部で測定して386度Fの熔融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、2.5 l b s / 時の速度で射出して、溶融物中4.2%の発泡剤とした。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2180から3650 p s iの間に維持した。  
30

#### 【0140】

循環油を用いて100°Fに保持された標準3ロールスタックを使用してシートを取り出した。取り出し速度は、約30 f t / 分として約0.036インチ(0.93 mm)の厚さを有する最終シートを得た。図8は、一般に非微細気泡構造を示すシートの断面のSEM画像の写真である。平均気泡寸法は、直径最大120ミクロンで約65 mmであった。

#### 【0141】

実施例4で製造されたシートと比較して実施例5で製造されたシートの平均気泡寸法が大きいのは、主として核化剤を使用せずに実施例5において低い発泡剤濃度を使用したためである。  
40

#### 実施例6 タルク充填材を有する微細気泡ポリプロピレン材料の押出し

上記の実施例4に記載したのと同じポリプロピレン材料および押出システムを使用してポリエチレンペレットをホッパから押出システムに重力送りした。一次スクリュ速度は、48 R P Mとし、材料約100 l b s / 時の全出力とした。二次スクリュ速度は、16 R P Mとした。オーガー型供給装置を用いてタルク/PPペレット濃縮物(Sparatech Polyc om社製EP54140 A1)をホッパに供給した。オーガーにおけるスクリュ速度を設定してホッパに12.5 l b / 時のタルク濃縮物を運んだ。この速度は、全材料出力に基づいて12.5質量%に相当した。この濃縮物がタルク40質量%であったので、得られた配合には、タルク約5%が含有していた。二次押出機のパレル温度を  
50

、二次押出機の端部で測定して424度Fの熔融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、0.5 l b s / 時の速度で射出して、熔融物中0.5%の発泡剤とした。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、1580から1900 p s i の間に維持した。二次押出機の端部に設置されたダイは、開口部11インチおよび空隙0.03インチを有するT型フラットダイとした。0.5インチ最終ランド長を有するダイリップ部は、平行であった。ダイリップを渡る圧力降下速度は、0.07 G P a / s であった。

【0142】

100°Fに保持した同一の3ロールスタックを使用して、シートを11.4 f t / 分で取り出し、厚さ0.038インチ(0.97mm)のシートとした。図9は、平均直径約50ミクロンのかなり均一の一次独立気泡を示すシートの断面のSEM画像の写真である。得られたシートの密度は、0.71 g / c c (44.3 l b s / f t<sup>3</sup>)であった。

10

【0143】

実施例6は、比較的低いガス百分率および比較的低い圧力降下速度を使用した中間レベル範囲のタルクを核化剤として含む微細気泡ポリプロピレンの製造を説明するものである。  
実施例7 タルクおよび二酸化チタン充填材を有する微細気泡ポリプロピレン材料の押出し

二酸化チタン/PP濃縮物を手動でタルク濃縮物と二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)濃縮物1部に対してタルク濃縮物4部の比率で混合する以外、実施例6に記載されたものと同一のシステムを使用した。二酸化チタン濃縮物は、約TiO<sub>2</sub>40質量%有しているもので、この充填材は、タルク約80%とTiO<sub>2</sub>20%とから構成されていた。一次スクリュ速度は、48 R P Mとし、材料約100 l b s / 時の全出力とした。濃縮ペレットのブレンドを、12.5 l b / 時でオーガー供給装置により供給し、ポリプロピレンマトリックス中核化剤5%を含有する最終配合とした。二次押出機のパレル温度を、二次押出機の端部で測定して424°Fの熔融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、0.6 l b s / 時の速度で射出して、熔融物中0.6%の発泡剤とした。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、1550から1900 p s i の間に維持した。二次押出機の端部に設置されたダイは、実施例6に記載されたものと全ての点において同一とした。ダイリップを渡る圧力降下速度は、0.07 G P a / 秒であった。

20

【0144】

同一の3ロールスタックを用いて、11.7 f t / 分の取り出し速度により厚さ0.040インチ(1.0mm)および密度0.73 g / c c (45.6 l b s / f t<sup>3</sup>)のシートが得られた。図10は、平均直径約40ミクロンのかなり均一な一次独立気泡を示すシートの断面のSEM画像の写真である。

30

【0145】

実施例7は、核化剤としてタルクおよびTiO<sub>2</sub>を含む微細気泡ポリプロピレンの製造を説明するものである。

実施例8 5%タルクが充填された微細気泡ポリプロピレン管状成形体

N R M ( P a w c a t u c k , C T ) 2.5インチ44/1 L / D ロング単一押出ラインは、供給部分から約25直径の距離でCO<sub>2</sub>の射出用のシステムが設けられていた。この射出システムは、各ポート176個の各々直径0.02インチの総計1668個のオリフィス孔を含む4個の等間隔の周囲に放射状に配置されたポートを含んでいた。

40

【0146】

押出機は、従来の第一段階供給、遮断ねじ山輸送および計量添加部分および引き続いての発泡剤分散用の多数のねじ山(6個のねじ山)混合部分を含む二段階スクリュが備えられていた。スクリュは、第一段階計量添加部分と発泡剤射出点との間の最小の圧力降下で発泡剤の高圧射出を行うように設計されている。スクリュの第二段階は、オリフィス孔をねじ山が擦る(開閉する)ように射出ポートで不連続となっている4個のねじ山を含んでいた。80 R P Mのスクリュ速度で、各オリフィス孔を1秒当り8回の頻度でねじ山が擦った。混合部分および射出システムは、発泡剤および高分子材料の単相溶液を迅速に確立した。射出システムは、5500 p s i までの圧力で0.2~12 l b s / 時の質量流速を

50

正確に計量添加するための空気作動制御弁を含んでいた。

【0147】

スクリュの第二段階は、ポリマー溶融流を冷却する能力を提供する不連続の深溝の3個のねじ山が備えられていた。

【0148】

このシステムは、押出機の端部においてダイアダプタおよび空隙0.34インチ、内径0.4インチおよびランド長さ2インチを有する円筒形の環状ダイを含んでいた。ダイアダプタは、ダイの入口直前に溶融温度および圧力を測定するためのタップが備えられていた。

【0149】

このシステムは、材料状態を正確に監視するために発泡剤射出ポートの直前からダイへの入口までの間の場所のシステム中に7箇所以上に溶融流の温度および圧力の測定を行う装置を含んでいた。スクリュに沿って、溶融温度を赤外線装置で測定して溶融流の崩壊を防いだ。

【0150】

標準メルトフローインデックス0.5 g/lを有する標準ホモポリマー樹脂 Solvay's HB1301をベース樹脂として使用した。ホモポリマーマトリックス (Montell Astryn 65F4-4) 中にタルク40質量%が分散されたペレットから成るタルク濃縮物を質量損失型ブレンドシステムでブレンドしてタルク5質量% (タルク濃縮物12.5%) を含有する混合物を製造した。次いで、この混合物をホッパから押出システムに重力送りした。一次スクリュ速度は、50RPMとし、材料約541bs/時の全出力とした。バレル温度を、押出機の端部で測定して422度Fの溶融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、0.31bs/時の速度で射出して、溶融物中0.55%の発泡剤とした。ダイアダプタを押出機の排出に装着し、外径0.18インチおよびランド長0.15インチで空隙0.025インチを有する円筒形環状ダイと接続した。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2430から3540psiの間に維持した。ダイリップを渡る圧力降下速度は、11.2GPa/秒であった。

【0151】

図11は、管壁の断面に渡って分散された直径約50ミクロンの一般的球状気泡を示す押出物の断面のSEM画像の写真である。成形体の壁厚は、約0.008インチ(0.21mm)であった。成形物外径は、約0.26インチ(6.60mm)であった。材料密度は、約0.51g/cm<sup>3</sup>(321bs/ft<sup>3</sup>)であった。

【0152】

実施例8は、中間レベル量のタルクを核化剤として用い一方比較的少量の発泡剤および比較的高い圧力降下速度を用いた薄い微細気泡ポリプロピレン材料の製造を説明するものである。

実施例9 3%タルクが充填された微細気泡ポリプロピレン管状成形体

タルク3%(7.5%タルク濃縮物)を用いた以外実施例8に記載されたものと同じのベースポリプロピレン等級を有する樹脂配合物をブレンドし、そしてホッパから押出システムに重力送りした。一次スクリュ速度は、50RPMとし、材料約541bs/時の全出力とした。バレル温度を、押出機の端部で測定して427°Fの溶融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、0.271bs/時の速度で射出して、溶融物中0.5%の発泡剤とした。実施例8に記載のダイアダプタを押出機の排出に装着した。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2650から3900psiの間に維持した。ダイリップを渡る圧力降下速度は、12.4GPa/秒であった。

【0153】

図12は、管壁の断面に渡って分散された直径約60ミクロンの一般的球状気泡を示す押出物の断面のSEM画像の写真である。成形体の壁厚は、約0.010インチ(0.25mm)であった。成形物外径は、約0.26インチ(6.60mm)であった。材料密度は、約0.52g/cm<sup>3</sup>(32.41bs/ft<sup>3</sup>)であった。

【0154】

実施例 9 で製造された材料は、実施例 6 における核化剤の存在より少ないために実施例 5 で製造された材料と比較して大きい平均気泡寸法を有する。

#### 実施例 10 1%タルクが充填された非微細気泡ポリプロピレン管状成形体

タルク 1% (2.5%タルク濃縮物) を用いた以外実施例 8 に記載されたものと同じのベースポリプロピレン等級を有する樹脂配合物をブレンドし、そしてホッパから押出システムに重力送りした。一次スクリュ速度は、50RPMとし、材料約 54lbs/時の全出力とした。バレル温度を、押出機の端部で測定して 428°F の熔融温度を維持するように設定した。CO<sub>2</sub>発泡剤を、0.48lbs/時の速度で射出して、熔融物中 0.9% の発泡剤とした。実施例 8 に記載のダイアダプタを押出機の排出に装着した。射出部分とダイの入口との間の圧力プロファイルは、2600 から 3880 psi の間に維持した。ダイリップを渡る圧力降下速度は、12.4 GPa/秒であった。

10

#### 【0155】

図 13 は、管壁の断面に渡って分散された直径約 150 ミクロンの一般的球状気泡を示す押出物の断面の SEM 画像の写真である。成形体の壁厚は、約 0.018 インチ (0.46 mm) であった。成形物外径は、約 0.26 インチ (6.60 mm) であった。材料密度は、約 0.53 g/cm<sup>3</sup> (33.1 lbs/ft<sup>3</sup>) であった。

#### 【0156】

中間レベル範囲の核化剤 (1%タルク) より少ない量で製造された実施例 10 で製造された材料は、非微細気泡性であった。

#### 実施例 11 ~ 14 高密度ポリエチレン微細気泡フォーム

20

2 1/2 mm 32:1 L/D 一軸一次押出機 (Akron Extruders, Canal Fulton, OH) および 3 36:1 L/D 一軸一次押出機 (Akron Extruders, Canal Fulton, OH) を含むタンデム押出ラインを直角形状に配置した。301b/時まで供給可能な容量供給装置を、配合タルク添加物ペレットを一次押出機に計量添加できるように一次押出機の供給のどに搭載した。CO<sub>2</sub>の二次押出機への射出用の射出システムを、二次押出機の入口から約 8 直径で配置した。この射出システムは、各ポート 176 個の各々直径 0.02 インチの総計 704 個のオリフィス孔を含む 4 個の等間隔の周囲に放射状に配置されたポートを含んでいた。射出システムは、5500 psi までの圧力で 0.2 ~ 121b/時の発泡剤の質量流速を正確に計量添加するための空気作動制御弁を含んでいた。

30

#### 【0157】

一次押出機のスクリュは、供給、計量添加およびポリマー/タルク濃縮物の混合および引き続いてのポリマー中への発泡剤の分散のための分散部分を提供するために特別に設計されたものである。この一次押出機の出口を、長さ約 24 インチの配管を用いて二次押出機の入口に接続した。

#### 【0158】

二次押出機は、ポリマーを冷却しそして微細発泡材料先駆体の圧力プロファイルを維持するために特別に設計された深溝スクリュデザインを発泡剤の射出と二次押出機の入口に取り付けられたギアポンプ (LCI Corporation, Charlotte, NC) との間に備えている。ギアポンプは、加熱/冷却用の 10,000 psi の評価排出圧で最大出力 2501b/時の出力で操作する一体ジャケットが備えられていた。

40

#### 【0159】

このシステムは、ギアポンプからの出口でダイアダプタおよび垂直方向に搭載されたブロー成形ダイ (Magic Company, Monza, Italy) を備えていた。ダイアダプタは、ダイの入口直前の熔融温度と圧力の測定のためのタップ備えられていた。ブロー成形ヘッドは、従来のスパイダー型流れ分布流路および選択した工具に依存して種々に出口空隙を提供する固定位置端に対してダイを動かすダイ調整システムを含んでいた。

#### 【0160】

上記のシステムを用いて、実施例 11 ~ 14 に記載された中間範囲の核化剤を含む微細気

50

泡HDPEフォームサンプルを製造した。製造条件および得られた成形体の特徴を以下の通り要約する。

【0161】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
タルク%	2.5	6.5	2.5	5.0
ガス種	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
ガス%	1.3	1.3	0.33	0.33
熔融温度 (° F)	311	311	318	318
出力 (lb/時)	120	120	217	218
dP/dt(GPa/秒)	3.9	3.9	3.5	3.5
気泡寸法 (μm)	53	29	50	34

10

実施例15： 微細気泡押出システム

二次押出機がポリマーを冷却し、そして発泡剤の射出とダイアダプタへの入口との間の微細気泡材料前駆体の圧力プロフィールを保持しそして成形型の下に垂直に設けられた深溝、多数ねじ山スクリュデザインが設けられた (Magic, Company, Monza, Italy) 以外、実施例1に記載のタンデム押出システムを使用した。ダイアダプタは、ダイへの入口の直前の熔融温度および圧力の測定用のタップが備えられていた。ブロー成形ヘッドは、従来のスパイダー型流れ分布流路および選択した工具に依存して種々に出口空隙を提供する固定位置端に対してダイを動かすダイ調整システムを含んでいた。

実施例16： 比較例：剥き出し塊形成

20

高密度ポリエチレン (EQUISTAR LR 5403) ペレットを、実施例15に記載の押出ラインのメインホッパに導入した。ブロー成形ヘッドに装着した工具は、出口直径1.227を有するダイおよび出口直径1.181およびテーパ角2°を有するチップを含んでいた。工具構成は、出口空隙0.023インチおよびテーパ角2°をもたらしした。

【0162】

押出機を一次押出機に対して約58rpmおよび二次押出機に対して25rpmの速度で約140lb/時の出力を提供するように調整した。二次バレル温度を、ダイへの入口で約305°Fの熔融温度を維持するように設定した。添加物供給装置を停止し、そして配合タルクは添加しなかった。CO<sub>2</sub>発泡剤を4.8lb/時の基準速度で射出して材料中にポリマー質量に対して約3.4%発泡剤とした。

30

【0163】

上記条件において、ポリマーの核化の点からダイが出る時間を約0.060秒とした。これらの条件により、剥き出し成形物が製造された。

実施例17： 微細気泡押出システム

ギアポンプ (LCI Corporation, Charlotte, NC) を二次押出機とヘッドへの入口との間に設置した以外は実施例15のようなシステムを用いた。ギアポンプは、加熱/冷却用の10,000psiの評価排出圧で最大出力250lb/時の出力で操作する一体ジャケットが備えられていた。

実施例18： 塊形成

40

高密度ポリエチレン (EQUISTAR LR 5403) ペレットを実施例17に記載の押出ラインのメインホッパに導入した。ブロー成形ヘッドに装着された工具は、0.685インチ出口直径を有するダイおよび出口直径0.623インチおよびテーパ角2°を有するチップを含んでいる。このチップおよびダイは、4°の分裂角度を提供する。

【0164】

押出機およびギアポンプrpmを調整して一次押出機に対して約78rpmの速度で、二次押出機に対して32rpmおよびギアポンプに対して50rpmで約210lb/時の出力を提供するように調整した。二次バレル温度を、ダイへの入口で約315°Fの熔融温度を維持するように設定した。添加物供給装置を、設定して約11lb/時の出力を提供して材料中にポリマー質量に対して約2.7%タルクとした。CO<sub>2</sub>発泡剤を2.21

50

b / 時の基準速度で射出して材料中にポリマー質量に対して約 1 . 0 % 発泡剤とした。

#### 【 0 1 6 5 】

上記条件において、ポリマーの核化の点からダイが出る時間を約 0 . 0 0 2 秒とした。これらの条件により、剥き出しのない平均気泡寸法約 7 0 ミクロンの良好なフォームが得られた。

#### 実施例 1 9 : 塊形成

高密度ポリエチレン ( E q u i s t a r L R 5 4 0 3 ) ペレットを実施例 1 7 に記載の押出ラインのメインホッパに導入した。ブロー成形ヘッドに装着された工具は、出口直径 0 . 6 6 1 インチおよびテーパ角 4 ° を有するダイおよび出口直径 0 . 6 3 3 インチおよびテーパ角 2 ° を有するチップを含んでいる。このチップおよびダイは、分裂角度 6 . 0 ° を提供する。

#### 【 0 1 6 6 】

押出機およびギアポンプ r p m を調整して一次押出機に対して約 6 2 r p m の速度で、二次押出機に対して 3 7 r p m およびギアポンプに対して 5 0 r p m で約 2 1 2 l b / 時の出力を提供するように調整した。二次バレル温度を、ダイへの入口で約 3 1 5 ° F の熔融温度を維持するように設定した。添加物供給装置を、設定して約 1 1 l b / 時の出力を提供して材料中にポリマー質量に対して約 2 . 7 % タルクとした。添加剤供給装置を約 1 1 l b / 時の出力を提供するように設定し、材料中 2 . 7 質量 % ポリマーとした。C O <sub>2</sub> 発泡剤を 3 . 2 l b / 時の基準速度で射出して材料中にポリマー質量に対して約 1 . 5 % 発泡剤とした。

#### 【 0 1 6 7 】

上記条件において、ポリマーの核化の点からダイが出る時間を約 0 . 0 0 3 秒とした。これらの条件により、剥き出しのない平均気泡寸法約 1 9 ミクロンの良好なフォームが得られた。

#### 【 0 1 6 8 】

本明細書に掲載した全てのパラメータが例示を意味しそして実際のパラメータが本発明の方法および装置を使用する特定の用途に依存することは当業者に自明である。従って、上記の実施形態は例示のためだけに表されそして添付の請求の範囲およびその均等範囲内で特に記載した以外もの以外に実施できることが理解される。

#### 【 図面の簡単な説明 】

図 1 は、本発明の射出吹込み成形システムを図示し；  
 図 2 は、図 1 の射出吹込み成形システムの略図であり；  
 図 3 は、比較的より薄い微孔性材料を押し出すように適合した、図 2 の略図であり；  
 図 4 は、図 2 のもう 1 つの実施態様の略図であり；  
 図 5 は、マルチホール発泡剤供給オリフィス配置及び押し出しスクリーンを図示し；  
 図 6 は、微孔性フォームを製造するための押し出しシステムの二者択一的実施態様を図示し；  
 図 7 は、実施例 4 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 8 は、実施例 5 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 9 は、実施例 6 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 1 0 は、実施例 7 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 1 1 は、実施例 8 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 1 2 は、実施例 9 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真であり；  
 図 1 3 は、実施例 1 0 で製造された材料の断面の S E M の顕微鏡写真である。

【図 1】

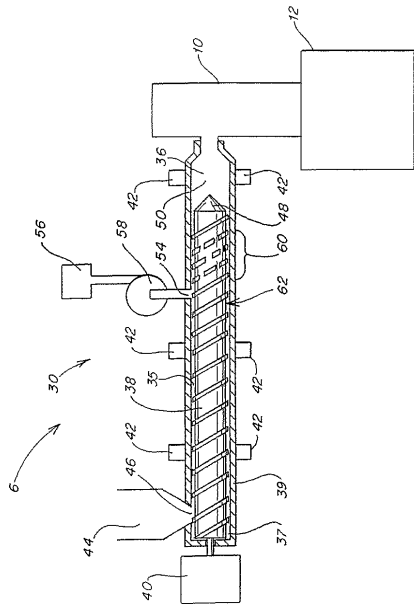


FIG. 1

【図 2】

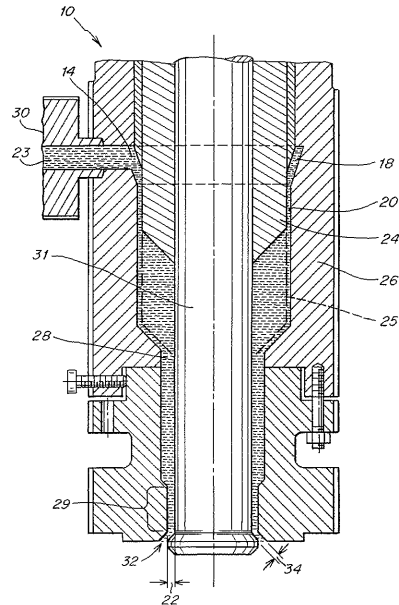


FIG. 2

【図 3】

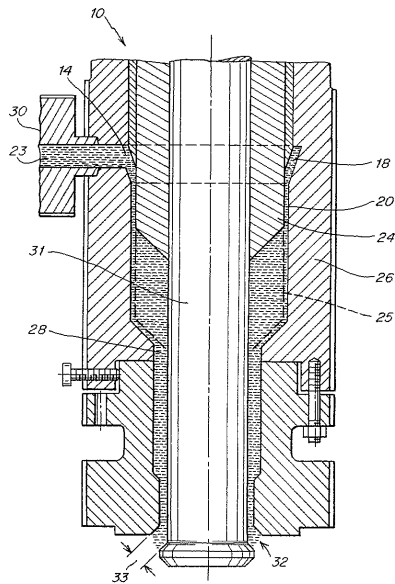


FIG. 3

【図 4】

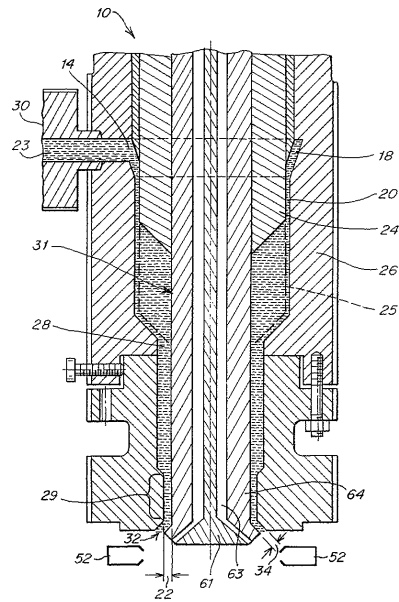


FIG. 4

【図 5】

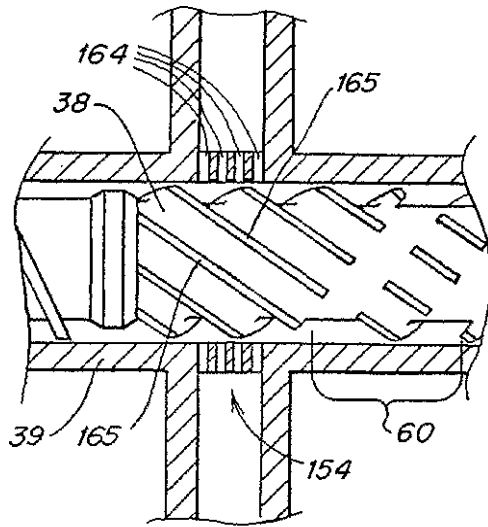


FIG. 5

【図 6】

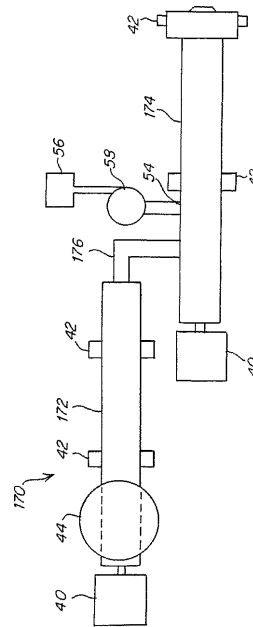
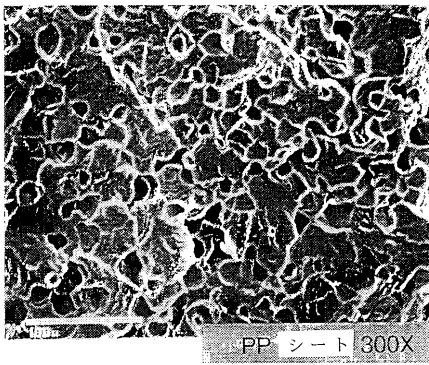


FIG. 6

【図 7】



【図 8】

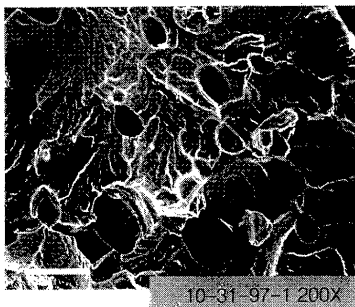


Fig. 8

【図 9】

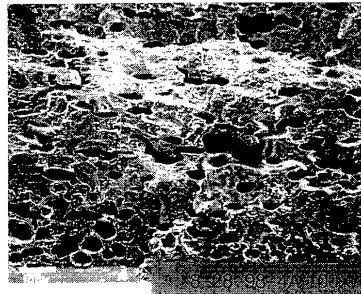


Fig. 9

【図 10】

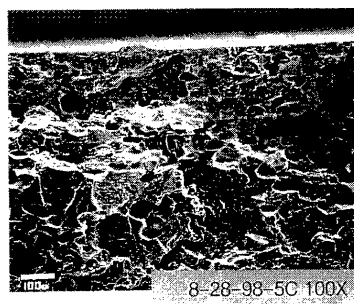


Fig. 10

【図 1 1】

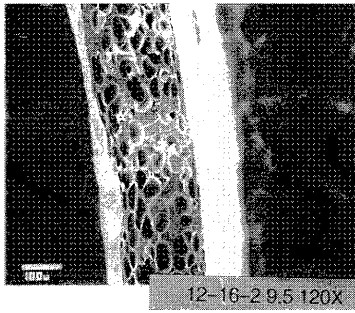


Fig. 11

【図 1 3】

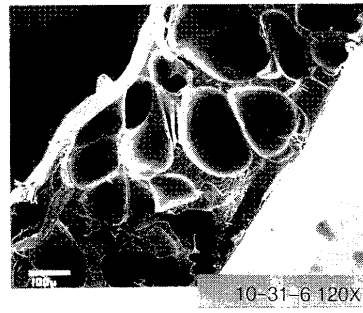


Fig. 13

【図 1 2】

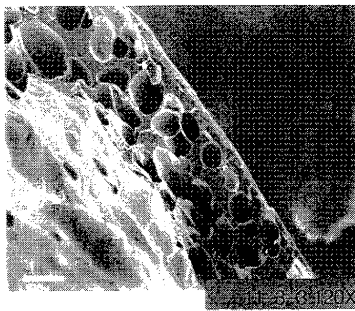


Fig. 12

## フロントページの続き

(74)代理人 100077506

弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 アンダーソン, ジェレ・アール

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 9 5 0 , ニューベリーポート, ボイルストン・ストリート  
1 5

(72)発明者 ストラフ, リチャード・エス

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 9 4 5 , マーブルヘッド, シェルドン・ロード 2

(72)発明者 オカモト, ケルヴィン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 1 1 , ボストン, アトランティック・アベニュー 7 1  
7 , ナンバー 3 エイ

(72)発明者 ブリザード, ケント

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 1 6 , アシュランド, エリオット・ストリート 2 2 1

(72)発明者 パーリック, デイヴィッド

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 8 3 3 , ジョージタウン, ソーミル・ウェイ 2 3

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 5 7 5 8 5 ( J P , A )

特開平 0 8 - 2 5 3 6 1 4 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 3 0 9 4 3 4 ( J P , A )

特開平 1 0 - 1 3 0 4 1 9 ( J P , A )

特開平 1 0 - 0 4 5 9 3 6 ( J P , A )

特開平 0 7 - 1 3 8 3 9 8 ( J P , A )

特開平 0 6 - 2 6 6 3 6 4 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 2 1 6 8 3 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/00

B29C 49/00

B65D 1/00