

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月5日(05.04.2018)



(10) 国際公開番号
WO 2018/062444 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/06 (2006.01) LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035362
- (22) 国際出願日: 2017年9月28日(28.09.2017) 添付公開書類:
- (25) 国際出願の言語: 日本語 一 国際調査報告(条約第21条(3))
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-193895 2016年9月30日(30.09.2016) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 健次 (MIYAZAKI, Kenji); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜3535番地 積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル 8 階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) Title: CLOSED CELL RESIN FOAM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 独立気泡樹脂発泡体及びその製造方法

(57) Abstract: This closed cell resin foam has closed cells, and the static friction coefficient of the surface of the closed cell resin against a SUS plate is 0.30-0.70 as measured in accordance with JIS K7125.

(57) 要約: 本発明の独立気泡樹脂発泡体は、独立気泡を有し、表面の J I S K 7 1 2 5 により測定される S U S 板に対する静摩擦係数が 0. 3 0 ~ 0. 7 0 である。



WO 2018/062444 A1

明 細 書

発明の名称：独立気泡樹脂発泡体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、独立気泡樹脂発泡体、特に、防水シール材等のシール材として使用される独立気泡樹脂発泡体に関する。

背景技術

[0002] ノート型パーソナルコンピューター、携帯電話、スマートフォン、タブレット、携帯音楽機器等の携帯機器においては、電気部品が浸水することを防止するために、電気部品周辺に防水シール材が使用されることがある。防水シール材としては、優れた柔軟性とシール性とを兼ね備えることから、独立気泡発泡体が使用される。独立気泡発泡体は、例えば、特許文献1に開示されるように、発泡剤を配合したポリオレフィン系樹脂を発泡させることにより得られることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-53179号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 独立気泡発泡体は、発泡剤の発泡により表面に微細な凹凸ができ、その微細な凹凸により平滑性が損なわれることがある。平滑性が損なわれた発泡体は、防水シール材として使用すると、周辺部品との密着力が低くなり、さらには、周辺部品との間に溝状の空間を発生させ、その空間が水の通路となつて、防水性を低下させる。

本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、防水性等のシール性が良好となる独立気泡発泡体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、鋭意検討の結果、発泡体表面の摩擦係数を所定の範囲とする

ことで上記課題を解決できることを見出し、以下の本発明を完成させた。本発明は、以下の〔1〕～〔9〕を提供する。

〔1〕独立気泡を有し、表面のJIS K7125により測定されるSUS板に対する静摩擦係数が0.30～0.70である独立気泡樹脂発泡体。

〔2〕独立気泡発泡体を構成する樹脂がポリオレフィン樹脂を含む上記〔1〕に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔3〕前記ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂である上記〔2〕に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔4〕発泡倍率が1.8～20倍である上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔5〕平均気泡径が、MDにおいて30～350 μ m、TDにおいて30～400 μ m、ZDにおいて10～150 μ mである上記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔6〕ZDにおける平均気泡径に対するMDにおける平均気泡径の比が1.5～8であるとともに、ZDにおける平均気泡径に対するTDにおける平均気泡径の比が1.5～9である上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔7〕前記独立気泡樹脂発泡体が架橋されたものであり、その架橋度が15～60質量%である上記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔8〕厚さが0.02～1mmである上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。

〔9〕上記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載される独立気泡樹脂発泡体の製造方法であって、樹脂及び熱分解型発泡剤を含む発泡性組成物を発泡させて発泡中間体を得て、前記発泡中間体表面の発泡に起因して生じた凹凸が平滑化されるように、前記発泡中間体を延伸させる、独立気泡樹脂発泡体の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明では、防水性等のシール性が良好となる独立気泡樹脂発泡体を提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明の実施形態を参照しつつ詳細に説明する。

[独立気泡樹脂発泡体]

本発明の独立気泡樹脂発泡体（以下、発泡体ともいう）は、独立気泡を有し、かつ表面のJIS K 7125により測定されるSUS板に対する静摩擦係数が0.30～0.70となるものである。

独立気泡樹脂発泡体においては、静摩擦係数が0.30未満となると、発泡体の表面の平滑性が良好とならず、防水性等のシール性を良好にすることができない。また、0.70より大きくなると、ポリオレフィン樹脂等の各種樹脂により発泡体を製造することが難しくなる。静摩擦係数を良好にしつつ、発泡体を容易に製造することができるようにするためには、上記静摩擦係数は、0.35～0.65が好ましく、0.40～0.65がさらに好ましい。

[0008] 本発明の発泡体は、独立気泡を有するものであり、独立気泡率が70%以上となるものである。したがって、発泡体の内部に包含された気泡は概ね独立気泡となり、防水性等のシール性が良好となる。発泡体の独立気泡率は、薄厚の場合でも高い防水シール性等の各種シール性を確保する観点から、好ましくは80%以上、より好ましくは90～100%である。なお、独立気泡率は、ASTM D 2856（1998）に準拠して求めることができる。

[0009] 独立気泡率は、より詳細には下記の要領で測定できる。

まず、発泡体から一辺が5cmの平面正方形の試験片を切り出す。そして、試験片の厚さを測定して試験片の見掛け体積 V_1 を算出すると共に、試験片の重量 W_1 を測定する。

次に、気泡の占める体積 V_2 を下記式に基づいて算出する。なお、試験片を構成している樹脂の密度は ρ （g/cm³）とする。

$$\text{気泡の占める体積 } V_2 = V_1 - W_1 / \rho$$

続いて、試験片を23℃の蒸留水中に水面から100mmの深さに沈めて、試験片に15kPaの圧力を3分間に亘って加える。その後、水中で加圧から解放し、1分間静置した後、試験片を水中から取り出して試験片の表面に付着した水分を除去して試験片の重量 W_2 を測定し、下記式に基づいて連続気泡率 F_1 及び独立気泡率 F_2 を算出する。

$$\text{連続気泡率 } F_1 (\%) = 100 \times (W_2 - W_1) / V_2$$

$$\text{独立気泡率 } F_2 (\%) = 100 - F_1$$

[0010] 発泡体は、少なくとも1つの面が上記した範囲内の静摩擦係数を有すればよい。また、発泡体は、好ましくはシート状（発泡シート）であり、少なくとも一方の面が上記範囲内の静摩擦係数を有すればよいが、両面が上記範囲内の静摩擦係数を有することが好ましい。

発泡体は、その厚さが好ましくは0.02～1mm、より好ましくは0.05～0.8mm、さらに好ましくは0.08～0.7mmである。発泡体は、このように薄くすると、各種の電子機器、例えばスペース上の制約が多い携帯機器内部においても好適に使用することが可能である。

[0011] （平均気泡径）

発泡体の平均気泡径は、好ましくはMDにおいて30～350 μm 、TDにおいて30～400 μm 、ZDにおいて10～150 μm となるものである。また、発泡体における気泡の平均気泡径は、より好ましくは、MDにおいて60～300 μm 、TDにおいて60～300 μm 、ZDにおいて15～70 μm となるものである。

また、気泡のZDの平均気泡径に対するMDの平均気泡径の比（以下、“MD/ZD”ともいう）が1.5～8であるとともに、ZDの平均気泡径に対するTDの平均気泡径の比（以下、“TD/ZD”ともいう）が1.5～9であることが好ましい。さらには、MD/ZDが2～7、TD/ZDが2～7であることがより好ましい。

平均気泡径及び平均気泡径の比を上記範囲内とすると、発泡体の柔軟性等

が良好となり、防水シール材として好適に使用可能である。

なお、MDは、Machine directionを意味し、押出方向等と一致する方向であるとともに、TDは、Transverse directionを意味し、MDに直交する方向であり、シート状の発泡体（発泡シート）においてはシート面に平行な方向である。また、ZDは、発泡体の厚さ方向であり、MD及びTDのいずれにも垂直な方向である。

[0012]（発泡倍率）

発泡体の発泡倍率は、1.8～20倍であることが好ましく、2.5～15倍がより好ましい。発泡体は、発泡倍率を上記範囲内とすることで、発泡体の柔軟性、機械強度等を適切にし、発泡体のシール性も良好にやすくなる。また、後述する製造方法により、発泡体表面を平滑にやすくなる。

なお、発泡体の発泡倍率とは、発泡前のもの（発泡性組成物）と発泡後のもの（発泡体）の比容積（単位： cc/g ）を測定し、発泡後の比容積/発泡前の比容積によって算出されたものをいう。

[0013]（見かけ密度）

また、発泡体の見かけ密度は、 $0.05\sim 0.5\text{ g/cc}$ であることが好ましく、 $0.08\sim 0.30\text{ g/cc}$ であることがより好ましい。発泡体は、見かけ密度を上記範囲内とすることで、発泡体の柔軟性、機械強度等を適切にし、発泡体のシール性も良好にやすくなる。なお、発泡体の見かけ密度とは、JIS K7222に準拠して測定したものである。

[0014]（25%圧縮強度）

発泡体の25%圧縮強度は、 $10\sim 2000\text{ kPa}$ であることが好ましい。10kPa以上とすることで機械強度が良好となり、2000kPa以下とすることで発泡体の柔軟性等が良好になる。また、25%圧縮強度は、機械強度及び柔軟性をバランスよく向上させ、かつ防水性等のシール性を良好にする観点から30～200kPaであることがより好ましい。なお、発泡体の25%圧縮強度はJIS K6767の方法に従って測定したものである。

[0015] (架橋度)

発泡体は、通常、架橋されたものである。発泡体の架橋度は、好ましくは15～60質量%である。架橋度を15質量%以上とすることで、発泡体を延伸する際に発泡体の表面近傍部の気泡が破泡して表面荒れが生じることが防止される。また、架橋度が60質量%以下であると、樹脂材料を、加熱発泡の際に、所望の発泡倍率に調整しやすくなる。このような観点から、架橋度は20～50質量%がより好ましい。

[0016] (ポリオレフィン樹脂)

発泡体を構成する樹脂は、発泡体に従来使用される樹脂、ゴムが使用可能であるが、ポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられ、これらの中ではポリエチレン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン樹脂を使用することで、発泡体の静摩擦係数を上記範囲内に調整しやすくなる。また、圧縮強度等の各種物性を上記範囲内に調整しやすくなり、防水シール材として好適に使用することが可能である。

ポリエチレン樹脂としては、チーグラ-ナッタ化合物、メタロセン化合物、酸化クロム化合物等の重合触媒で重合されたポリエチレン樹脂が挙げられ、好ましくは、メタロセン化合物の重合触媒で重合されたポリエチレン樹脂が用いられる。

[0017] また、ポリエチレン樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレンが好ましい。直鎖状低密度ポリエチレンは、メタロセン化合物の重合触媒を用いて得たものがより好ましい。メタロセン化合物の重合触媒を用いて得た直鎖状低密度ポリエチレンを用いることにより、発泡体に高い柔軟性、機械強度を付与できるとともに、薄肉化が可能になり、防水シール材として優れたものとなる。

直鎖状低密度ポリエチレンは、エチレン（例えば、全モノマー量に対して75質量%以上、好ましくは90質量%以上）と必要に応じて少量の α -オレフィンとを共重合することにより得られる直鎖状低密度ポリエチレンがよ

り好ましい。

α -オレフィンとして、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、及び1-オクテン等が挙げられる。なかでも、炭素数4~10の α -オレフィンが好ましい。

ポリエチレン樹脂、例えば上記した直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、0.870~0.910 g/cm³が好ましく、0.875~0.907 g/cm³がより好ましく、0.880~0.905 g/cm³が更に好ましい。ポリエチレン樹脂としては、複数のポリエチレン樹脂を用いることもでき、また、上記した密度範囲以外のポリエチレン樹脂を加えてもよい。

[0018] (メタロセン化合物)

メタロセン化合物としては、遷移金属を π 電子系の不飽和化合物で挟んだ構造を有するビス(シクロペンタジエニル)金属錯体等の化合物を挙げることができる。より具体的には、チタン、ジルコニウム、ニッケル、パラジウム、ハフニウム、及び白金等の四価の遷移金属に、1又は2以上のシクロペンタジエニル環又はその類縁体がリガンド(配位子)として存在する化合物を挙げることができる。

メタロセン化合物は、活性点の性質が均一であり各活性点が同じ活性度を備えている。メタロセン化合物を用いて合成した重合体は、分子量、分子量分布、組成、組成分布等の均一性が高いため、メタロセン化合物を用いて合成した重合体を含むシートを架橋した場合には、架橋が均一に進行する。そのため、均一に延伸できるため、発泡体の厚さを均一にでき、防水性等のシール性が良好になる。

[0019] リガンドとしては、例えば、シクロペンタジエニル環、インデニル環等を挙げることができる。これらの環式化合物は、炭化水素基、置換炭化水素基又は炭化水素-置換メタロイド基により置換されていてもよい。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種アミル基、各種ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、各種ヘプチル基、

各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種セチル基、フェニル基等が挙げられる。なお、「各種」とは、*n*-、*sec*-、*tert*-、*iso*-を含む各種異性体を意味する。

また、環式化合物をオリゴマーとして重合したものをリガンドとして用いてもよい。

更に、 π 電子系の不飽和化合物以外にも、塩素や臭素等の一価のアニオンリガンド又は二価のアニオンキレートリガンド、炭化水素、アルコキシド、アリアルアミド、アリアルオキシド、アミド、アリアルアミド、ホスフィド、アリアルホスフィド等を用いてもよい。

[0020] 四価の遷移金属やリガンドを含むメタロセン化合物としては、例えば、シクロペンタジエニルチタニウムトリス（ジメチルアミド）、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリス（ジメチルアミド）、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル-*t*-ブチルアミドジルコニウムジクロリド等が挙げられる。

メタロセン化合物は、特定の共触媒（助触媒）と組み合わせることにより、各種オレフィンの重合の際に触媒としての作用を発揮する。具体的な共触媒としては、メチルアルミノキサン（MAO）、ホウ素系化合物等が挙げられる。なお、メタロセン化合物に対する共触媒の使用割合は、10~100万モル倍が好ましく、50~5,000モル倍がより好ましい。

[0021] ポリオレフィン樹脂として使用するエチレン-酢酸ビニル共重合体は、例えば、エチレンを50質量%以上含有するエチレン-酢酸ビニル共重合体が挙げられる。

また、ポリプロピレン樹脂としては、例えば、ホモポリプロピレン、プロピレンを50質量%以上含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

プロピレン- α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペ

ンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等が挙げることができ、これらの中では、炭素数6~12の α -オレフィンが好ましい。

[0022] 発泡体に含まれるポリオレフィン樹脂は、上記した直鎖状低密度ポリエチレンを使用する場合、上記の直鎖状低密度ポリエチレンを単独で使用してもよいが、他のポリオレフィン樹脂と併用してもよく、例えば、上記した他のポリオレフィン樹脂と併用してもよい。

他のポリオレフィン樹脂を含有する場合、直鎖状低密度ポリエチレンと他のポリオレフィン樹脂との合計量に対する直鎖状低密度ポリエチレンの割合は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。また、他のポリオレフィン樹脂は、エチレン-酢酸ビニル共重合体であることが好ましい。

[0023] また、発泡体を構成する樹脂としては、ポリオレフィン樹脂を単独で使用してもよいが、本発明の効果を損なわない限り、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂を含んでもよい。発泡体において、ポリオレフィン樹脂の樹脂全量に対する割合は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

発泡体を使用するポリオレフィン樹脂以外の樹脂としては、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、水添スチレン系熱可塑性エラストマー (SEBS)、オレフィン系エラストマー等のポリオレフィン樹脂以外のゴム成分、樹脂成分が挙げられる。

[0024] (熱分解型発泡剤)

本発明の発泡体は、上記樹脂に加えて、熱分解型発泡剤を含む発泡性組成物を発泡したものであることが好ましい。熱分解型発泡剤としては、例えば、樹脂の熔融温度より高い分解温度を有するものを使用し、例えば、分解温度が140~270℃の有機系又は無機系の化学発泡剤を用いる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸金属塩 (アゾジカルボン酸バリウム等)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物

、ヒドラゾジカルボンアミド、4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、トルエンスルホニルヒドラジド等のヒドラジン誘導体、トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド化合物等が挙げられる。

無機系発泡剤としては、酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、無水クエン酸モノソーダ等が挙げられる。

これらの中では、微細な気泡を得る観点、及び経済性、安全面の観点から、アゾ化合物、ニトロソ化合物が好ましく、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンがより好ましく、アゾジカルボンアミドが更に好ましい。

これらの熱分解型発泡剤は、単独で又は2以上を組み合わせて使用する。

熱分解型発泡剤の添加量は、樹脂（例えば、ポリオレフィン樹脂）100質量部に対して1～10質量部が好ましく、1.5～5質量部がより好ましく、1.5～3質量部が更に好ましい。

[0025] （その他の添加剤）

発泡性組成物は、必要に応じて、上記以外にも、酸化防止剤、熱安定剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、充填材等の発泡体に一般的に使用する添加剤を含有していてもよい。

[0026] 本発明の発泡体は、いかなる用途に使用してもよいが、防水、防塵等をするためのシール材として使用することが好ましく、防水シール材として使用することがより好ましい。シール材は、例えば、少なくとも一方の面を他の部材に押し付けて使用する。本発明の発泡体は、上記のように、表面が平滑性を有し、他の部材に密着するため、シール材として使用することで、高いシール性を発揮することが可能である。また、発泡体は、電子機器、具体的には、ノート型パーソナルコンピューター、携帯電話、スマートフォン、タブレット、携帯音楽機器等の携帯電子機器に使用することが好ましい。

[0027] 本発明の発泡体は、シート状とした場合には、いずれか一方の面又は両面に粘着剤層を設けた粘着シートとしてもよい。また、発泡体は、シール材と

して使用する場合には、一方の面に粘着剤層、又は両面粘着テープによって被着体に接着させるとともに、他方の面をガラス板、アクリル板等の別の部材に押し付けて使用してもよい。

なお、粘着剤層の厚さは、5～200 μ m、より好ましくは7～150 μ mである。粘着剤層を構成する粘着剤としては、特に制限はなく、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤等を用いる。

[0028] [発泡体の製造方法]

本発明の発泡体は、例えば、樹脂及び熱分解型発泡剤を含む発泡性組成物を発泡させて発泡中間体を得て、発泡に起因して生じた発泡中間体表面の凹凸が平滑化されるように、発泡中間体を延伸させることで得るものである。その製造方法は、より具体的には、以下の工程を含む。

工程（1）：樹脂、熱分解型発泡剤等の添加剤を混合して発泡性組成物を樹脂シートに成形する工程

工程（2）：工程（1）で得られた発泡性組成物を架橋する工程

工程（3）：架橋させた発泡性組成物を加熱し、熱分解型発泡剤を発泡させ、発泡中間体を得る工程

工程（4）：発泡に起因して生じた発泡中間体表面の凹凸が平滑化されるように、発泡中間体を延伸する工程

[0029] 工程（1）において、樹脂シートを成形する方法は、特に限定されないが、例えば、樹脂及び添加剤を押出機に供給して、熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で熔融混練し、押出機から発泡性組成物をシート状に押出すことによって樹脂シートを成形すればよい。

工程（2）において発泡性組成物を架橋する方法としては、樹脂シートに電離性放射線を照射する方法が挙げられる。また、発泡性組成物に予め有機過酸化物、又は硫黄などの硫黄系化合物を配合しておき、発泡性組成物を加熱して、有機過酸化物を分解させ又は硫黄系化合物により加硫する方法等により架橋を行ってもよい。これらの中では、電離性放射線により架橋を行うことが好ましい。

電離性放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等が挙げられるが、電子線がより好ましい。樹脂シートに対する電離性放射線の照射量は、1～10Mradが好ましく、1.5～8Mradがより好ましい。

[0030] 工程（3）では、架橋した発泡性組成物を、熱分解型発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡する。工程（3）において、発泡性組成物を加熱し熱分解型発泡剤を発泡させるときの加熱温度は、通常140～300℃、好ましくは160～260℃である。また、樹脂シートを発泡させる方法としては、特に制限はなく、例えば、熱風により加熱する方法、赤外線により加熱する方法、塩浴による方法、オイルバスによる方法等が挙げられ、これらは併用してもよい。

また、発泡性組成物は、工程（3）において発泡させながら延伸させてもよい。この場合、例えば、MD又はTDに延伸させるとよいが、工程（4）において延伸させる方向と直交する方向に延伸させることが好ましい。例えば、工程（4）においてTDに延伸させる場合には、MDに延伸させるとよい。

なお、本製造方法では、工程（3）及び後述する工程（4）にて延伸を行うことで、平均気泡径及び平均気泡径の比を上記した所望の範囲に調整しやすくなる。

[0031] 次いで、工程（4）では、発泡に起因して生じた発泡中間体表面の凹凸が平滑化されるように、発泡中間体を延伸する。工程（4）では、発泡中間体は、一方向に延伸させることが好ましく、具体的には、TD又はMDに延伸させることが好ましく、より好ましくはTDに延伸させる。なお、TDに延伸させる場合、例えばシート状の中間発泡体をMDに送り出しながらTDに延伸させるとよい。

[0032] 発泡中間体を延伸させる際、発泡体表面を平滑化させるためには、延伸時の引張弾性率を、所定の範囲になるように調整すればよい。発泡中間体は、ある程度柔軟化された状態で伸ばされるように延伸時の引張弾性率が所定の範囲になると、それにより、発泡体表面の発泡に起因する凹凸が小さくなり

又は失われると推定される。また、必要以上に延伸されず、発泡中間体が破断したりすることも防止される。

また、発泡体表面を平滑化するために必要とされる引張弾性率は、後述するように、発泡体の発泡倍率によって異なり、発泡体の発泡倍率が高くなるほど小さくなる。発泡倍率が高いほど、発泡中間体の柔軟性も高いため、小さな引張力で表面が平滑化され、それに伴い、必要とされる引張弾性率も小さくなるためと考えられる。

[0033] 具体的には、発泡体を構成する樹脂がポリオレフィン樹脂を含み、かつ発泡中間体を一方向に延伸させる場合には、概ね以下の表 1 に示す引張弾性率となるように発泡中間体を引っ張ればよい。なお、表 1 では、発泡体の発泡倍率が左側の値である場合には、右側の引張弾性率となるように発泡中間体を伸張させればよいことを示す。以下に示す引張弾性率で発泡中間体を引っ張ることで、発泡体の表面が平滑化され、静摩擦係数を高くすることができるとともに、発泡中間体が破断したりすることも防止する。

[0034] [表 1]

表 1

発泡倍率(X)	引張弾性率(Y) (MPa)
$1.8 \leq X \leq 2.7$	$6.5 \leq Y \leq 7.5$
$2.7 < X \leq 3.5$	$5.0 \leq Y < 6.5$
$3.5 < X \leq 4.5$	$2.6 \leq Y < 5.0$
$4.5 < X \leq 9.0$	$1.6 \leq Y < 2.6$
$9.0 < X \leq 12.5$	$1.0 \leq Y < 1.6$
$12.5 < X \leq 16$	$0.7 \leq Y < 1.0$
$16 < X \leq 20$	$0.5 \leq Y < 0.7$

[0035] ここで、引張弾性率は、引張応力／歪みであるが、一般的に温度が高くなると低くなるものであるため、延伸時の中間発泡体の温度を適宜調整することで、引張弾性率を調整することが可能である。また発泡中間体は、延伸時には、歪みを大きくして降伏点を越えるように引っ張られることがあるが、降伏点を越えると引張応力が下がる。そのため、引張弾性率は、歪み量（すなわち、伸び率）によっても変動することがある。したがって、延伸時には、引張弾性率が上記表 1 に示した範囲となるように、温度及び伸び率を調整

すればよい。

具体的には、延伸時の中間発泡体の温度は、特に限定されないが、例えば80～150℃、好ましくは90～130℃である。また、中間発泡体は、伸び率が、例えば30～300%、好ましくは40～250%となるように引っ張るとよい。なお、伸び率とは、伸び量（歪み）の元の間発泡体の長さに対する割合である。

なお、延伸時における引張弾性率は、同じ歪み（伸び率）及び温度条件にて、発泡中間体を、引張試験機を用いて引っ張ることにより確認することが可能である。

以上の製造方法によれば、例えば表面を研磨したり、発泡体をカットしたりしなくても、高い静摩擦係数を有する発泡体を提供できる。

実施例

[0036] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種物性、評価方法は、以下のとおりである。

<見かけ密度>

JIS K7222の方法に従って測定した。

<発泡倍率>

発泡性組成物と発泡体の比容積（単位：cc/g）を測定し、発泡体の比容積/発泡性組成物の比容積によって算出した。

<架橋度>

発泡体から約100mgの試験片を採取し、試験片の重量A（mg）を精秤する。次に、この試験片を120℃のキシレン30cm³中に浸漬して24時間放置した後、200メッシュの金網で濾過して金網上の不溶解分を採取、真空乾燥し、不溶解分の重量B（mg）を精秤する。得られた値から、下記式により架橋度（質量%）を算出する。

$$\text{架橋度（質量\%）} = 100 \times (B/A)$$

<圧縮強度>

J I S K 6 7 6 7 の方法に従って測定した。

<独立気泡率>

発泡体の独立気泡率は、明細書記載の方法で測定したものである。

<平均気泡径>

発泡体は50mm四方にカットし、液体窒素に1分間浸した後にMD及びTDそれぞれに沿って厚さ方向に切断して、デジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製、製品名VHX-900）を用いて200倍の拡大写真を撮った。拡大写真において、MD、TDそれぞれにおける長さ2mm分の切断面に存在する全ての気泡についてMD、ZDの気泡径、及びTD、ZDの気泡径を測定し、その操作を5回繰り返した。そして、全ての気泡のMD、TDそれぞれの気泡径の平均値をMD、TDの平均気泡径とするとともに、以上の操作によって測定された全てのZDの気泡径の平均値をZDの平均気泡径とした。

<静摩擦係数>

J I S K 7 1 2 5 に規定される方法に従って、SUS板（SUS304）の上に発泡体を置き、その上に底面がフェルトのすべり板と更にその上に200gの錘を載せた後、接触界面に平行な方向に発泡体を引っ張り、発泡体が動き始める時の静摩擦係数を測定した。

<引張弾性率>

中間発泡体を、各実施例、比較例の延伸時の条件で引張試験機（製品名、テンシロンRTFシリーズ、ヤマト科学（株）社製）を用いて引っ張ることで、延伸時の引張弾性率を測定した。引張弾性率の測定は、J I S K 6 7 6 7 に準拠して行った。

<防水試験>

各実施例、比較例の発泡体を用いて、防水評価用サンプルを作成した。防水評価用サンプルは、厚み10mmでタテと横の寸法がそれぞれ100mmの2枚の亚克力板の間に、各実施例、比較例の発泡体を挟み込み、元厚みの30%圧縮したものである。発泡体の寸法は外形がタテ60mm、横40

mmであり、その中心にタテ58mm、横38mmの大きさに発泡体をくり貫いた額縁状のものである。2枚のアクリル板のうち、一方のアクリル板の中心に直径8mmの穴が空いており、そこから水圧を掛けられる構造になっている。また、発泡体は、一方の面に発泡体と同形状の額縁状にくり貫いた両面粘着テープ（厚さ0.048mm、TESA社製、「tesa4972」）が貼られ、その両面粘着テープにより他方のアクリル板に貼着させた。

額縁状の発泡体の中心に水を満たした後、該直径8mmの穴から水圧を掛けて、JISC0920 IPX5に準拠し、防水性を評価した。水圧を掛けてから3分間経っても水漏れがしないものを防水性が優れるとして“A”、1分間以上、3分間未満水が漏れなかったものを防水性が良好であるとして“B”、1分間未満で水漏れが起こったものを防水性が不十分であるとして“C”と評価した。

[0037] [実施例1]

メタロセン化合物を用いて得られた直鎖状低密度ポリエチレン [エクソン・ケミカル社製、商品名、EXACT3027] 100質量部と、熱分解型発泡剤としてのアゾジカルボンアミド5質量部と、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.02質量部と、酸化亜鉛0.2質量部とを押し出し機に供給して135℃で熔融混練し、その後、厚さ約0.6mmの樹脂シートとして押し出した。

次に、樹脂シートを、その両面に加速電圧500kVの電子線を5Mrad照射して架橋した後、熱風及び赤外線ヒーターにより210℃に保持された発泡炉内に、連続的に送り込み、樹脂シートをMDに延伸させながら加熱して発泡させて、発泡中間体を得た。その後、発泡中間体を、MDに送り出しかつ110℃に加熱しながら、伸び率90%で引張弾性率が1.3MPaとなるようにTDに延伸させて、厚さ0.5mmの発泡シートを得た。得られた発泡シートの評価結果を表1に示す。

[0038] [実施例2]

発泡体中間体を延伸させる際の伸び率を40%に変更し、引張弾性率1.

3 MP aとしたこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[実施例 3]

熱分解型発泡剤を 2. 5 質量部に変更し、発泡体中間体を延伸させる際の伸び率を 6 0 %に変更し、引張弾性率を 2. 1 MP aとしたこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[実施例 4]

熱分解型発泡剤を 2. 5 質量部に変更し、電子線を 8 M r a dに変更し、発泡体中間体を延伸させる際の伸び率を 6 0 %に変更し、引張弾性率を 2. 5 MP aとしたこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0039] [比較例 1]

発泡中間体の延伸を 7 5 °C、伸び率 9 0 %で行い、引張弾性率 4. 2 MP aとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[比較例 2]

発泡中間体の延伸を 1 5 5 °C、伸び率 9 0 %で行い、引張弾性率 0. 3 M P aとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。

[0040] [表2]

表2

	単位	実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
厚さ	mm	0.50	0.70	0.30	0.30	0.50	0.50
見かけ密度	g/cm ³	0.10	0.10	0.20	0.22	0.10	0.08
発泡倍率	倍	10.5	10.7	5.2	4.8	10.2	8.5
架橋度	質量%	20	20	22	48	20	20
25%圧縮強度	kPa	40	45	90	115	45	72
独立気泡率	%	90	90	91	92	90	90
平均気泡径							
MD	μ m	250	250	150	70	250	250
TD	μ m	350	300	150	80	330	280
ZD	μ m	110	130	75	40	110	100
静摩擦係数		0.46	0.35	0.52	0.63	0.27	0.24
防水性		A	B	A	A	C	C

※なお、各実施例、比較例の発泡シートは、両面とも同じ静摩擦係数であった。

[0041] 以上の各実施例では、発泡後に所定の引張弾性率となるように発泡中間体

を延伸することで、発泡体の表面が平滑され、静摩擦係数が0.3以上の高い値となったため、防水性を良好にすることができた。それに対して、各比較例では、発泡後に所定の引張弾性率となるように発泡中間体を延伸しなかったため、発泡体の表面が十分に平滑化されず、静摩擦係数が0.3未満の低い値となった。そのため、防水性を良好にすることができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 独立気泡を有し、表面のJIS K7125により測定されるSU S板に対する静摩擦係数が0.30~0.70である独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項2] 独立気泡発泡体を構成する樹脂がポリオレフィン樹脂を含む請求項1に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項3] 前記ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン樹脂である請求項2に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項4] 発泡倍率が1.8~20倍である請求項1~3のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項5] 平均気泡径が、MDにおいて30~350 μ m、TDにおいて30~400 μ m、ZDにおいて10~150 μ mである請求項1~4のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項6] ZDにおける平均気泡径に対するMDにおける平均気泡径の比が1.5~8であるとともに、ZDにおける平均気泡径に対するTDにおける平均気泡径の比が1.5~9である請求項1~5のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項7] 前記独立気泡樹脂発泡体が架橋されたものであり、その架橋度が15~60質量%である請求項1~6のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項8] 厚さが0.02~1mmである請求項1~7のいずれか1項に記載の独立気泡樹脂発泡体。
- [請求項9] 請求項1~8のいずれか1項に記載される独立気泡樹脂発泡体の製造方法であって、樹脂及び熱分解型発泡剤を含む発泡性組成物を発泡させて発泡中間体を得て、前記発泡中間体表面の発泡に起因して生じた凹凸が平滑化されるように、前記発泡中間体を延伸させる、独立気泡樹脂発泡体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08J9/06(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08J9/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2017
Registered utility model specifications of Japan		1996-2017
Published registered utility model applications of Japan		1994-2017
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/007731 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 27 January 2005, claims 6-11, paragraphs [0007], [0053], [0061]-[0063], [0071], [0074], [0101], table 1 & US 2006/0177642 A1, claims 6-11, paragraphs [0009], [0055], [0063]-[0065], [0074], [0077], [0103], table 1 & EP 1645589 A1 & KR 10-2006-0041158 A & CN 1768097 A & KR 10-2008-0114840 A	1-9
X	JP 2012-214623 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 08 November 2012, claim 1, paragraphs [0055], [0056], [0067], [0076], table 1 (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
		document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
		document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
		document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 December 2017		Date of mailing of the international search report 26 December 2017
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-183182 A (SEKISUI PLASTICS) 22 October 2015, claim 5, paragraphs [0015], [0035], [0062], [0081], [0123], table 2 (Family: none)	1-3, 7
X	JP 2012-197373 A (SEKISUI PLASTICS) 18 October 2012, claims 1-3, paragraphs [0069]-[0071], [0103], table 1 (Family: none)	1-3, 7
X	JP 2010-247529 A (JSP CORPORATION) 04 November 2010, claim 1, paragraphs [0030], [0031], [0088], [0090], [0094], [0095], tables 2, 3, fig. 3-5 & CN 101844430 A & KR 10-2010-0107410 A & TW 201105504 A & CN 103395265 A	1-4, 8
A	JIS K7125: 1999, 付属書A, 表A, 2 静摩擦係数の精度, non-official translation (appendix A, table A, 2 The accuracy of static coefficient of friction)	1-9
A	JP 2013-213104 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 October 2013, claims 1-3, paragraphs [0014], [0016], [0020], [0021], [0027], [0033] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-203793 A (SEKISUI PLASTICS) 07 October 2013, claim 1, paragraph [0002], table 2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J9/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2005/007731 A1 (積水化学工業株式会社) 2005.01.27, 請求の範囲 [6] ~ [11] [0007] [0053] [0061] ~ [0063] [0071] [0074] [0101] [表1] & US 2006/0177642 A1, claims6.-11. [0009] [0055] [0063]-[0065] [0074] [0077] [0103] [TABLE1] & EP 1645589 A1 & KR 10-2006-0041158 A & CN 1768097 A & KR 10-2008-0114840 A	1-9
X	JP 2012-214623 A (積水化学工業株式会社) 2012.11.08, 【請求項1】 【0055】 【0056】 【0067】 【0076】 【表1】	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横島 隆裕

4 F

3974

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリーなし)	
X	JP 2015-183182 A (積水化成品工業株式会社) 2015. 10. 22, 【請求項5】【0015】【0035】【0062】【0081】 【0123】【表2】 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	JP 2012-197373 A (積水化成品工業株式会社) 2012. 10. 18, 【請求項1】～【請求項3】【0069】～【0071】【0103】 【表1】 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	JP 2010-247529 A (株式会社ジェイエスピー) 2010. 11. 04, 【請求項1】【0030】【0031】【0088】【表2】【0090】 【表3】【0094】【0095】【図3】～【図5】 & CN 101844430 A & KR 10-2010-0107410 A & TW 201105504 A & CN 103395265 A	1-4, 8
A	J I S K 7 1 2 5 : 1 9 9 9, 附属書A 表A. 2 静摩擦係数の精度	1-9
A	JP 2013-213104 A (積水化学工業株式会社) 2013. 10. 17, 【請求項1】～【請求項3】【0014】【0016】【0020】 【0021】【0027】【0033】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-203793 A (積水化成品工業株式会社) 2013. 10. 07, 【請求項1】【0002】【表2】 (ファミリーなし)	1-9