

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年11月20日 (20.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/095539 A1

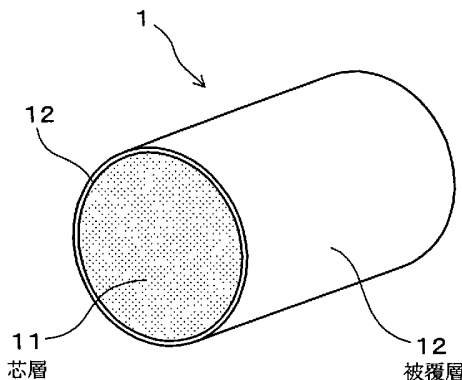
- | | | |
|---|-----------------------------|---|
| (51) 国際特許分類7:
C08L 23/10, B60R 19/22 | C08J 9/16, 9/22, | 特願2002-365604
2002年12月17日 (17.12.2002) JP
特願2003-7497 2003年1月15日 (15.01.2003) JP |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP03/05794 | |
| (22) 国際出願日: | 2003年5月8日 (08.05.2003) | (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学フォームプラスチック株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL FOAM PLASTIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0006 東京都千代田区有楽町一丁目10番1号 Tokyo (JP). |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ: | | (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和田 亨 (WADA, Toru) [JP/JP]; 〒510-0881 三重県四日市市大字六呂見653番地の2 三菱化学フォームプラスチック株式会社内 Mie (JP). |
| 特願2002-137536 | 2002年5月13日 (13.05.2002) JP | |
| 特願2002-256785 | 2002年9月2日 (02.09.2002) JP | |
| 特願2002-286899 | 2002年9月30日 (30.09.2002) JP | |
| 特願2002-329886 | | |
| | 2002年11月13日 (13.11.2002) JP | (74) 代理人: 高橋 祥泰, 外(TAKAHASHI, Yoshiyasu et al.); 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号名駅永田ビル Aichi (JP). |
| 特願2002-365619 | | |
| | 2002年12月17日 (17.12.2002) JP | |

[続葉有]

(54) Title: EXPANDABLE POLYPROPYLENE RESIN PARTICLE AND MOLDED OBJECT OBTAINED THEREFROM BY IN-MOLD MOLDING

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびこれを用いた型内成形体

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子



- 1... EXPANDABLE POLYPROPYLENE RESIN PARTICLE
- 11... CORE
- 12... COATING LAYER

(57) Abstract: Expandable particles containing as a base resin a propylene polymer satisfying the following requirements (a) to (c); a resin composition; and an in-mold molding and an impact absorber each obtained by molding the expandable particles. The polymer comprises 100 to 85 mol% structural units derived from propylene and 0 to 15 mol% structural units derived from ethylene and/or a C₄₋₂₀ α-olefin. In examination by ¹³C-NMR, the proportion of irregularly positioned propylene monomer units based on 2,1-insertion in all propylene units is 0.5 to 2.0% and the proportion of irregularly positioned propylene monomer units based on 1,3-insertion is 0.005 to 0.4%. The melting point, T_m [°C], and the water vapor permeability of a film of the polymer, Y [g/m²/24 hr], satisfy a specific relationship.

[続葉有]



WO 03/095539 A1



(81) 指定国 (国内): AU, CN, KR, SG, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記の要件 (a) ~ (c) を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子、樹脂組成物並びに該発泡粒子を成形してなる型内成形体及び衝撃吸収材を得る。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%存在する。

(b) $^{13}\text{C-NMR}$ で測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%である。

(c) 融点を T_m [°C]、フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に T_m と Y が特定の関係式を満足する。

明細書

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子およびこれを用いた型内成形体

技術分野

- 5 本願における第1関連発明は、著しく均一な気泡径を有し、表面外観等に優れた型内発泡成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子及びこれを用いてなる型内成形体に関する。

背景技術

- 10 ポリプロピレン系樹脂発泡粒子から得られる型内発泡成形体は、ポリスチレン系樹脂発泡粒子による成形体に比較して、耐薬品性、耐衝撃性、圧縮歪回復性等に優れていることから、自動車等のバンパー芯材や各種包装資材等として好適に使用されている。

- 15 上記ポリプロピレン系樹脂としては、発泡特性の面から、主としてプロピレンにエチレンや1-ブテン等の α -オレフィンと共重合させたプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を用いられている。これらは、塩化チタンとアルキルアルミニウムからなる、いわゆるチーグラ-ナッタ触媒を用いて重合されたものである。

- 20 近年、いわゆるメタロセン系触媒を用いて得られたシンジオタクチック構造を有するポリプロピレンを発泡体の基材に用いる提案がなされている（特開平4-224832号公報）。この提案により、プロピレン単独重合体による発泡体の製造が可能となった。

- 25 しかし、シンジオタクチック構造を有するポリプロピレンは、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンに比較して融点が低く、機械的物性が劣るといった問題があった。

更に、特開平6-240041号（特許文献1）においては、メタロセン

系重合触媒を用いて重合されたアイソタクチックポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提案されている。

この場合には、発泡粒子の気泡径が比較的均一となるという特徴があるが、その均一性は必ずしも充分ではなく、更なる改良が望まれていた。

- 5 第1関連発明は、気泡径が著しく均一であり、しかも表面外観及び機械的物性が優れた型内成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子、及びその型内成形体を提供しようとするものである。

発明の開示

- 10 第1関連発明における第1の発明は、下記の要件(a)～(c)を有する、プロピレン系重合体を基材樹脂としてなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子である。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15

- 15 モル%存在すること

(b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

- 20 (c) 融点を T_m [°C]、フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/\text{24hr}$]とした場合に、 T_m と Y が下記式(1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

を満足すること。

- 本発明においては、上記(a)～(c)の要件を有するプロピレン系重合体
25 体を基材樹脂としているので、気泡径が著しく均一な気泡径を有するポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することができる。また、表面外観、及び圧

縮強度，引張強度等の機械的物性にも優れた型内成形体を得ることができる，ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することができる。

次に，第2の発明は，ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり，密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であつて，

かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は，上記第1の発明のものを用いてなることを特徴とする型内成形体である（請求項5）。

この場合には，上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子として上記第1の発明のものを用いて型内成形しており，かつ型内成形体は上記密度を有している。

10 そのため，型内成形体は，平滑性，光沢性のような表面外観に優れていると共に，圧縮強度，引張強度等の機械的物性にも優れている。

型内成形体の密度が 0.5 g/cm^3 より大きくなると，軽量性，衝撃吸収性，断熱性といった発泡体の好ましい特性が十分に発揮されなくなり，低発泡倍率であるがゆえにコスト上の不利を招くおそれがある。

15 一方，密度が 0.008 g/cm^3 よりも小さくなると，独立気泡率が小さくなる傾向にあり，曲げ強度，圧縮強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。

それ故，上記型内成形体は，例えば包装容器，玩具，自動車部品，ヘルメット芯材，緩衝包装材等に好適である。

20 第1の発明（請求項1）において，上記基材樹脂とするプロピレン系重合体に関して，まず（a）要件について説明する。

上記（a）要件は，プロピレン単独重合体（100%），又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体である。

25 上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び／又は炭素数4～20の 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，1-ヘキセン，1-オクテン，4-メチル-1-ブテン等を挙

げることができる。

上記のポリプロピレン系重合体は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

また、本発明では、従来チーグラール／ナツタ触媒においては重合が困難であつたモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるポリプロピレン系樹脂をも発泡粒子を製造するための基材樹脂として用いることができる。

こうしたモノマーとしては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 8, 8a, 5-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン、5-メチルー1, 4-ヘキサジエン、7-メチルー1, 6-オクタジエン等の非共役ジエン、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物などの一種又は二種以上を挙げることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位を85モル%～100モル%含有するプロピレン系(共)重合体樹脂であり、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%の割合で含有されていることが必要である。

コモノマーの構造単位が上記範囲を外れる場合には、基材樹脂の曲げ強度、引張強度などの機械的物性が大きく低下してしまい、目的とする発泡粒子及びそれより得られる型内成形体を得られない。

次に、上記(b)要件に示すように、上記プロピレン系重合体は、 ^{13}C -NMRで測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%のものである。

前者の0.5～2.0%に関して、0.5%未満では、発泡粒子の気泡径

を均一にする効果が小さいという問題があり、2.0%を越えると基材樹脂の機械的物性、例えば曲げ強度や引張強度が低下するため、発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

また、後者の0.005~0.4%に関しては、0.005%未満では発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さいという問題があり、0.4%を越えると基材樹脂の機械的物性、例えば曲げ強度や引張強度が低下するため、発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

ここで、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び
10 /又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測定される値である。

^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、例えば下記の通りである。即ち、直径10mm ϕ のNMR用サンプル管内に、350~500mg程度の試料
15 を入れ、溶媒として o -ジクロロベンゼン約2.0ml及びロック用に重水素化ベンゼン約0.5mlを用いて完全に溶解させた後、130 $^{\circ}\text{C}$ にてプロトン完全デカップル条件下に測定した。

測定条件としては、フリップアングル65deg、パルス間隔 5T1以上（但し、T1はメチル基のスピングリッド緩和時間の内の最長の値）を選択した。
20 プロピレン重合体に於いては、メチレン基及びメチン基のスピングリッド緩和時間はメチル基のそれよりも短い為、この測定条件では全ての炭素の磁化の回復は99%以上である。

なお、 ^{13}C -NMR法での位置不規則単位の検出感度は、通常0.01%程度であるが、積算回数を増加することにより、これを高めることが可能である。
25

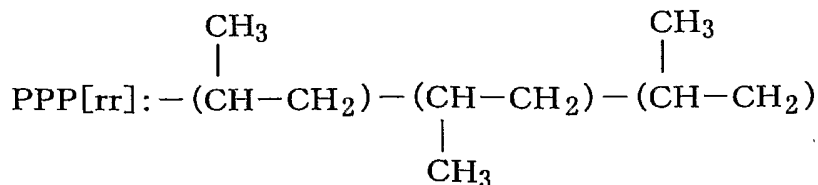
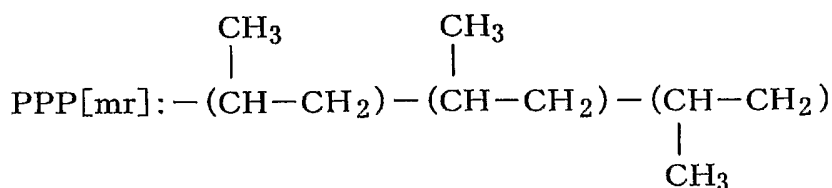
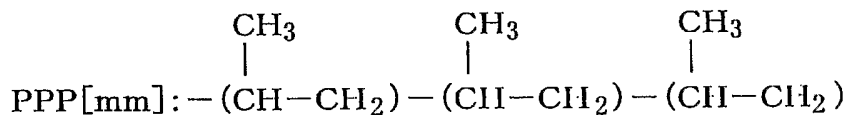
また、上記測定におけるケミカルシフトは、頭-尾結合しておりメチル分

岐の方向が同一であるプロピレン単位5連鎖の第3単位目のメチル基のピークを21.8 ppmとして設定し、このピークを基準として他の炭素ピークのケミカルシフトを設定した。

この基準を用いると、下記式 [化1] 中のPPP [mm] で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは21.3～22.2 ppmの範囲に、PPP [mr] で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは20.5～21.3 ppmの範囲に、PPP [rr] で示されるプロピレン単位3連鎖中の第2単位目のメチル基に基づくピークは19.7～20.5 ppmの範囲に現れる。

10 ここで、PPP [mm]、PPP [mr]、及びPPP [rr] はそれぞれ下記のように示される。

(化1)



更に、本発明のプロピレン重合体は、プロピレンの2，1-挿入及び1，

「2, 1-挿入」や「1, 3-挿入」を起こすことがある。「2, 1-挿入」は、「1, 2-挿入」とは付加方向が逆となる反応形式であり、ポリマー鎖中に上記の部分構造（I）で表される構造単位を形成する。

また、「1, 3-挿入」とは、プロピレンモノマーのC-1とC-3とでポリマー鎖中に取り込まれるものであり、その結果として直鎖状の構造単位、すなわち上記の部分構造（II）を生ずるものである。

本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は、次の[数1]式で表される。ところで、部分構造（II）では、1, 3-挿入の結果として、プロピレンモノマーに由来するメチル基が1個相当分だけ消失している。

(数1)

$$\text{mm}(\%) = \frac{\text{メチル基 (21.1} \sim 21.8 \text{ppm) の面積} - 3 \times \frac{(A① + A② + A③ + A④ + A⑤ + A⑥)}{6}}{\Sigma \text{ICH}_3 - 4 \times \frac{(A① + A② + A③ + A④ + A⑤ + A⑥)}{6} - \frac{(A⑦ + A⑧ + A⑨)}{3}}$$

この式において、 ΣICH_3 は全メチル基（ケミカルシフトの19～22 p
 5 ppmのピーク全て）の面積を示す。また、A①、A②、A③、A④、A⑤、
 A⑥、A⑦、A⑧及びA⑨は、それぞれ、42.3 ppm, 35.9 ppm,
 38.6 ppm, 30.6 ppm, 36.0 ppm, 31.5 ppm, 31.

0 ppm, 37.2 ppm, 27.4 ppmのピークの面積であり、部分構造 (I) 及び (II) で示した炭素の存在量比を示す。

また、全プロピレン挿入に対する2, 1-挿入したプロピレンの割合、及び1, 3-挿入したプロピレンの割合は、下記の式で計算した。

5 (数2)

$$2, 1\text{-挿入割合}(\%) = \frac{(A\textcircled{1} + A\textcircled{2} + A\textcircled{3} + A\textcircled{4} + A\textcircled{5} + A\textcircled{6}) / 6}{27\sim 48\text{ppmの積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

$$1, 3\text{-挿入割合}(\%) = \frac{(A\textcircled{7} + A\textcircled{8} + A\textcircled{9}) / 6}{27\sim 48\text{ppmの積分値の和}} \times 1000 \times \frac{1}{5}$$

次に、(c) 要件に関しては、基材樹脂としてのプロピレン系重合体を、フィルムとした場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、本発明のプロピレン重合体は、該重合体の融点を T_m [°C]、また、該重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度を Y [g/m²/24hr]とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式(1)を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

5 上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

水蒸気透過度の値 Y が、上記の範囲にある場合には、発泡粒子中の気泡径が極めて均一になる。

水蒸気透過度の値 Y が、式(1)の値を超える場合、及び、式(1)の範囲を下回る場合には、発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果として、型内成形体に成形した場合の機械的物性が劣る発泡粒子しか得られない。

この理由は定かではないが、発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点(T_m)と水蒸気透過度(Y)とが式(1)の関係を満たす様なプロピレン系重合体を用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

なお、本発明にかかるポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、成形型内に充填して、加熱することにより発泡させて、型内成形体を得るための材料などとして用いられる。

次に、上記プロピレン系重合体は、更に以下の(d)要件を有することが好ましい(請求項2)。

(d) 頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の¹³C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

25 この場合には、更に発泡粒子中の気泡径の均一性が高くなるという効果を得ることができる。

即ち、上記基材樹脂となるプロピレン系重合体として、既に述べた (a) ~ (c) 要件に加えて、更に頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、
13C-NMR (核磁気共鳴法) で測定したアイソタクチックトリアッド分
率 (即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち、各プロピレ
ン単位が頭-尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一
5 であるプロピレン単位3連鎖の割合) が9.7%以上であるものを用いるもの
である。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm分率と記載する。mm
分率が9.7%未満の場合には、基材樹脂の機械的物性が低下し、これを用
10 いて得られる発泡樹脂粒子からなる成形体の機械的物性も低下するおそれ
がある。

なお、更に好ましくはmm分率は9.8%以上である。

次に、上記プロピレン系重合体は、更に以下の (e) 要件を有することが
好ましい (請求項3)。

15 (e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

この場合には、工業的に有用な製造効率を保ちつつ発泡粒子を生産する
ことができ、かつ得られる発泡粒子からなる成形体の力学物性が優れるという
効果を得ることができる。

上記メルトフローレート (MFR) が、0.5g/10分未満では、発泡
20 粒子の製造効率、なかでも後述する熔融混練工程での生産性が低下するおそ
れがある。また、MFRが上記の100g/10分を超える場合には、製品
として得られる発泡粒子を用いて得られる成形体の圧縮強度、引張強度など
の力学物性が低くなるおそれがある。なお、好ましくは、1.0~50g/
10分、更には1.0~30g/10分である。

25 次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の (f) 要件を満足する
発泡剤を含有していることが好ましい (請求項4)。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [$^{\circ}\text{C}$] とした場合に、 T_c が下記式 (2)

$$-90 \leq T_c \leq 400 \quad \text{式 (2)}$$

を満足すること。

この場合には、得られる発泡粒子の気泡径が均一となる傾向があり、その
5 結果として、かかる発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体の力学的特性
が良好となる。 T_c が -90°C 未満では、得られる発泡粒子の気泡径の不
均一さが顕著となる。その理由は必ずしも定かではないが、発泡が急激に進行
することに起因すると推定される。

一方、 400°C を越えると、高倍率、例えば密度が 0.1 g/cm^3 以下の
10 発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体例としては、次の通りである。尚、物質名の後に臨界温
度 ($^{\circ}\text{C}$) を併記する。メタン (-82)、エタン (32)、プロパン (97)、
ブタン (152)、イソブタン (135)、ペンタン (197)、ヘキサン (2
 35)、シクロペンタン (239)、シクロヘキサン (280)、等の鎖状また
15 は環状低級脂肪族炭化水素類、ジクロロジフルオロメタン (112)、トリク
ロロモノフルオロメタン (198) 等のハロゲン化炭化水素類、二酸化炭素
(31) 等の無機ガス等が挙げられる。

また、上記の式 (2) を満足する発泡剤の中でも、更に、下記式 (3)

$$0 \leq T_c \leq 300 \quad \text{式 (3)}$$

20 を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装
置を必要としないという利点がある。

更に、下記式 (4)

$$30 \leq T_c \leq 200 \quad \text{式 (4)}$$

を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られる発泡粒子
25 の気泡径が極めて均一になるという効果がある。

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み

合わせて用いてもよい。

また、上記プロピレン系重合体（基材樹脂）に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合することができる。

上記、他のポリマー成分としては、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンと α -オレフィン（炭素数4以上）の共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂；ポリブテン樹脂；エチレン-プロピレン系ゴム；エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム；スチレン-ジエンブロック共重合体やスチレン-ジエンブロック共重合体のエチレン系二重結合の少なくとも一部を水素添加により飽和してなる水素添加ブロック共重合体等のスチレン系熱可塑性エラストマー；これら樹脂、エラストマー或いはゴムのアクリル酸系モノマーによるグラフト変成体等が挙げられる。本発明ではこれら樹脂、エラストマー、ゴム或いはそれら変成物を単独で又は2以上を組み合わせて使用することができる。

上記添加剤としては、発泡核剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤等の各種の添加剤を添加することができる。これらは、通常、後述する熔融混練の際に一緒に添加されて樹脂粒子中に含有される。

上記発泡核剤としては、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、石膏、ゼオライト、ホウ砂、水酸化アルミニウム等の無機化合物の他、カーボン、リン酸系核剤、フェノール系核剤、アミン系核剤等の有機系核剤が挙げられる。これら各種添加剤の添加量は、その添加目的により異なるが、本発明の基材樹脂100重量部に対して15重量部以下であり、好ましくは8重量部以下、更には5重量部以下が最も好ましい。

基材樹脂への上記その他成分の混合は、液体混合あるいは固体混合により行なうこともできるが、一般には熔融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリー、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記基材樹脂とその他の成分等とを所望の温度で混練し、

混練後は、発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

また、押出機内で熔融混練した後に、押出機先端に取り付けた微小穴を有する口金より混練物を紐状に押し出し、引取機を備えた切断機で規定の重量または大きさに切断し樹脂粒子を得る方法が好ましい。

5 また、一般に、樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあって、更に粒子間の重量のばらつきが少であれば、発泡粒子の製造が容易になり、得られる発泡粒子の密度ばらつきも小となり、成型型内等への発泡樹脂粒子の充填性が良好となる。

10 発泡粒子を得る方法としては、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同56-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

15 樹脂粒子に発泡剤を含浸した後、加熱発泡させる場合、密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基材樹脂の軟化温度以上に加熱すると共に、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。その後、密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、乾燥処理する。これにより、発泡粒子が得られる。

20 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、示差走査熱量測定によって求められるDSC曲線（但し、発泡粒子2～4mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で20℃から200℃まで昇温した時に得られるDSC曲線）に二つ以上の吸熱ピークを有することが好ましい。このことは、上記基材樹脂に由来する成分が、この樹脂に固有の吸熱ピークを示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成していることによつて
25 発現する。

上記DSC曲線に二つ以上の吸熱ピークが現れる発泡粒子は、上記樹脂粒

子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気に放出する際の温度、圧力、時間等を制御することにより得られる。

尚、前記の密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気に放出して発泡粒子を製造する方法において、樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

10 また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい。更に樹脂粒子が分散媒に均一に分散する様に、酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化亜鉛、カオリンなどの難水溶性の無機物質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの水溶性高分子系保護コロイド剤、ド
15 デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤を単独または2以上混合して使用するのが好ましい。

低圧の雰囲気樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

20 次に、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、様々な条件の金型を使用して成形される。例えば、大気圧または減圧下の凹凸一對の金型よりなるキャビティー内へポリプロピレン系樹脂発泡粒子を充填した後に、金型キャビティー体積を5～70%減少する様に圧縮し、次いでスチーム等の熱媒をキャビティー内に導入してポリプロピレン系樹脂発泡粒子を加熱融着させる
25 圧縮成型法が挙げられる（例えば特公昭46-38359号公報）。

また、揮発性発泡剤または無機ガスの1種または2種以上で予め発泡樹脂

粒子を処理して発泡樹脂粒子の二次発泡力を高め、次いでその二次発泡力を保持しつつ大気圧または減圧下の凹凸一對の金型よりなるキャビティー内に発泡樹脂粒子を充填した後、金型キャビティー内に熱媒を導入して発泡樹脂粒子を加熱融着させる加圧熟成法もある（例えば特公昭51-22951号公報）。

また、圧縮ガスにより大気圧以上に加圧した金型キャビティーに、当該圧力以上に加圧した発泡樹脂粒子を充填した後、金型キャビティー内にスチーム等の熱媒を導入して発泡樹脂粒子を加熱融着させる圧縮充填法もある（例えば特公平4-46217号公報）。

10 更に、特殊な条件にて得られる二次発泡力の高い発泡樹脂粒子を使用して大気圧または減圧下の凹凸一對の金型よりなるキャビティー内に発泡樹脂粒子を充填し、次いで、金型キャビティー内にスチーム等の熱媒を導入して発泡樹脂粒子を加熱融着させる常圧充填法もある（例えば特公平6-49795号公報）。また、上記の方法の組み合わせによっても成形できる（例えば特公
15 平6-22919号公報参照）。

また、上記発泡成形体には、必要に応じてフィルムをラミネートすることができる。ラミネートするフィルムは特に制限が無く、例えば、OPS（2軸延伸ポリスチレンシート）、耐熱OPS、HIPSなどのポリスチレン系樹脂フィルム、CPP（無延伸ポリプロピレンフィルム）、OPP（2軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリプロピレン系樹脂のフィルムあるいはポリエチレン系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム等が用いられる。

また、ラミネートするフィルムの厚さには制限はないが、通常は15 μ m～150 μ mのフィルムが用いられる。これらのフィルムには必要に応じて印刷が施されてもよい。また、ラミネートを行う場合、発泡粒子の加熱融着
25 成形と同時に行ってもよい。また、一旦成形した成形体にラミネートを行ってもよい。尚、必要に応じてホットメルト系の接着剤を用いてラミネーション

ンを行うこともできる。

以上が第1関連発明である。

「第2関連発明」

5 次に第2関連発明につき説明する。

第2関連発明は、著しく均一な気泡径を有し、優れた融着性を示し、型内成形体を得るための成形温度を低くすることが出来、しかも表面外観等に優れた型内発泡成形体を製造することのできるポリプロピレン系樹脂発泡粒子及びこれを用いてなる型内成形体に関する。

10 樹脂発泡粒子は、独立気泡構造に基づく低い熱伝導率を有する。そのため、断熱材、緩衝材、芯材などの成形原料として広く使用されている。そして、上記の樹脂発泡粒子を構成する熱可塑性樹脂としては、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が使用される。

上記の熱可塑性樹脂の中でも、結晶性を有する樹脂、すなわちポリエチレン
15 ンやポリプロピレンから得られる樹脂発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体は、ポリスチレン系樹脂発泡粒子による成形体に比較して、耐薬品性や耐熱性が優れるという利点がある。

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂に代表される高融点樹脂の場合には、融点が135℃以上と高いため、型内成形の際に樹脂発泡粒子同士を融着させるための圧力として、0.2MPa G（「G」：ゲージ圧；以下同様）を超
20 える高圧の水蒸気が必要となる。

そのため、成形コストが高くなり、しかも、成形サイクルが長くなるという欠点がある。また、上記の高融点樹脂よりなる樹脂発泡粒子の場合には、広く普及している発泡ポリスチレン用の型内発泡成形機では成形できないため、
25 高圧水蒸気の制御システムを備えると共に、型締圧力が高い成形機が必要となる。

一方、ポリエチレン系樹脂の場合には、融点が125℃以下と低いため、樹脂発泡粒子同士を融着させるための水蒸気圧は0.2MPa未満の低圧であればよく、ポリスチレン用の型内発泡成形機でも殆ど仕様を変えることなく成形できるという利点を有している。

- 5 しかしながら、ポリエチレン系樹脂の発泡成形体は、基材樹脂が低融点であるために耐熱性が低く、特に高発泡の発泡成形体ではエネルギー吸収性能が小さい。したがって、ポリエチレン系樹脂の発泡成形体は、他の熱可塑性樹脂の発泡成形体と比較し、一般に低発泡の分野においてのみ使用可能である。
- 10 上記の如き種々の課題を解決すべく、特開平10-77359号公報には、結晶性の熱可塑性樹脂から成る発泡状態の芯層とエチレン系重合体から成り、且つ実質的に非発泡状態である被覆層とから構成されているという、特定の構造を有する樹脂発泡粒子が提案されている。

- 15 この場合には、型内成形における加熱水蒸気圧が低圧でも優れた融着性を示す樹脂発泡粒子が得られるという特徴があるが、得られる成形体の機械的強度が必ずしも充分ではなく、更なる改良が望まれていた。

(特許文献2)

特開平10-77359号公報(第2頁～第4頁)

- 20 第2関連発明は、樹脂発泡粒子における気泡径が著しく均一で、型締圧の低い汎用成形機で成形しても表面外観、機械的物性及び発泡粒子間の融着性に優れ、且つ耐熱温度も高い発泡成形体を得ることが出来るポリプロピレン系樹脂発泡粒子、及びその型内成形体を提供しようとするものである。

- 25 第2関連発明において第1の発明は、結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層と、これを被覆する熱可塑性樹脂からなる被覆層とから構成されている樹脂発泡粒子において、

上記芯層は、下記の要件(a)～(c)を有する、プロピレン系重合体で

あることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子である。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%，エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること

- 5 (b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

(c) 融点を T_m [°C]、フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [g/m²
10 /24hr]とした場合に、 T_m と Y が下記式(1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

を満足すること(請求項6)

本発明の樹脂発泡粒子においては、上記(a)～(c)の要件を有するプロピレン系重合体を基材樹脂とする芯層と、これを被覆する被覆層とから構
15 成されている。

そのため、樹脂発泡粒子における気泡径が著しく均一で、且つ、型締め圧の低い汎用成形機で成形しても、表面外観、機械的物性及び発泡粒子間の融着性に優れ、且つ耐熱温度も高い成形体を得ることが出来る。

次に、第2の発明は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において
20 成形してなり、密度0.5～0.008g/cm³を有する型内成形体であつて、かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記第1の発明(請求項6)のものをを用いてなることを特徴とする型内成形体である(請求項12)。

この場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子として上記第1の発明のものをを用いているので、型内成形体は上記密度を有している。

25 そのため、型内成形体は、平滑性、光沢性のような表面外観に優れていると共に、圧縮強度、引張強度等の機械的物性にも優れている。

型内成形体の密度が 0.5 g/cm^3 より大きくなると、軽量性、衝撃吸収性、断熱性といった発泡体の好ましい特性が十分に発揮されなくなり、低発泡倍率であるがゆえにコスト上の不利を招くおそれがある。

一方、密度が 0.008 g/cm^3 よりも小さくなると、独立気泡率が小さくなる傾向にあり、曲げ強度、圧縮強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。

それ故、上記型内成形体は、例えば包装容器、玩具、自動車部品、ヘルメット芯材、緩衝包装材等に好適である。

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、芯層と被覆層とから形成される複合体構造を有する。

第1の発明（請求項6）において、先ず、上記芯層の基材樹脂とするプロピレン系重合体に関して、まず（a）要件について説明する。

なお、ここに基材樹脂とは、芯層を構成する基本となる樹脂成分を意味する。芯層は、この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分或いは触媒中和剤、滑剤、結晶核剤、その他の樹脂添加剤等の添加物から成る。

上記（a）要件は、プロピレン単独重合体（100%）、又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとの共重合体である。

上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び／又は炭素数4～20の 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、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ブテン等を挙げることができる。

上記のポリプロピレン系重合体は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

また、本発明では、従来チーグラ-ナッタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるポリプロピレン系樹脂をも発泡粒子を製造するための基材樹脂として用いることができる。

こうしたモノマーとしては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 8, 8a, 5-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の非共役ジエン、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物など的一种又は二種以上を挙げる事ができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位を85モル%~100モル%含有するプロピレン系(共)重合体樹脂であり、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%の割合で含有されていることが必要である。

モノマーの構造単位が上記範囲を外れる場合には、芯層の曲げ強度、引張強度などの機械的物性が大きく低下し、目的とする発泡粒子及びそれより得られる型内成形体が得られない。

次に、上記(b)要件に示すように、上記プロピレン系重合体は、 ^{13}C -NMRで測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%のものである。

前者の0.5~2.0%に関して、0.5%未満では、発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さいという問題があり、2.0%を越えると基材樹脂の機械的物性、例えば曲げ強度や引張強度が低下するため、発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

また、後者の0.005~0.4%に関しては、0.005%未満では発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さいという問題があり、0.4%を越えると基材樹脂の機械的物性、例えば曲げ強度や引張強度が低下するため、

発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

ここで、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び
／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び
5 後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測
定される値である。

^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、上記第1関連発明を参照。

更に、本発明のプロピレン重合体は、プロピレンの2，1-挿入及び1，
3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記の式〔化2〕の部分構造（I）
10 及び（II）を特定量含有するものである（第1関連発明参照）。

本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は、上記
の〔数1〕式で表される（第1関連発明参照）。

また、全プロピレン挿入に対する2，1-挿入したプロピレンの割合、及び
1，3-挿入したプロピレンの割合は、上記の〔数2〕式で計算した（第
15 1関連発明参照）。

次に、（c）要件に関しては、基材樹脂としてのプロピレン系重合体を、フ
ィルムとした場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、本発明のプロピレン系重合体は、該重合体の融点を T_m [°C]、また、
該重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度を Y [g/m²/24 h
20 r]とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式（1）を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシ
ートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

水蒸気透過度の値 Y が、上記の範囲にある場合には、発泡粒子中の気泡径が
25 極めて均一になる。

水蒸気透過度の値 Y が、式（1）の値を超える場合、及び、式（1）の範

囲を下回る場合には、発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果として、型内成形体に成形した場合の機械的物性が劣る発泡粒子しか得られない。

この理由は定かではないが、発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気
5 放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点 (T_m) と水蒸気透過度 (Y) とが式 (1) の関係を満たす様なプロピレン系重合体を用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

次に、本発明において被覆層を形成する熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン
10 系樹脂、またはポリスチレン系樹脂であることが好ましい。この場合には、型内成形体の力学特性が優れるという効果を得ることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、エチレンまたはプロピレンの単独あるいは共重合体が特に好ましい。

また、被覆層は非発泡状態又は実質的に非発泡状態であることが好ましい。
15 この場合には、発泡粒子間の融着が優れた成形体を得られるという効果を得ることができる。

なお、本発明にかかるポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、成形型内に充填して、加熱することにより発泡及び加熱融着させて、型内成形体を得るための材料などとして用いられる。

20 次に、上記被覆層は、上記芯層を形成する熱可塑性樹脂よりも融点が低い
か、または実質的に融点を示さないオレフィン系重合体からなることが好ましい (請求項 7)。この場合には、より低温で型内成形体を得ることができるという効果がある。

芯層用の熱可塑性樹脂よりも低融点のオレフィン系重合体としては、高圧
25 法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンの他、酢酸ビニル、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル等

とエチレンの共重合体や、プロピレンと、エチレンや α オレフィン類との共重合体等が挙げられる。

また、上記の実質的に融点を示さないオレフィン系重合体としては、例えば、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム等のゴムやエラストマーが挙げられる。また、これらのゴムやエラストマーは、単独使用の他、2種以上の組成物として使用することが出来る。

次に、上記芯層用のプロピレン系重合体は、更に以下の(d)要件を有することが好ましい(請求項8)。

- 10 (d) 頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

この場合には、更に発泡粒子中の気泡径の均一性が高くなるという効果を得ることができる。

- 15 即ち、上記芯層用の基材樹脂となるプロピレン系重合体として、既に述べた(a)～(c)要件に加えて、更に頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR(核磁気共鳴法)で測定したアイソタクチックトリアッド分率(即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち、各プロピレン単位が頭一尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合)が97%以上であるものを用いるものである。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm分率と記載する。mm分率が97%未満の場合には、基材樹脂の機械的物性が低下し、これを用いて得られる樹脂発泡粒子からなる成形体の機械的物性も低下するおそれがある。

- 25 なお、更に好ましくはmm分率は98%以上である。

次に、上記芯層用のプロピレン系重合体は、更に以下の(e)要件を有す

ることが好ましい（請求項9）。

(e) メルトフローレートが0.5～100 g/10分であること。

この場合には、工業的に有用な製造効率を保ちつつ発泡粒子を生産することができ、かつ得られる発泡粒子からなる成形体の力学物性が優れるという

5 効果を得ることができる。

上記メルトフローレート（MFR）が、0.5 g/10分未満では、発泡粒子の製造効率、なかでも後述する熔融混練工程での生産性が低下するおそれがある。また、MFRが上記の100 g/10分を超える場合には、製品として得られる発泡粒子を用いて得られる成形体の圧縮強度、引張強度など
10 の力学物性が低くなるおそれがある。なお、好ましくは、1.0～50 g/10分、更には1.0～30 g/10分である。

次に、上記被覆層は、オレフィン系重合体100重量部に対して芯層と同一の樹脂を1～100重量部ブレンドした組成物であることが好ましい（請求項10）。

15 かかる組成物によれば、芯層と被覆層の接着性が向上する結果、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて得られる成形体中の発泡粒子同士の融着が強固となり、その結果、成形体の強度等が向上する。

上記1重量部未満では発泡粒子同士の融着度合を向上させる効果が不十分となるおそれがあり、一方上記100重量部を越えると成形に必要な水蒸気
20 圧が高くなるというおそれがある。なお、更に好ましくは、2～50重量部、更には3～10重量部である。

次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の（f）要件を満足する発泡剤を用いて発泡してなることが好ましい（請求項11）。

（f）上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に、 T_c が下記式（2）

25
$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式（2）}$$

を満足すること。

この場合には、発泡粒子の気泡径が一層均一となる傾向があり、その結果として、かかる発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体の力学的特性が良好となる。T_cが-90℃未満では、得られる発泡粒子の気泡径の不均一さが顕著となる。その理由は必ずしも定かではないが、発泡が急激に進行すること

5 ことに起因すると推定される。

一方、400℃を越えると、高倍率、例えば密度が0.1g/cm³以下の発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体例は、第1関連発明参照。

また、上記の式(2)を満足する発泡剤の中でも、更に、下記式(3)

10
$$0^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 300^{\circ}\text{C} \quad \text{式(3)}$$

を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装置を必要としないという利点がある。

更に、下記式(4)

$$30^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 200^{\circ}\text{C} \quad \text{式(4)}$$

15 を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られる発泡粒子の気泡径が極めて均一になるという効果がある。

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み合わせ

20 合わせて用いてもよい。

また、本発明の樹脂発泡粒子の芯層を形成する、基材樹脂としてのプロピレン系重合体に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合することができる。

上記、他のポリマー成分、添加剤については第1関連発明参照。

基材樹脂としてのプロピレン系重合体への上記その他成分の混合は、液体混合あるいは固体混合により行なうこともできるが、一般には溶融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリュウ、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記基材樹脂とその他の成

25

分等とを所望の温度で混練し、混練後は、発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の原料は、芯層と被覆層とからなる複合体粒子である。

- 5 かかる複合体粒子の具体的製造方法としては、例えば次の各方法が使用できる。

例えば、特公昭41-16125号公報、同43-23858号公報、同44-29522号公報、特開昭60-185816号公報等に記載の鞘芯型の複合ダイが使用される。

- 10 この場合、2基の押出し機が使用され、一方の押出し機で芯層を構成する熱可塑性樹脂を熔融混練し、他方の押出し機で被覆層を構成する樹脂を熔融混練した後、ダイで芯層と被覆層からなる鞘芯型の複合体を紐状に吐出する。

しかる後に、引取機を備えた切断機で規定の重量または大きさに切断し芯層と被覆層とからなる、柱状ペレット状の樹脂粒子を得る方法が好ましい。

- 15 また、一般に、樹脂粒子1個の重量が0.1~20mgであればこれを加熱発泡させて得られる発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2~10mgの範囲にあつて、更に粒子間の重量のばらつきが少であれば、発泡粒子の製造が容易になり、得られる発泡粒子の密度ばらつきも小となり、成形型内等への樹脂発泡粒子の充填性が良好となる。

- 20 上記樹脂粒子から、発泡粒子を得る方法としては、上記のようにして作製した樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同56-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

- 25 芯層と被覆層とからなる樹脂粒子に発泡剤を含浸した後、加熱発泡させる場合、密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基

材樹脂中の芯層の軟化温度以上に加熱して、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。

その後、密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、乾燥処理する。これにより、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子が得られる。

- 5 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の芯層を形成するプロピレン系重合体は、示差走査熱量測定によって求められるDSC曲線（但し、発泡粒子2～4mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で20℃から200℃まで昇温した時に得られるDSC曲線）に二つ以上の吸熱ピークを有することが好ましい。このことは、上記基材樹脂に由来する成分が、この樹脂に固有の吸熱ピークを示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成していることによって発現する。

上記DSC曲線に二つ以上の吸熱ピークが現れる発泡粒子は、上記樹脂粒子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気へ放出する際の温度、圧力、時間等を制御することにより得られる。

- 15 尚、前記の密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する方法において、上記芯層と被覆層とからなる樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

- 20 上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい（第1関連発明参照）。

- 25 低圧の雰囲気へ樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

次に、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、様々な条件の金型を使用して成形できる（第1関連発明参照）。

また、上記発泡成形体には、必要に応じてフィルムをラミネートすることができる（第1関連発明参照）。

5 以上が、第2関連発明である。

「第3関連発明」

次に、第3関連発明につき説明する。

第3関連発明は、気泡径が著しく均一であり、かつ表面外観及び機械的物
10 性が優れた型内成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子、
及びその型内成形体、並びに上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂
として最適なポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

ポリプロピレン系樹脂発泡粒子から得られる型内発泡成形体は、ポリスチ
レン系樹脂発泡粒子による成形体に比較して、耐薬品性、耐衝撃性、圧縮歪
15 回復性等に優れていることから、自動車等のバンパー芯材や各種包装資材等
として好適に使用されている。

上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、基材樹脂としてのポリプロピレン
系樹脂組成物と発泡剤とを含有してなる。

上記ポリプロピレン系樹脂組成物としては、その発泡適性等の面から、主
20 としてプロピレンにエチレンや1-ブテン等の α -オレフィンとを共重合させ
たプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体等が用いられている。しか
し、これらは共重合体であるがゆえに、重合体そのものの力学物性が低い。

そこで、上記ポリプロピレン系樹脂組成物の力学物性を向上させるために、
共重合体中のモノマー含量を低くする方法や、あるいはプロピレン- α -
25 オレフィンランダム共重合体に直鎖状ポリエチレンを混合する方法（特許文
献3参照）が提案されていた。しかし、このような方法によっても、成形体

の力学物性を向上させるには限界があった。

一方、ポリプロピレンは、本来それ自体が剛性等の力学特性が優れる合成樹脂である。そのため、ポリプロピレン単重合体により発泡粒子を得ることができれば、剛性が十分に高い発泡粒子成形体を得ることができる。しかし、ポリプロピレン単重合体からなる発泡粒子によって成形体を得ようとする場合には、発泡温度範囲や、成形範囲が非常に狭く、これら条件を精密に制御することは極めて困難である。そのため、得られた成形体には粒子間の融着不良が生じたり、成形体表面の外観が悪くなる等の不具合が生ずるという問題があった。それ故、実際の工業的生産においては、ポリプロピレン単重合体より発泡成形体を得ることはできなかつた。

ところが、近年になって、いわゆるメタロセン系触媒を用いて得られたシンジオタクチック構造を有するポリプロピレンを発泡体の基材樹脂として用いる方法が提案された（特許文献4参照）。この提案により、プロピレン単重合体による発泡体の製造が可能となった。

しかし、シンジオタクチック構造を有するポリプロピレンは、アイソタクチック構造を有するポリプロピレンに比較して融点が低く、機械的物性が劣るという問題があった。

また、後述する特許文献5においては、メタロセン系重合触媒を用いて重合されたアイソタクチックポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子が提案されている。

この場合には、発泡粒子の気泡径が比較的均一となるという特徴があるが、かかる発泡粒子を用いて得られる成形体の力学物性は必ずしも十分ではなく、更なる改良が望まれていた。

（特許文献3）

25 特開昭57-90027号公報（特許請求の範囲）

（特許文献4）

特開平 4-224832 号公報 (特許請求の範囲)

(特許文献 5)

特開平 6-240041 号公報 (請求項 1)

しかしながら、上記従来の発泡粒子を用いて発泡成形を行った場合には、
5 気泡径が著しく均一であり、かつ表面外観及び機械的物性が優れた型内成形
体を得ることはできなかった。

第 3 関連発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、気泡径が
著しく均一であり、かつ表面外観及び機械的物性が優れた型内成形体を得る
ことができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子、及びその型内成形体、並びに
10 上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂として最適なポリプロピレン
系樹脂組成物を提供しようとするものである。

第 3 関連発明において第 1 の発明は、下記のプロピレン系重合体 [A] 5
~ 95 重量%と、下記のプロピレン系重合体 [B] 95 ~ 5 重量% (ただし、
プロピレン系重合体 (A) とプロピレン系重合体 [B] との合計量は 100
15 重量%である) とを含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物
にある。

プロピレン系重合体 [A]: 下記の要件 (a) ~ (c) を有する、プロピレン
系重合体。

(a) プロピレンから得られる構造単位が 100 ~ 85 モル%, エチレン及
20 び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0 ~ 15
モル%存在すること (ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレ
ン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位との合
計量は 100 モル%である)

(b) $^{13}\text{C-NMR}$ にて測定したときの、全プロピレン挿入中のプロピレ
25 ンモノマー単位の 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5 ~ 2.
0%であり、かつプロピレンモノマー単位の 1, 3-挿入に基づく位置不規

則単位の割合が0.005～0.4%であること

(c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [$g/m^2/24hr$]とした場合に, T_m と Y は下記の式(1)を満足すること。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

- 5 プロピレン系重合体[B]:上記要件(a)～(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体(請求項13)。

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は,上記(a)～(c)の要件を有するプロピレン系重合体[A]5～95重量%と,上記(a)～(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体[B]95～5重量%とを含有している。

そのため,上記ポリプロピレン系樹脂組成物は,機械的物性に優れている。

また,本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は,これを基材樹脂として発泡粒子を作製すると,気泡径が著しく均一な発泡粒子を得ることができる。そのため,この発泡粒子を成形すると,表面外観及び機械的物性が優れた型
15 内成形体を得ることができる。即ち,本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は,ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の最適な基材樹脂として利用することができる。

なお,ここに基材樹脂とは,発泡粒子を構成する基本となる樹脂成分を意味する。発泡粒子は,この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分
20 分或いは,発泡剤,触媒中和剤,滑剤,結晶核剤,その他の添加剤等の添加物からなる。

第2の発明は,上記第1の発明のポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子にある(請求項17)。

25 本発明においては,上記第1の発明のポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として用いているので,気泡径が著しく均一なポリプロピレン系樹脂発

泡粒子を得ることができる。また、このポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用い
れば、圧縮強度、引張強度等の機械的物性、及び表面外観に優れた型内成
形体を得ることができる。

なお、ここに基材樹脂とは、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を構成す
5 る基本となる樹脂成分を意味する。上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、
この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分或いは、発泡剤、触
媒中和剤、滑剤、結晶核剤、その他の添加剤等の添加物からなる。

第3の発明は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形し
てなり、密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であって、
10 かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記2の発明のものを用いて
なることを特徴とする型内成形体にある（請求項19）。

本発明の型内成形体は、上記第2の発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子
を用いて型内成形してなり、かつ上記密度を有している。

そのため、上記型内成形体は、圧縮強度、引張強度等の機械的物性に優れ
15 ていると共に、平滑性、光沢性のような表面外観にも優れるものとなる。

第1の発明（請求項13）において、上記ポリプロピレン系樹脂組成物は、
プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]とを含有してなる。
まず、上記プロピレン系重合体[A]は、上記要件(a)～(c)を有する
プロピレン系重合体である。以下に、プロピレン系重合体[A]について説
20 明する。

まず、上記要件(a)は、プロピレンから得られる構造単位が100～8
5 モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られ
る構造単位が0～15モル%存在することにある。

ここで、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数
25 4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%
である。

したがって、(a)要件を満たすプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体(100モル%)よりなるもの、或いはプロピレンと、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体よりなるものがある。

- 5 上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び/又は炭素数4~20の 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、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ブテン等を挙げることができる。

- 10 また、本発明では、従来チーグラ-ナッタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるプロピレン系重合体をも上記プロピレン系重合体[A]として用いることもできる。

そして、このようなプロピレン系重合体を含有してなる上記ポリプロピレン系樹脂組成物は、発泡粒子を製造するための基材樹脂として用いることができる。

- 15 こうしたモノマーとしては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,8,8a,5-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の非共役ジエン、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物などの一種又は二種以上を挙げることができる。

- 20 本発明で用いるプロピレン系重合体[A]は、上記要件(a)、即ちプロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位を85モル%~100モル%含有するプロピレン系(共)重合体樹脂であり、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%の割合で含有されていることが必要である。

モノマーの構造単位が上記範囲を外れる場合には、上記ポリプロピレン

系樹脂組成物の曲げ強度，引張強度などの機械的物性が大きく低下してしまう。そして，上記ポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として発泡粒子を作製しても，気泡径が均一な，所望の発泡粒子を得ることができない。さらに，該発泡粒子を成形しても所望の型内成形体を得ることができない。

- 5 次に，上記（b）要件に示すように，上記プロピレン系重合体 [A] は，
1 3 C-NMRにて測定したときの，全プロピレン挿入中のプロピレンモノ
マー単位の 2，1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5～2.0%
であり，かつプロピレンモノマー単位の 1，3-挿入に基づく位置不規則単
位の割合が 0.005～0.4%のものである。
- 10 この（b）要件はプロピレン系重合体の位置不規則単位の割合に関するも
のであり，かかる不規則単位は，プロピレン系重合体の結晶性を低下させる
作用を有し，発泡適性を高める効果を示す。

- 上記 2，1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5%未満の場合には，
本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は，これを基材樹脂としてポリ
15 プロピレン系樹脂発泡粒子を作製するとき，発泡粒子の気泡径を均一にする効
果が小さくなるという問題がある。一方，2.0%を越える場合には，基材
樹脂としてのポリプロピレン系樹脂組成物の機械的物性，例えば曲げ強度や
引張強度等が低下するため，発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強
度が低くなるという問題がある。

- 20 また，上記 1，3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005%未
満の場合には，本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は，これを基材樹脂と
してポリプロピレン系樹脂発泡粒子を作製するとき，発泡粒子の気泡径を均
一にする効果が小さいという問題がある。一方，0.4%を越える場合には，
基材樹脂としてのポリプロピレン系樹脂組成物の機械的物性，例えば曲げ強
25 度や引張強度が低下するため，発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の
強度が低くなるという問題がある。

ここで、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測定される値である。

- 5 ^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、上記第1関連発明を参照。

更に、本発明において、上記プロピレン系重合体[A]は、プロピレンの2,1-挿入及び1,3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記の式[化2]の部分構造(I)及び(II)を特定量含有するものである(第1関連発明参照)。

- 10 本発明に係わるプロピレン系重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は、上記の[数1]式で表される(第1関連発明参照)。

また、全プロピレン挿入に対する2,1-挿入したプロピレンの割合、及び1,3-挿入したプロピレンの割合は、上記の[数2]式で計算した(第1関連発明参照)。

- 15 次に、(c)要件においては、プロピレン系重合体[A]を、フィルムに成形した場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、上記プロピレン系重合体[A]は、該重合体の融点を T_m [°C]、また、該重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式(1)を満足するものである。

- 20 $(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60$ ・・・式(1)

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

- 水蒸気透過度の値 Y が、上記の範囲にある場合には、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、これを基材樹脂として用いてポリプロピレン系樹脂発
25 泡粒子又は型内発泡成形体を作製するとき、発泡粒子及び発泡成形体の気泡径が極めて均一なものになる。

水蒸気透過度の値 Y が、式(1)の値を超える場合、及び、式(1)の範囲を下回る場合には、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の機械的物性が低下するおそれがある。そして、このポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として発泡粒子を作製すると、発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大して
5 しまう。その結果、該発泡粒子を型内成形体に成形した場合には、機械的物性が劣るものしか得られない。

この理由は定かではないが、気泡径の均一さには発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点(T_m)と水蒸気透過度(Y)とが式(1)の
10 関係を満たす様なプロピレン系重合体を含有するポリプロピレン系樹脂組成物を用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

上記のプロピレン系重合体[A]は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

次に、第1の発明(請求項13)における、上記プロピレン系重合体[B]
15 について説明する。

上記プロピレン系重合体[B]は、上記の要件(a)～(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体である。即ち、上記プロピレン系重合体[B]は、プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が
20 0～15モル%存在するという要件(a)を満たし、上記要件(b)及び要件(c)については、いずれをも満足しないものである。

上記要件(a)は、上記プロピレン系重合体[A]の要件[a]と同様である。

次に、上記プロピレン系重合体[A]は、更に下記の要件(d)を有することが好ましい(請求項14)。
25

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部における、 $^{13}\text{C-NMR}$

で測定したときのアイソタクチックトリアッド分率は97%以上であること。

この場合には、上記ポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として用いて得られる発泡粒子中の気泡径の均一性が、より高くなるという効果を得ることができる。

- 5 即ち、樹脂組成物の構成成分であるプロピレン系重合体 [A] として、既に述べた要件 (a) ~ (c) に加えて、更に頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR (核磁気共鳴法) で測定したアイソタクチックトリアッド分率 (即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち、各プロピレン単位が頭-尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分
- 10 岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合) が97%以上であるものをを用いる。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を、以下適宜、mm分率と記載する。mm分率が97%未満の場合には、上記ポリプロピレン系樹脂組成物の機械的物性が低下する。そのため、これを基材樹脂として用いて得られる発

15 泡粒子からなる成形体の機械的物性も低下するおそれがある。

なお、更に好ましくは、上記mm分率は98%以上であることがよい。

次に、上記プロピレン系重合体 [A] は、更に下記の要件 (e) を有することが好ましい (請求項15)。

(e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

- 20 この場合には、工業的に有用な製造効率を保ちつつ上記ポリプロピレン系樹脂組成物を生産することができる。さらに、これを基材樹脂として用いて得られる発泡粒子からなる成形体は、その力学物性が優れるという効果を得ることができる。

上記メルトフローレート (MFR) が、0.5g/10分未満の場合には、

25 上記ポリプロピレン系樹脂組成物の製造効率、なかでも後述する熔融混練を行う際の生産性が低下するおそれがある。また、MFRが上記の100g/

10分を超える場合には、得られるポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として用いた発泡粒子をさらに成形して得られる成形体の圧縮強度，引張強度などの力学物性が低くなるおそれがある。なお，好ましくは，1.0～50g/10分，更には1.0～30g/10分である。

- 5 次に，上記ポリプロピレン系樹脂組成物は，示差走査熱量計による測定で，実質上単独の融解ピークを示すことが好ましい（請求項16）。

この場合には，上記プロピレン系重合体 [A] と上記プロピレン系重合体 [B] とが相互に溶解していることを意味し，樹脂組成物としての均一性が高いことを示す。その結果，かかるポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として用いて得られる発泡樹脂粒子においては，気泡径が均一となる。

なお，本発明にかかるポリプロピレン系樹脂組成物は，これを基材樹脂としてポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得るための材料などとして用いられる。さらに，このポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内に充填して，加熱することにより発泡させて，型内成形体を得ることもできる。

- 15 次に，上記第2の発明（請求項16）において，上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は，下記の要件（f）を満足する発泡剤を用いて発泡していることが好ましい（請求項17）。

（f）上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に， T_c が下記の式（2）を満足すること。

20
$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式（2）}$$

この場合には，得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡径が均一となる傾向があり，その結果として，かかる発泡粒子を用いて得られる型内発泡成形体の力学的特性が良好となる。

- 25 T_c が -90°C 未満の場合には，得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡径の不均一さが顕著となるおそれがある。その理由は必ずしも定かではないが，発泡が急激に進行することに起因すると推定される。

一方、400℃を越える場合には、高倍率、例えば密度が 0.1 g/cm^3 以下のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体は、第1関連発明参照。

- 5 また、上記の式(2)を満足する発泡剤の中でも、更に、下記の式(3)を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装置を必要としないという利点がある。

$$0^\circ\text{C} \leq T_c \leq 300^\circ\text{C} \quad \text{式(3)}$$

- 10 更に、下記式(4)を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られる発泡粒子の気泡径が極めて均一になるという効果がある。

$$30^\circ\text{C} \leq T_c \leq 200^\circ\text{C} \quad \text{式(4)}$$

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み合わせ合わせて用いてもよい。

- 15 次に、上記第2の発明の上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子においては、プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]とからなる上記ポリプロピレン系樹脂組成物の基材樹脂に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合することができる。

上記、他のポリマー成分、添加剤については、第1関連発明参照。

- 20 本発明において、上記基材樹脂としてのプロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]とを混合するとき、及び、上記基材樹脂への上記その他の成分を混合するときには、固体混合により行うこともできるが、一般には熔融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリュウ、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記プロピレン系重合体同士、または上記基材樹脂とその他の成分等とを所望の温度で
25 混練し、混練後は、発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

また、押出機内で熔融混練した後に、押出機先端に取り付けた微小穴を有

する口金より混練物を紐状に押出し、引取機を備えた切断機で規定の重量または大きさに切断し樹脂粒子を得る方法が好ましい。

また、一般に、樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあって、更に粒子間の重量のばらつきが少であれば、発泡粒子の製造が容易になり、得られる発泡粒子の密度ばらつきも小となり、成形型内等への発泡樹脂粒子の充填性が良好となる。

発泡粒子を得る方法としては、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同5
10 6-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

樹脂粒子に発泡剤を含浸した後、加熱発泡させる場合、密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基材樹脂の軟化温度以上に加熱すると共に、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。その後、密閉容器
15 内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、乾燥処理する。これにより、発泡粒子が得られる。

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、示差走査熱量測定によって求められるDSC曲線（但し、発泡粒子2～4mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で20℃から200℃まで昇温した時に得られるDSC
20 C曲線）において、基材樹脂に固有の吸熱ピークに加え、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示すことが好ましい。

上記DSC曲線に基材樹脂に固有の吸熱ピークに加え、更にそれよりも高温の吸熱ピークが現れる発泡粒子は、上記樹脂粒子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気へ放出する際の温度、圧力、時間等を制御すること
25 により得られる。

尚、前記の密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出して発

泡粒子を製造する方法において、樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい（第1関連発明参照）。

低圧の雰囲気樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

次に、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、様々な条件の金型を使用して成形される（第1関連発明参照）。

また、上記発泡成形体には、必要に応じてフィルムをラミネートすることができる（第1関連発明参照）。

次に、上記第3の発明の型内成形体において、上記型内成形体の密度は $0.008 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ である。型内成形体の密度が 0.5 g/cm^3 より大きくなると、軽量性、衝撃吸収性、断熱性といった発泡体の好ましい特性が十分に発揮されなくなり、低発泡倍率であるがゆえにコスト上の不利を招くおそれがある。

一方、密度が 0.008 g/cm^3 よりも小さくなると、独立気泡率が小さくなる傾向にあり、曲げ強度、圧縮強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。

本発明の型内成形体は、例えば包装容器、玩具、自動車部品、ヘルメット芯材、緩衝包装材等に好適である。

以上が、第3関連発明である。

「第4関連発明」

次に、第4関連発明につき説明する。

第4関連発明は、気泡径が著しく均一であり、融着性に優れると共に、型
5 内成形体を得るための成形温度を低くすることができ、かつ表面外観及び機
械的物性に優れた型内成形体を得ることのできるポリプロピレン系樹脂発泡
粒子、及びこれを用いてなる型内成形体に関する。

樹脂発泡粒子は、独立気泡構造に基づく低い熱伝導率を有する。そのため、
断熱材、緩衝材、各種芯材などの成形原料として広く使用されている。そし
10 て、上記の樹脂発泡粒子を構成する熱可塑性樹脂としては、通常、ポリエチ
レン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が使用される。

上記の熱可塑性樹脂の中でも、結晶性を有する樹脂、すなわちポリエチレ
ンやポリプロピレンから得られる樹脂発泡粒子を用いて得られる型内成形体
は、ポリスチレン系樹脂発泡粒子による成形体に比較して、耐薬品性や耐熱
15 性が優れるという利点がある。

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂に代表される高融点樹脂の場合には、
融点が135℃以上と高いため、型内成形の際に樹脂発泡粒子同士を融着さ
せるための圧力として、0.2MPa G（「G」：ゲージ圧の意。以下同様）
を超える高圧の水蒸気が必要となる。

20 このため、成形コストが高くなり、しかも、成形サイクルが長くなると言
う欠点がある。また、上記の高融点樹脂よりなる樹脂発泡粒子の場合には、
広く普及している発泡ポリスチレン用の型内発泡成形機では成形できないた
め、高圧水蒸気の制御システムを備えると共に、型締圧力が高い成形機が必
要となる。

25 一方、ポリエチレン系樹脂の場合には、融点が125℃以下と低いため、
樹脂発泡粒子同士を融着させるための水蒸気圧は0.2MPa G未満の低圧

であればよく、ポリスチレン用の型内発泡成形機でも殆ど仕様を変えることなく成形できるという利点を有している。

しかしながら、ポリエチレン系樹脂の型内成形体は、基材樹脂が低融点であるために耐熱性が低く、特に高発泡の型内成形体ではエネルギー吸収能が
5 小さい。

したがって、ポリエチレン系樹脂の型内成形体は、他の熱可塑性樹脂の型内成形体と比較し、一般に低発泡の分野においてのみ使用可能である。

上記の如き種々の課題を解決すべく、結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層とエチレン系重合体から成り、且つ実質的に非発泡状態である被
10 覆層とから構成されているという、特定の構造を有する樹脂発泡粒子が提案されている（特許文献6参照）。

この場合には、型内成形における加熱水蒸気圧が低圧でも優れた融着性を示す樹脂発泡粒子が得られるという特徴があるが、得られる成形体の機械的強度が必ずしも充分ではなく、更なる改良が望まれていた。

15 (特許文献6)

特開平10-77359号公報(第2頁~第4頁)

第4関連発明は、気泡径が著しく均一で、型締圧の低い汎用成形機で成形しても表面外観、機械的物性及び発泡粒子間の融着性に優れ、且つ耐熱温度の高い型内成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子、及び
20 その型内成形体を提供しようとするものである。

第4関連発明において、第1の発明は、結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層と、これを被覆する熱可塑性樹脂からなる被覆層とから構成されているポリプロピレン系樹脂発泡粒子において、

上記芯層は、下記のプロピレン系重合体[A]5~95重量%と、下記の
25 プロピレン系重合体[B]95~5重量%(ただし、プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]との合計量は100重量%である)とを含有す

る樹脂組成物を基材樹脂として含有してなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子にある。

プロピレン系重合体 [A]: 下記の要件 (a) ~ (c) を有する, プロピレン系重合体。

- 5 (a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%, エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%存在すること (ただし, プロピレンから得られる構造単位と, エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)
- 10 (b) ^{13}C -NMRで測定したときの, 全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり, かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%であること

- (c) 融点を T_m [$^{\circ}\text{C}$], フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [g/m^2
15 / 24 hr] とした場合に, T_m と Y が下記式 (1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式 (1)}$$

を満足すること。

プロピレン系重合体 [B]: 上記要件 (a) ~ (c) のうち要件 (a) だけを有するプロピレン系重合体 (請求項20)。

- 20 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子においては, 上記プロピレン系重合体 [A] と上記プロピレン系重合体 [B] とを含有する上記樹脂組成物を基材樹脂として含有している。

- そのため, 上記芯層の機械的強度が高いポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することができる。このようなポリプロピレン系樹脂発泡粒子は, 型締め
25 圧の低い汎用成形機で成形しても, 発泡粒子間の融着性に優れ, 圧縮強度及び引張強度等の機械的物性, 及び表面外観に優れた型内成形体を得ること

ができるものとなる。

次に、第2の発明は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり、密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であつて、

- 5 かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記第1の発明のものを用いてなることを特徴とする型内成形体にある（請求項27）。

本発明の型内成形体は、密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有し、上記第1の発明のものを用いてなる。

- 10 そのため、上記型内成形体は、 0.2 MPa 程度の水蒸気による加熱で得られると共に、圧縮強度及び引張強度等の機械的物性に優れ、かつ平滑性及び光沢性のような表面外観にも優れたものとなる。

それ故、上記型内成形体は、例えば包装容器、玩具、自動車部品、ヘルメット芯材、緩衝包装材等に好適である。

- 15 上記型内成形体の密度が 0.5 g/cm^3 より大きくなると、軽量性、衝撃吸収性、断熱性といった発泡体の好ましい特性が十分に発揮されなくなり、低発泡倍率であるがゆえにコスト上の不利を招くおそれがある。

一方、密度が 0.008 g/cm^3 よりも小さくなると、独立気泡率が小さくなる傾向にあり、曲げ強度、圧縮強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。

- 20 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、芯層と被覆層とから形成される複合体構造を有する。

上記第1の発明（請求項20）において、上記芯層は、上記プロピレン系重合体[A]と上記プロピレン系重合体[B]とを含有する樹脂組成物を基材樹脂として含有している。

- 25 ここに基材樹脂とは、上記芯層を構成する基本となる樹脂成分を意味する。上記芯層は、この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分、或い

は発泡剤，触媒中和剤，滑剤，結晶核剤，その他の添加剤等の添加物からなる。

以下に，まず上記プロピレン系重合体 [A] に関して説明する。

上記プロピレン系重合体 [A] は，上記要件 (a) ~ (c) を有するプロ
5 ピレン系重合体である。

上記要件 (a) は，プロピレンから得られる構造単位が 100 ~ 85 モル%，エチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0 ~ 15 モル%存在することにある。

ここで，プロピレンから得られる構造単位と，エチレン及び／又は炭素数
10 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は 100 モル%である。

したがって，要件 (a) を満たすプロピレン系重合体としては，プロピレン単独重合体 (100 モル%) よりなるもの，或いはプロピレンと，エチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンとの共重合体よりなるもの
15 ある。

上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び／又は炭素数 4 ~ 20 の 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，1-ヘキセン，1-オクテン，4-メチル-1-ブテン等を挙げることができる。

20 また，本発明では，従来チーグラ-ナッタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるポリプロピレン系樹脂をも上記プロピレン系重合体 [A] として用いることができる。

こうしたモノマーとしては，例えば，シクロペンテン，ノルボルネン，1，4，5，8-ジメタノ-1，2，3，4，4a，8，8a，5-オクタヒドロ
25 ロナフタレン等の環状オレフィン，5-メチル-1，4-ヘキサジエン，7-メチル-1，6-オクタジエン，4-エチリデン-8-メチル-1，7-

ノナジエン等の鎖状非共役ジエン，5-エチリデン-2-ノルボルネン，ジシクロペンタジエン，5-ビニル-2-ノルボルネン，ノルボルナジエン等の環状非共役ポリエン，スチレン，ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物などを挙げることができる。これらのモノマーは，単独で又は2種以上を
5 混合して用いることができる。

本発明で用いる上記プロピレン系重合体 [A] においては，上記要件 (a) にあるように，プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位が85モル%~100モル%存在し，エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%の存在することが必要
10 である。

モノマーの構造単位の含有量が上記範囲を外れる場合には，上記基材樹脂としての上記樹脂組成物の曲げ強度及び引張強度等の機械的物性が大きく低下してしまう。そして，このような樹脂組成物を基材樹脂として発泡粒子を作製しても，強度に優れ気泡径が均一な，所望の発泡粒子を得ることが
15 きない。さらに，該発泡粒子を成形しても所望の型内成形体を得ることができない。

また，上記プロピレン系重合体 [A] においては，特にプロピレンから得られる構造単位が98~85モル%，エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が2~15モル%存在することが好ましい（ただし，プロピレンから得られる構造単位と，エチレン及び/又は炭
20 素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）。

この場合には，上記プロピレンから得られる構造単位と，エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位とが，必須成分
25 となる。そして，このようなプロピレン系重合体 [A] を上記芯層の一成分として含有してなる，上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は，その気泡径が

極めて均一なものになるという効果を得ることができる。

また、上記プロピレン系重合体 [A] においては、プロピレンから得られる構造単位を 100 モル%にすることができる。

この場合には、上記プロピレン系重合体 [A] は、所謂プロピレン単
5 重合体となる。そして、このようなプロピレン系重合体 [A] を上記芯層の一成分として含有してなる、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、これを成形して得られる型内成形体の強度に一層優れるものとなる。

次に、上記要件 (b) に示すように、上記プロピレン系重合体 [A] は、
13C-NMR で測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の
10 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5~2.0% であり、かつプロピレンモノマー単位の 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005~0.4% のものである。

この要件 (b) はプロピレン系重合体の位置不規則単位の割合に関するものであり、かかる不規則単位は、プロピレン系重合体の結晶性を低下させる
15 作用を有し、発泡適性を高める効果を示す。

上記 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5% 未満の場合には、これを発泡粒子の芯層を形成する基材樹脂の一成分としたときに、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さくなるという問題がある。一方、2.0% を越える場合には、発泡粒子の芯層を形成す
20 る、基材樹脂としての上記樹脂組成物の曲げ強度及び引張強度等の機械的物性が低下するため、発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

また、上記 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005% 未
25 満の場合には、これを発泡粒子の芯層を形成する基材樹脂の一成分としたときに、発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さいという問題がある。一方、0.4% を越える場合には、基材樹脂としての上記樹脂組成物の曲げ強度及

び引張強度等の機械的物性が低下するため、発泡粒子及びそれから得られる型内成形体の強度が低くなるという問題がある。

ここで、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び
／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び
5 後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測定される値である。

^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、上記第1関連発明参照。

更に、本発明において、上記プロピレン重合体[A]は、プロピレンの2,
1-挿入及び1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記式[化2]の
10 部分構造(I)及び(II)を特定量含有するものである(第1関連発明参照)。

本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は、上記
[数1]式で表される(第1関連発明参照)。

また、全プロピレン挿入に対する2, 1-挿入したプロピレンの割合、及
15 び1, 3-挿入したプロピレンの割合は、上記の[数2]式で計算した(第1関連発明参照)。

次に、要件(c)に関しては、上記プロピレン系重合体[A]をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、上記プロピレン重合体[A]は、該重合体の融点を T_m [°C]、また、
20 該重合体をフィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [g/m²/24hr]とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式(1)を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

25 上記プロピレン重合体[A]の水蒸気透過度の値 Y が、上記の範囲にある場合には、本発明の発泡粒子中の気泡径が極めて均一であり、該発泡粒子を

用いて得られる成形体の力学的特性が優れるという特徴がある。

水蒸気透過度の値 Y が、式(1)の値を超える場合、及び、式(1)の範囲を下回る場合には、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子

5 を型内成形体に成形した場合に、機械的物性が劣るものしか得られない。

この理由は定かではないが、気泡径の均一さには発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点(T_m)と水蒸気透過度(Y)とが式(1)の関係を満たす様なプロピレン系重合体を、プロピレン系重合体[A]として

10 用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

上記のプロピレン系重合体[A]は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

次に、第1の発明(請求項20)における、プロピレン系重合体[B]に関して説明する。

15 上記プロピレン系重合体[B]は、上記の要件(a)～(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体である。即ち、上記プロピレン系重合体[B]は、プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在するという要件(a)を満たし、上記要件(b)及び要件(c)については、いずれをも満足しないものである。

20

上記要件(a)は、上記プロピレン系重合体[A]の要件(a)と同様である。

次に、上記被覆層は、上記芯層を形成するプロピレン系重合体[A]及び[B]のいずれよりも融点が低いか、または実質的に融点を示さないオレフィン系重合体からなることが好ましい(請求項21)。

25

この場合には、より低温で型内成形体を得ることができるという効果があ

る。

上記プロピレン系重合体 [A] 及び [B] よりも低融点のオレフィン系重合体としては、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンの他、酢酸ビニル、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル等とエチレンの共重合体や、プロピレンと、エチレンや α オレフィン類との共重合体等が挙げられる。

また、上記の実質的に融点を示さないオレフィン系重合体としては、例えば、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム等のゴムやエラストマーが挙げられる。また、これらのゴムやエラストマーは、単独使用の他、2種以上の組成物として使用することが出来る。

次に、上記プロピレン系重合体 [A] は、更に下記の要件 (d) を有することが好ましい (請求項 22)。

(d) 頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMR で測定したアイソタクチックトリアッド分率が 97% 以上であること。

この場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子中の気泡径の均一性がより高くなるという効果を得ることができる。

即ち、上記芯層用の樹脂組成物の構成成分であるプロピレン系重合体 [A] として、既に述べた要件 (a) ~ (c) に加えて、更に頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR (核磁気共鳴法) で測定したアイソタクチックトリアッド分率 (即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位 3 連鎖のうち、各プロピレン単位が頭一尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位 3 連鎖の割合) が 97% 以上であるものを用いるものである。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm 分率と記載する。mm 分率が 97% 未満の場合には、上記樹脂組成物の機械的物性が低下する。

そのため、かかる樹脂組成物を芯層の基材樹脂として用いて得られる上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、これを成形して得られる成形体の機械的物性が低いものとなるおそれがある。

なお、更に好ましくは、mm分率は98%以上であることがよい。

- 5 次に、上記ポリプロピレン系重合体 [A] は、更に下記の要件 (e) を有することが好ましい (請求項 23)。

(e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

- この場合には、工業的に有用な製造効率を保ちつつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を生産することができる。さらに、該発泡粒子から得られる成形体は、その力学物性が優れるという効果を得ることができる。

- 10 上記メルトフローレート (MFR) が、0.5g/10分未満の場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造効率、なかでも後述する熔融混練を行う際の生産性が低下するおそれがある。また、MFRが上記の100g/10分を超える場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、これを
15 成形して得られる成形体の圧縮強度及び引張強度等の力学物性が低いものとなるおそれがある。なお、好ましくは、1.0~50g/10分、更には1.0~30g/10分である。

次に、上記芯層の上記樹脂組成物は、示差走査熱量計による測定で、実質上単独の融解ピークを示すことが好ましい (請求項 24)。

- 20 この場合には、上記ポリプロピレン系重合体 [A] と上記ポリプロピレン系重合体 [B] とが相互に溶解していることを意味し、樹脂組成物としての均一性が高いことを示す。その結果として、かかる樹脂組成物を芯層の基材樹脂として用いて得られる上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、その気泡径が均一なものとなる。

- 25 次に、上記被覆層は、オレフィン系重合体100重量部に対して、上記ポリプロピレン系重合体 [A] 及び/又は上記ポリプロピレン系重合体 [B] を1~1

00重量部ブレンドしてなることが好ましい（請求項25）。

この場合には、上記芯層と上記被覆層との接着性が向上する結果、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて得られる成形体中の発泡粒子同士の融着が強固となり、その結果、成形体の強度等が向上する。

- 5 上記ポリプロピレン系重合体 [A] とポリプロピレン系重合体 [B] との合計量が1重量部未満の場合には、上述した発泡粒子同士の融着度合を向上させるという効果を、十分に得ることができないおそれがある。一方、100重量部を超える場合には、上記発泡粒子を融着させて成形体を得るのに必要な水蒸気圧が高くなるというおそれがある。なお、更に好ましくは、2～50重量部、更には3～10重量部である。

次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の要件（f）を満足する発泡剤を用いて発泡してなることが好ましい（請求項26）。

（f）上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に、 T_c が下記式（2）

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式（2）}$$

- 15 を満足すること。

この場合には、発泡粒子の気泡径が一層均一となる傾向があり、その結果として、かかる発泡粒子を用いて得られる型内成形体は、その力学的特性に優れたものとなる。 T_c が -90°C 未満の場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡径の不均一さが顕著となるおそれがある。その理由は必ずしも定かではないが、発泡が急激に進行することに起因すると推定される。

20 一方、 T_c が 400°C を越える場合には、高倍率、例えば密度が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体例は、第1関連発明参照。

- 25 また、上記の式（2）を満足する発泡剤の中でも、更に、下記式（3）

$$0^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 300^{\circ}\text{C} \quad \text{式（3）}$$

を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装置を必要としないという利点がある。

更に、下記式(4)

$$30^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 200^{\circ}\text{C} \quad \text{式(4)}$$

- 5 を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られるポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡径が極めて均一になるという効果がある。

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み合わせ合わせて用いてもよい。

- 10 また、本発明においては、上記芯層を形成する、上記プロピレン系重合体 [A] と上記プロピレン系重合体 [B] とからなる基材樹脂としての上記樹脂組成物に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合することができる。

上記、他のポリマー成分、添加剤については、第1関連発明参照。

- 15 上記樹脂組成物としてのプロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] とを混合するとき、及び上記樹脂組成物へ上記その他成分を混合するときには、固体混合により行うこともできるが、一般には熔融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリュウ、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記プロピレン系重合体同士または上記樹脂組成物とその他の成分等とを所望の温度で混練し、混練後は、
20 上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の原料は、芯層と被覆層とからなる複合体粒子である。

- 25 かかる複合体粒子の具体的製造方法としては、例えば次の各方法が使用できる。

例えば、特公昭41-16125号公報、同43-23858号公報、同

4 4 - 2 9 5 2 2 号公報，特開昭 6 0 - 1 8 5 8 1 6 号公報等に記載の鞘芯型の複合ダイが使用される。

この場合，2機の押出機が使用され，一方の押出機で芯層を形成する熱可塑性樹脂を熔融混練し，他方の押出機で被覆層を構成する樹脂を熔融混練した後，ダイで芯層と被覆層からなる鞘芯型の複合体を紐状に吐出する。

しかる後に，引取機を備えた切断機で規定の重量または大きさに切断し芯層と被覆層とからなる，柱状ペレット状の樹脂粒子を得る方法が好ましい。

また，一般に，樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば，これを加熱発泡させて得られる発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあって，更に粒子間の重量のばらつきが少であれば，発泡粒子の製造が容易になり，得られる発泡粒子の密度ばらつきも小となり，成形型内等への発泡粒子の充填性が良好となる。

上記樹脂粒子から発泡粒子を得る方法としては，上記のようにして作成した樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後，加熱発泡する方法，具体的には，例えば，特公昭49-2183号公報，同56-1344号公報，西ドイツ特開第1285722号公報，同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

芯層と被覆層とからなる樹脂粒子に発泡剤を含浸した後，加熱発泡させる場合，密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ，芯層の基材樹脂の軟化温度以上に加熱して，樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。

その後，密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後，乾燥処理する。これにより，ポリプロピレン系樹脂発泡粒子が得られる。

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の芯層を形成する，上記樹脂組成物は，示差走査熱量測定によって求められるDSC曲線（但し，発泡粒子2～4mgを示差走査熱量計によって10℃/分の昇温速度で20℃から20

0℃まで昇温した時に得られるDSC曲線)に二つ以上の吸熱ピークを有することが好ましい。このことは、上記基材樹脂としての樹脂組成物に由来する成分が、この樹脂に固有の吸熱ピークを示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成していることによって発現する。

- 5 上記DSC曲線に二つ以上の吸熱ピークが現れる発泡粒子は、上記複合樹脂粒子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気へ放出する際の温度、圧力、時間等を制御することにより得られる。

尚、前記の密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する方法において、上記芯層と被覆層とからなる樹脂粒子中に
10 予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

- 15 また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい(第1関連発明参照)。

低圧の雰囲気へ樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器へ導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

- 20 次に、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、様々な条件の金型を使用して成形できる(第1関連発明参照)。

また、上記型内成形体には、必要に応じてフィルムをラミネートすることができる(第1関連発明参照)。

以上が、第4関連発明である。

25

「第5関連発明」

次に、第5関連発明につき説明する。

第5関連発明は、自動車バンパーの芯材等に用いることができる衝撃吸収材及び該衝撃吸収材を有する衝撃吸収体に関する。

現在、自動車バンパーとしては、合成樹脂発泡体からなる芯材と、該芯材
5 を被包する合成樹脂製の表皮材とから構成されるものが広く利用されている。このように芯材に合成樹脂発泡体を用いることにより、自動車バンパーは衝撃吸収性に優れたものとなる。

一般に、自動車バンパーの芯材等の衝撃吸収材においては、(1)エネルギー
10 吸収性能に優れること、(2)寸法回復率に優れること、及び(3)低密度であって軽量化を達成できること、の3項を同時に満足するものであることが必要とされる。

この目的を達成するために、上記芯材の基材樹脂として、ポリプロピレン
を用いる技術(特許文献7参照)やエチレン-プロピレン共重合体を用いる
技術(特許文献8参照)、1-ブテン-プロピレン共重合体を用いる技術(特
15 許文献9参照)が提案されている。

ポリプロピレン系樹脂を基材樹脂として自動車バンパーの芯材等の衝撃吸
収材を製造するにあたっては、一般にポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とし
て含有する発泡粒子を金型内に充填し、加熱して発泡粒子を発泡膨張せしめ、
且つ、粒子同士を相互に融着せしめ型通りの成形体を得る、いわゆるビーズ
20 成形法が用いられている。この方法により得られたポリプロピレン系樹脂発
泡粒子成形体は、緩衝性や反発特性に優れ、軽量で残留歪みが小さい、とい
った特徴を備えている。

そのため、ポリプロピレン系樹脂粒子発泡成形体からなる衝撃吸収材は、
他の材料樹脂にて構成した衝撃吸収材に比べて優れた性質を有する。しかし
25 その一方で、剛性やエネルギー吸収効率の点に関しては必ずしも満足できる
ものではなかった。

上記の問題を解決するために、バンパーの芯材等の衝撃吸収材の基材樹脂として、さらに特定のプロピレン単独重合体を用いる技術（特許文献10参照）が提案されている。

この特定のプロピレン単独重合体を基材樹脂としてさらに含有してなる発
5 泡粒子は、ビーズ成形して得られる衝撃吸収材のエネルギー吸収効率が従来品よりも優れるという特徴がある。

（特許文献7）

特開昭58-221745号公報（特許請求の範囲）

（特許文献8）

10 特開昭60-189660号公報（特許請求の範囲）

（特許文献9）

特開平2-158441号公報（特許請求の範囲）

（特許文献10）

国際公開第WO98/06777号パンフレット（特許請求の範囲）

15 しかしながら、上記の特定のプロピレン単独重合体を用いる技術においては、ビーズ成形に要する蒸気圧として、 $3.6 \sim 4.0 \text{ kg/cm}^2$ （ゲージ圧）という高い圧力を必要とする。そのため、衝撃吸収材の成形にかかるコストが高くなり、しかも成形サイクルが長くなるという問題があった。

第5関連発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、低い水蒸
20 気圧によるビーズ成型法によって製造することが可能であり、且つ良好な衝撃吸収特性を示す衝撃吸収材及び衝撃吸収体を提供しようとするものである。

第5関連発明において、第1の発明は、発泡粒子を成形型内に入れて成形してなる衝撃吸収材であって、

上記発泡粒子は、下記の要件（a）～（c）を有するプロピレン系重合体
25 を基材樹脂として含有していることを特徴とする衝撃吸収材。

（a）プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及

び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること（ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）

- 5 (b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

- (c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に、 T_m と Y が下記式(1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

を満足すること（請求項28）。

上記第1の発明の衝撃吸収材は、上記(a)～(c)の要件を有する特定のプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を成形してなる。

- 15 そのため、上記衝撃吸収材は、上記特定のプロピレン系重合体が有する優れた特性を生かして、衝撃時のエネルギー吸収効率及び剛性に優れたものとなる。

上記衝撃吸収材において、そのエネルギー吸収効率が向上する理由に関しては、次の様に推定される。

- 20 一般に、衝撃吸収材は、衝撃が加えられたときに、圧縮されながら気泡が破壊されることにより、衝撃エネルギーを吸収すると考えられている。したがって、衝撃吸収材は、その気泡壁が均一であるほど、低エネルギーで破壊される部分の割合が低くなり、衝撃吸収材自身の衝撃吸収エネルギーが高くなると推定される。

- 25 本発明の衝撃吸収材は、上記要件(a)～(c)を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有してなる発泡粒子を成形してなる。そして、上記

特定のプロピレン系重合体を基材樹脂とする上記発泡粒子は、気泡径が極めて均一なものとなる。そのため、衝撃吸収材の成形時には、気泡径の均一な発泡粒子が発泡し互いに融着して均一な気泡壁を形成し、上記のように優れたエネルギー吸収効率を示すものと考えられる。

- 5 一方、従来見られた材料においては、これを発泡粒子としたときの気泡径が不均一である。このような発泡粒子を成形して衝撃吸収材を作製しても、その気泡壁の厚みにばらつきが生じ、気泡壁の厚い部分と薄い部分とが混在する。

このような衝撃吸収材に衝撃が加えられると、気泡壁の薄い部分では、低いエネルギーで気泡の破壊が始まるため、その結果として、衝撃吸収材自身
10 が吸収する総エネルギーは低いものになってしまう。

また、本発明の衝撃吸収材は、上述したようにエネルギー吸収効率に優れている。そのため、その成形時に、発泡倍率を上げて成形して上記衝撃吸収材を軽量なものとしたり、上記衝撃吸収材の厚さを薄くしたりすることが
15 できる。そして、上記衝撃吸収材は、このように軽量化を図っても、十分なエネルギー吸収効率を維持することができる。

また、上記衝撃吸収材は、上記のように特定のプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を、成形型内に入れて成形してなる。そのため、上記発泡粒子を例えばビーズ成型法等により成形するにあたって、必要となる水蒸気の圧力を低くすることができる。また、成形中の冷却に要する時間を短縮することができる。即ち、上記衝撃吸収材を成形するにあたっての必要
20 必要なエネルギー量を低くすることができる。

このように、本発明によれば、低い水蒸気圧によるビーズ成型法によって製造することが可能であり、且つ良好な衝撃吸収特性を示す衝撃吸収材を提
25 供することができる。

第2の発明は、上記第1の発明の衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけて

なることを特徴とする衝撃吸収体にある（請求項 36）。

上記第 2 の発明の発明の衝撃吸収体は、上記第 1 の発明（請求項 28）の衝撃吸収材の表面に、例えば該衝撃吸収材を被覆するように、表皮材をもうけてなる。

- 5 そのため、上記衝撃吸収体においては、上記衝撃吸収材が上述のように衝撃時のエネルギーを吸収し、かつ上記衝撃吸収材の表面に設けられた表皮材が上記衝撃吸収体の強度を向上させることができる。

その他の効果は、上記第 1 の発明と同様である。

- 本発明において、上記発泡粒子は、上記要件（a）～（c）を有するプロ
10 ピレン系重合体を基材樹脂として含有している。

ここに基材樹脂とは、上記発泡粒子を構成する基本となる樹脂成分を意味する。上記発泡粒子は、この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分、或いは発泡剤、触媒中和剤、滑剤、結晶核剤、その他の添加剤等の添加物を含有していてもよい。

- 15 以下に、まず上記要件（a）について説明する。

上記要件（a）は、プロピレンから得られる構造単位が 100～85モル%、エチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0～15モル%存在することにある。

- ここで、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び／または炭素
20 数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は 100モル%である。

したがって、上記要件（a）を満たすプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体（100%）、或いはプロピレンとエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンとの共重合体がある。

- 25 上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び／又は炭素数 4～20 の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1

ーペンテン， 1ーヘキセン， 1ーオクテン， 4ーメチルー1ーペンテン等を挙げることができる。

また，本発明では，従来チーグラ／ナッタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるプロピレン系重合体をも，上記発泡粒子を製造するための基材樹脂として用いることができる。

こうしたモノマーとしては，例えば，シクロペンテン，ノルボルネン，1，4，5，8ージメタノー1，2，3，4，4a，8，8a，5ーオクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン，5ーメチルー1，4ーヘキサジエン，7ーメチルー1，6ーオクタジエン，4ーエチリデンー8ーメチルー1，7ーノナジエン等の鎖状非共役ジエン，5ーエチリデンー2ーノルボルネン，ジシクロペンタジエン，5ービニルー2ーノルボルネン，ノルボルナジエン等の環状非共役ポリエン，スチレン，ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物などから選ばれる一種又は二種以上を用いることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は，上記要件(a)にあるように，プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位を85モル%～100モル%含有するプロピレン系(共)重合体樹脂であり，エチレン及び/又は炭素数4～20の α ーオレフィンから得られる構造単位が0～15モル%の割合で含有されていることが必要である。

プロピレンの構造単位及びコモノマーとしてのエチレン又は/及び α ーオレフィンの構造単位が上記範囲を外れる場合には，上記基材樹脂の曲げ強度，引張強度などの機械的物性が大きく低下してしまい，その結果として衝撃吸収材における剛性やエネルギー吸収効率の向上が望めない。

また，上記プロピレン系重合体においては，特にプロピレンから得られる構造単位が98～85モル%，エチレン及び/又は炭素数4～20の α ーオレフィンから得られる構造単位が2～15モル%存在することがより好ましい(ただし，プロピレンから得られる構造単位と，エチレン及び/又は炭素

数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)。

この場合には、上記プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位とが、必須成分となる。そして、このようなプロピレン系重合体を上記基材樹脂として含有してなる上記発泡粒子は、その気泡径が極めて均一なものになる。そのため、この発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材は、その気泡壁が非常に均一でエネルギー吸収効率に一層優れたものとなる。

また、上記プロピレン系重合体においては、プロピレンから得られる構造単位を100モル%にすることができる。

この場合には、上記プロピレン系重合体は、所謂プロピレン単独重合体となる。そして、このようなプロピレン系重合体を用いて得られる上記衝撃吸収材は、その強度に一層優れるものとなる。

次に、上記要件(b)に示すように、上記プロピレン系重合体は、 ^{13}C -NMRで測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%のものである。

これら2種の位置不規則単位が各々上記の量だけ含まれているプロピレン系重合体を基材樹脂として用いることにより、それから得られる発泡粒子の気泡径が著しく均一になるという効果が発現する。そして、このような発泡粒子を成形してなる、上記衝撃吸収材は、剛性やエネルギー吸収効率が顕著に高いという効果がある。

上記2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5%未満の場合、または上記1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%未満の場合には、上記発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さくなる。その結

果、上記発泡粒子を成形して得られる上記衝撃吸収材の剛性やエネルギー吸収効率が低下するという問題がある。

一方、上記 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 2.0% を越える場合、または上記 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.4% を越える場合には、上記プロピレン系重合体の曲げ強度や引張強度等の機械的物性が低下するという問題がある。その結果、上記プロピレン系重合体を基材樹脂として含有してなる上記発泡粒子及び該発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材の強度が低下するという問題がある。

ここで、上記プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び/又は炭素数 4~20 の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR 法を用いて測定される値である。

^{13}C -NMR スペクトルの測定法は、第 1 関連発明参照。

更に、本発明において、上記プロピレン系重合体は、プロピレンの 2, 1-挿入及び 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記式 [化 2] の部分構造 (I) 及び (II) を特定量含有するものである (第 1 関連発明参照)。

本発明に係わるプロピレン系重合体の全ポリマー連鎖中の mm 分率は、上記 [数 1] 式で表される (第 1 関連発明参照)。

また、全プロピレン挿入に対する 2, 1-挿入したプロピレンの割合、及び 1, 3-挿入したプロピレンの割合は、上記の [数 2] 式で計算した (第 1 関連発明参照)。

次に、要件 (c) は、上記プロピレン系重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、上記プロピレン系重合体は、該重合体の融点を T_m [$^{\circ}\text{C}$]、また、該重合体をフィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$] とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式 (1) を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式 (1)}$$

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

上記プロピレン系重合体の水蒸気透過度の値Yが、上記の範囲にある場合
5 には、上記発泡粒子中の気泡径が極めて均一になる。その結果、かかる発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材は、剛性及びエネルギー吸収効率が優れたものとなる。

水蒸気透過度の値Yが、式(1)の範囲からはずれる場合には、上記発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果、上記衝撃吸収材は、
10 機械的物性及びエネルギー吸収効率が低いものになってしまう。

この理由は定かではないが、気泡系の均一さには発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点(T_m)と水蒸気透過度(Y)とが式(1)の
15 関係を満たす様なプロピレン系重合体を用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

上記要件(a)～(c)を満たすプロピレン系重合体は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

また、本発明の衝撃吸収材は、上記要件(a)～(c)を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を、成形型内に充填し、加熱
20 することにより発泡して得ることができる。

次に、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件(d)を有することが好ましい(請求項29)。

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の¹³C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

25 即ち、上記基材樹脂となるプロピレン系重合体として、既に述べた要件(a)～(c)に加えて、更に頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、¹³

C-NMR（核磁気共鳴法）で測定したアイソタクチックトリアッド分率（即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち、各プロピレン単位が頭-尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合）が97%以上であるものを用いるものである。

- 5 この場合には、上記発泡粒子中の気泡径の均一性がさらに高くなるため、上記衝撃吸収材のエネルギー吸収性能を一層向上させることができる。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm分率と記載する。mm分率が97%未満の場合には、上記プロピレン系重合体の機械的物性が低下し、その結果、上記衝撃吸収材の機械的物性及び衝撃吸収特性が低下する
10 おそれがある。そのため、更に好ましくは、上記mm分率は98%以上がよい。

次に、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件（e）を有することが好ましい（請求項30）。

（e）メルトフローレートが0.5～100g/10分であること。

- 15 この場合には、上記衝撃吸収材を得るのに用いられる、上記発泡粒子を工業的に有用な製造効率を保ちつつ生産することができる。さらに、上記衝撃吸収材の力学物性及び衝撃吸収特性を向上させることができる。

上記メルトフローレート（MFR）が、0.5g/10分未満の場合には、上記発泡粒子の製造効率、なかでも後述する溶融混練工程での生産性が低下
20 するおそれがある。一方、100g/10分を超える場合には、上記衝撃吸収材の圧縮強度及び引張強度等の力学物性、及びエネルギー吸収効率が低下するおそれがある。そのため、上記MFRは1.0～50g/10分であることがより好ましい。さらに好ましくは、1.0～30g/10分がよい。

- 次に、上記発泡粒子は、次の要件（f）を満足する発泡剤を用いて発泡し
25 てなることが好ましい（請求項31）。

（f）上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に、 T_c が下記式（2）

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (2)}$$

を満足すること。

この場合には、上記発泡粒子の気泡径が一層均一となる傾向があり、その結果として、かかる発泡粒子を用いて得られる上記衝撃吸収材の力学的特性
5 が良好となる。

T_c が -90°C 未満の場合には、得られる発泡粒子の気泡径の不均一さが顕著となる。その理由は必ずしも定かではないが、発泡が急激に進行することに起因すると推定される。

一方、 400°C を越える場合には、高倍率、例えば密度が 0.1 g/cm^3
10 以下の発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体例は、第1関連発明参照。

また、上記の式(2)を満足する発泡剤の中でも、更に、下記式(3)

$$0^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 300^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (3)}$$

を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装
15 置を必要としないという利点がある。

更に、下記式(4)

$$30^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 200^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (4)}$$

を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られる発泡粒子の気泡径が極めて均一になるため、かかる発泡粒子を用いて得られる上記衝
20 撃吸収材は、衝撃吸収特性に一層優れたものとなるという効果がある。

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み合わせて用いてもよい。

また、本発明においては、上記プロピレン系重合体(基材樹脂)に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合
25 することができる。

上記、他のポリマー成分、添加剤については、第1関連発明参照。

上記基材樹脂への上記他のポリマー成分や添加剤の混合は、液体混合あるいは固体混合により行なうこともできるが、一般には熔融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリュウ、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記基材樹脂とその他の成分等とを所望の温度で混練し、混練後は、発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

上記樹脂粒子は、押出機内で熔融混練した後に、押出機先端に取り付けた微小穴を有する口金より混練物を紐状に押出し、引取機を備えた切断機で規定の重量または大きさに切断する方法によって得ることができる。

10 また、一般に、樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあって、更に粒子間の重量のばらつきが小さい場合には、発泡粒子の製造が容易になり、得られる発泡粒子の密度ばらつきも小さくなり、成形型内等への発泡粒子の充填性が良好となる。その結果として、得られる衝撃吸収材は、表面状態が良好となり、衝撃吸収特性にも優れたものとなる。

15 上記樹脂粒子から発泡粒子を得る方法としては、上記のようにして作製した樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同56-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

即ち、まず密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基材樹脂の軟化温度以上に加熱すると共に、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。その後、密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、乾燥処理することにより、発泡粒子を得ることができる。

25 尚、上記の方法において、樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能

である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

- 5 また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい（第1関連発明参照）。

低圧の雰囲気樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

- 10 次に、上記衝撃吸収材は、該衝撃吸収材から切り出した試験片2～4mgを示差走査熱量計により10℃/分の速度で220℃まで昇温したときに得られる第1回目のDSC曲線に、吸熱ピークとして固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたものであることが好ましい（請求項32）。

- 15 即ち、このことは上記衝撃吸収材が、上記DSC曲線において、上記基材樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）を示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成することを意味している。

この場合には、上記衝撃吸収材の剛性が向上するという効果を得ることができる。

- 20 上記のように、DSC曲線に固有ピークと高温ピークとが現れる衝撃吸収材は、上記DSC曲線に、固有ピークと高温ピークとが現れる発泡粒子を予め作製し、この発泡粒子を後述する成形方法等により成形することにより得ることができる。

- 25 また、上記のようにDSC曲線に固有ピークと高温ピークとが現れる発泡粒子は、上述した発泡粒子の作製方法において、上記樹脂粒子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気樹脂粒子を放出する際の温度、圧力、時間等を制御することにより得ることができる。

上記発泡粒子を成形して上記衝撃吸収材を作製する際には、様々な条件の成形型を使用して成形することができる（第1関連発明参照）。

また、上記衝撃吸収材の密度は、 $0.02 \sim 0.45 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい（請求項33）。

- 5 この場合には、十分なエネルギー吸収性能と軽量性とを両立させることができる。

上記衝撃吸収材の密度が、 0.02 g/cm^3 未満の場合には、エネルギー吸収性能が不十分となるおそれがある。

- 10 一方、 0.45 g/cm^3 を越える場合には、発泡体の優れた特徴である軽量性が十分に発揮されないおそれがある。

また、上記衝撃吸収材は、例えば自動車バンパーの芯材、自動車内装材の芯材等として利用することができる。ここで自動車内装材としては、例えばダッシュボード、コンソールボックス、インストルメントパネル、ドアパネル、ドアトリム、天井材、ピラー部の内装材、サンバイザー、アームレスト、
15 及びヘッドレスト等が挙げられる。

また、上記衝撃吸収材は、その表面に内部よりも高密度の表皮層を有することが好ましい（請求項34）。

- 20 この場合には、上記衝撃吸収材の強度を一層向上させることができる。そのため、上記衝撃吸収材をそのまま自動車バンパーや自動車内装材等に用いることができる。

上記表皮層は、上記発泡粒子を金型等の成形型内で成形して衝撃吸収材を作製する際に、一体的に形成することができる。

- 25 例えば上記表皮層は、上記発泡粒子を成形する時に、成形型の型壁に接触していた部分で、上記発泡粒子を熱により部分的に熔融させることによって形成させることができる。したがって、上記表皮層の成分は、上記発泡粒子と同じものである。

また、上記衝撃吸収材は、自動車バンパーの芯材であることが好ましい（請求項 35）。

この場合には、上記衝撃吸収材が有する優れた衝撃吸収特性を最大限に利用することができる。

- 5 次に、上記第2の発明（請求項 36）において、上記表皮材としては、例えば、ポリオレフィン系エラストマーシート、OPS（2軸延伸ポリスチレンシート）、耐熱OPS、HIPSなどのポリスチレン系樹脂フィルム、CPP（無延伸ポリプロピレンフィルム）、OPP（2軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリプロピレン系樹脂のフィルムあるいはポリエチレン系樹脂フィルム、
10 イルム、ポリエステル系樹脂フィルム等の各種フィルム、またフェルト、不織布等の各種表皮材が挙げられる。

- 上記衝撃吸収体としては、例えば自動車バンパー、自動車内装材等がある。ここで自動車内装材としては、例えばダッシュボード、コンソールボックス、インストルメントパネル、ドアパネル、ドアトリム、天井材、ピラー部の内
15 装材、サンバイザー、アームレスト、及びヘッドレスト等が挙げられる。

また、上記衝撃吸収体は自動車バンパーであることが好ましい（請求項 37）。

この場合には、上記衝撃吸収体が有する優れた衝撃吸収特性および強度を最大限に生かすことができる。

- 20 以上が、第5関連発明である。

「第6関連発明」

次に、第6関連発明につき説明する。

- 第6関連発明は、自動車バンパーの芯材等に用いることができる衝撃吸収
25 材及び該衝撃吸収材を有する衝撃吸収体に関する。

従来技術については、第5関連発明参照。

第6関連発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、低い水蒸気圧によるビーズ成型法によって製造することが可能であり、且つ良好な衝撃吸収特性を示す衝撃吸収材及び衝撃吸収体を提供しようとするものである。

第6関連発明は、発泡粒子を成形型内に入れて成形してなる衝撃吸収材であって、

上記発泡粒子は、基材樹脂として下記のプロピレン系重合体 [A] 5～95重量%と、下記のプロピレン系重合体 [B] 95～5重量%（ただし、プロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] との合計量は100重量%である）とを含有する樹脂組成物を含有してなる樹脂を用いてなることを特徴とする衝撃吸収材にある（請求項1）。

プロピレン系重合体 [A]：下記の要件（a）～（c）を有する、プロピレン系重合体。

（a）プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること（ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）

（b） ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

（c）融点を T_m [°C]、フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に、 T_m と Y が下記式（1）

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式 (1)}$$

を満足すること。

プロピレン系重合体 [B]：上記要件（a）～（c）のうち要件（a）だけ

を有するプロピレン系重合体（請求項 38）。

上記第 1 の発明の衝撃吸収材は、上記特定の発泡粒子を成形してなり、該発泡粒子は、上記（a）～（c）の要件を有するプロピレン系重合体 [A] と、上記（a）～（c）のうち要件（a）だけを有するプロピレン系重合体
5 [B] とを含有する上記樹脂組成物を、上記基材樹脂として用いてなる。

そのため、上記衝撃吸収材は、上記樹脂組成物が有する優れた特性を生かして、衝撃時のエネルギー吸収効率及び剛性に優れたものとなる。

上記衝撃吸収材において、そのエネルギー吸収効率が向上する理由に関しては、次の様に推定される。

10 一般に、衝撃吸収材は、衝撃が加えられたときに、圧縮されながら気泡が破壊されることにより、衝撃エネルギーを吸収すると考えられている。したがって、衝撃吸収材は、その気泡壁が均一であるほど、低エネルギーで破壊される部分の割合が低くなり、衝撃吸収材自身の衝撃吸収エネルギーが高くなると推定される。

15 本発明の衝撃吸収材は、上記特定の樹脂組成物を基材樹脂として用いてなる発泡粒子を成形してなっている。そして、上記特定の樹脂組成物を基材樹脂とする上記発泡粒子は、気泡径が極めて均一なものとなる。

そのため、上記衝撃吸収材の成形時には、気泡径の均一な発泡粒子が発泡し互いに融着して均一な気泡壁を形成し、上記のように優れたエネルギー吸
20 収効率を示すものと考えられる。

一方、従来見られた材料においては、これを発泡粒子としたときの気泡径が不均一である。このような発泡粒子を成形して衝撃吸収材を作製しても、その気泡壁の厚みにばらつきが生じ、気泡壁の厚い部分と薄い部分とが混在する。

25 このような衝撃吸収材に衝撃が加えられると、気泡壁の薄い部分では、低いエネルギーで気泡の破壊が始まるため、その結果として、衝撃吸収材自身

が吸収する総エネルギーは低いものになってしまう。

また、本発明の衝撃吸収材は、上述したようにエネルギー吸収効率に優れているため、その成形時に、発泡倍率を上げて成形して上記衝撃吸収材を軽量なものとしたり、上記衝撃吸収材の厚さを薄くしたりすることができる。

- 5 そして、上記衝撃吸収材は、このように軽量化を図っても、十分なエネルギー吸収効率を維持することができる。

また、上記衝撃吸収材は、上記のように特定の樹脂組成物を基材樹脂として含有する発泡粒子を、成形型内に入れて成形してなる。そのため、上記発泡粒子を例えばビーズ成型法等により成形するにあたって、必要となる水蒸
10 気の圧力を低くすることができる。また、成形中の冷却に要する時間を短縮することができる。即ち、上記衝撃吸収材を成形するにあたっての必要なエネルギー量を低くすることができる。

- このように、本発明によれば、低い水蒸気圧によるビーズ成型法によって製造することが可能であり、且つ良好な衝撃吸収特性を示す衝撃吸収材を提
15 供することができる。

第2の発明は、上記第1の発明の衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけてなることを特徴とする衝撃吸収体にある（請求項47）。

- 上記第2の発明の発明の衝撃吸収体は、上記第1の発明（請求項38）の衝撃吸収材の表面に、例えば該衝撃吸収材を被覆するように、表皮材をもう
20 けてなる。

そのため、上記衝撃吸収体においては、上記衝撃吸収材が上述のように衝撃時のエネルギーを吸収し、かつ上記衝撃吸収材の表面に設けられた表皮材が上記衝撃吸収体の強度を向上させることができる。

その他の効果は、上記第1の発明と同様である。

- 25 本発明において、上記衝撃吸収材は上記発泡粒子を成形してなり、該発泡粒子は、上記プロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] とを含

有する樹脂組成物を基材樹脂として含有してなる。

ここに基材樹脂とは、上記発泡粒子を構成する基本となる樹脂成分を意味する。上記発泡粒子は、この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分、或いは発泡剤、触媒中和剤、滑剤、結晶核剤、その他の添加剤等の添加物を含有していてもよい。

また、上記樹脂組成物は、上述のように、上記プロピレン系重合体 [A] 5～95重量%と、上記プロピレン系重合体 [B] 95～5重量%（ただし、プロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] との合計量は100重量%である）とを含有する。

10 上記プロピレン系重合体 [A] の含有量が5重量%未満の場合、又は上記プロピレン系重合体 [B] の含有量が95重量%を越える場合には、上記発泡粒子の気泡径のばらつきが大きくなり、上記衝撃吸収材のエネルギー吸収効率が低下するという問題がある。また、この場合には、十分な融着度を示す衝撃吸収体を得るために高い成形蒸気圧を必要とするため、成形時間が長
15 くなり、成形コストが大きくなるという問題がある。

一方、上記プロピレン系重合体 [A] の含有量が95重量%を越える場合、又は上記プロピレン系重合体 [B] の含有量が5重量%未満の場合には、上記衝撃吸収材のエネルギー吸収効率が低下するという問題がある。

以下に、まず上記プロピレン系重合体 [A] について説明する。

20 上記プロピレン系重合体 [A] は、上記要件 (a) ～ (c) を有するプロピレン系重合体である。

上記要件 (a) は、プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在することにある。

25 ここで、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/または炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モ

ル%である。したがって、上記要件 (a) を満たすプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体 (100%)、或いはプロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体がある。

上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び/又は炭素数4
5 ~20の 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、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を挙げる事ができる。

また、本発明では、従来チーグラ-ナツタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるプロピレン系重合
10 体をも、上記プロピレン系重合体 [A] として用いることができる。

こうしたモノマーとしては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,8,8a,5-オクタヒドロナフタレン等の環状オレフィン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-
15 ノナジエン等の鎖状非共役ジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン等の環状非共役ポリエン、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物などから選ばれる一種又は二種以上を用いることができる。

上記プロピレン系重合体 [A] は、上記要件 (a) にあるように、プロピ
20 レンから得られる構造単位が85モル%~100モル%存在するプロピレン系(共)重合体樹脂であり、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%の割合で含有されている。

プロピレンの構造単位及びモノマーとしてのエチレン又は/及び α -オ
25 レフィンの構造単位が上記範囲を外れる場合には、上記基材樹脂の曲げ強度、引張強度などの機械的物性が大きく低下してしまい、その結果として衝撃吸収材における剛性やエネルギー吸収効率の向上が望めない。

また、上記プロピレン系重合体 [A] においては、特にプロピレンから得られる構造単位が 98～85 モル%、エチレン及び/又は炭素数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 2～15 モル%存在することがより好ましい (ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は 100 モル%である)。

この場合には、上記プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位とが、必須成分となる。そして、このようなプロピレン系重合体 [A] を上記基材樹脂として含有してなる上記発泡粒子は、その気泡径が極めて均一なものになる。そのため、この発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材は、その気泡壁が非常に均一でエネルギー吸収効率に一層優れたものとなる。

また、上記プロピレン系重合体 [A] においては、プロピレンから得られる構造単位を 100 モル%にすることができる。

この場合には、上記プロピレン系重合体 [A] は、所謂プロピレン単独重合体となる。そして、このようなプロピレン系重合体 [A] を用いて得られる上記衝撃吸収材は、その強度に一層優れるものとなる。

次に、上記要件 (b) に示すように、上記プロピレン系重合体 [A] は、¹³C-NMR で測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5～2.0% であり、かつプロピレンモノマー単位の 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005～0.4% のものである。

この要件 (b) はプロピレン系重合体の位置不規則性の割合に関するものであり、かかる不規則単位は、プロピレン系重合体の結晶性を低下させる作用を有し、発泡適性を高める効果を示す。

これら 2 種の位置不規則単位が各々上記の量だけ含まれているプロピレン

系重合体 [A] を基材樹脂の一成分として用いることにより、それから得られる発泡粒子の気泡径が著しく均一になるという効果が発現する。そして、このような発泡粒子を成形してなる、上記衝撃吸収材は、剛性やエネルギー吸収効率が顕著に高いという効果がある。

- 5 上記 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.5%未満の場合、または上記 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005%未満の場合には、上記発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さくなる。その結果、上記発泡粒子を成形して得られる上記衝撃吸収材の剛性やエネルギー吸収効率が低下するという問題がある。
- 10 一方、上記 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 2.0%を超える場合、または上記 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.4%を超える場合には、上記プロピレン系重合体の曲げ強度や引張強度等の機械的物性が低下するという問題がある。その結果、上記プロピレン系重合体を基材樹脂として含有してなる上記発泡粒子及び該発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材の強度が低下するという問題がある。

プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び/又は炭素数 4~20 の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測定される値である。

- 20 ^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、第 1 関連発明参照。

更に、本発明において、上記プロピレン系重合体 [A] は、プロピレンの 2, 1-挿入及び 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記式 [化 2] の部分構造 (I) 及び (II) を特定量含有するものである (第 1 関連発明参照)。

- 25 上記プロピレン系重合体 [A] の全ポリマー連鎖中の mm 分率は、上記 [数 1] 式で表される (第 1 関連発明参照)。

また、全プロピレン挿入に対する2，1-挿入したプロピレンの割合、及び1，3-挿入したプロピレンの割合は、上記の〔数2〕式で計算した（第1関連発明参照）。

次に、(c)要件においては、上記プロピレン系重合体〔A〕を、フィルムとした場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

即ち、上記プロピレン系重合体〔A〕は、該重合体の融点を T_m 〔℃〕、また、該重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度を Y 〔 $g/m^2/24hr$ 〕とした場合に、 T_m と Y とが次の関係式（1）を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

水蒸気透過度の値 Y が、上記の範囲にある場合には、上記発泡粒子中の気泡径が極めて均一になる。その結果、かかる発泡粒子を成形してなる上記衝撃吸収材は、剛性及びエネルギー吸収効率に優れたものとなる。

水蒸気透過度の値 Y が、式（1）の範囲からはずれる場合には、上記発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果、上記衝撃吸収材は、機械的物性及びエネルギー吸収効率が低いものになってしまう。

この理由は定かではないが、気泡径の均一さには発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点（ T_m ）と水蒸気透過度（ Y ）とが式（1）の関係を満たす様なプロピレン系重合体を含有する樹脂組成物を基材樹脂として用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

上記のプロピレン系重合体〔A〕は、例えばいわゆるメタロセン系触媒を用いて得ることができる。

次に、上記プロピレン系重合体〔B〕について説明する。

上記プロピレン系重合体〔B〕は、上記の要件（a）～（c）のうち要件

(a) だけを有するプロピレン系重合体である。即ち、上記プロピレン系重合体 [B] は、プロピレンから得られる構造単位が 100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数 4～20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0～15モル%の割合で含有されているという要件 (a) を満たし、上記要件 (b) 及び要件 (c) については、いずれをも満足しないものである。

上記要件 (a) は、上記プロピレン系重合体 [A] の要件 (a) と同様である。

上記第 1 の発明において、上記衝撃吸収材は、基材樹脂として上記プロピレン系重合体 [A] と上記プロピレン系重合体 [B] とを含有する樹脂組成物を含有する樹脂を用いてなる発泡粒子を、成形型内に充填して、加熱することにより発泡させて得ることができる。

次に、上記プロピレン系重合体 [A] は、更に下記の要件 (d) を有することが好ましい (請求項 39)。

(d) 頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMR で測定したアイソタクチックトリアッド分率が 97%以上であること。

即ち、上記プロピレン系重合体 [A] として、既に述べた (a)～(c) 要件に加えて、更に頭一尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の、 ^{13}C -NMR (核磁気共鳴法) で測定したアイソタクチックトリアッド分率 (即ち、ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位 3 連鎖のうち、各プロピレン単位が頭一尾で結合し、かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位 3 連鎖の割合) が 97%以上であるものを用いる。

この場合には、上記発泡粒子中の気泡径の均一性がさらに高くなるため、上記衝撃吸収材のエネルギー吸収性能を一層向上させることができる。

なお、アイソタクチックトリアッド分率を以下、mm分率と記載する。mm分率が 97%未満の場合には、上記基材樹脂としての樹脂組成物の機械的物性が低下し、その結果、上記衝撃吸収材の機械的物性及び衝撃吸収特性が

低下するおそれがある。そのため、更に好ましくは、mm分率は98%以上であることがよい。

次に、上記プロピレン系重合体 [A] は、更に下記の要件 (e) を有することが好ましい (請求項 40)。

- 5 (e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

この場合には、上記衝撃吸収材を得るのに用いられる、上記発泡粒子を工業的に有用な製造効率を保ちつつ生産することができる。さらに、上記衝撃吸収材の力学物性及び衝撃吸収特性が優れるという効果を得ることができる。

- 10 上記メルトフローレート (MFR) が、0.5g/10分未満の場合には、上記発泡粒子の製造効率、なかでも後述する溶融混練工程での生産性が低下するおそれがある。一方、100g/10分を超える場合には、上記衝撃吸収材の圧縮強度及び引張強度等の力学物性、及びエネルギー吸収効率が低下するおそれがある。そのため、上記MFRは1.0~50g/10分であることがより好ましい。さらに好ましくは、1.0~30g/10分である。

- 15 次に、上記発泡粒子は、次の要件 (f) を満足する発泡剤を用いて発泡してなることが好ましい (請求項 41)。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に、 T_c が下記式 (2) を満足すること。

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (2)}$$

- 20 この場合には、上記発泡粒子の気泡径が一層均一となる傾向があり、その結果として、かかる発泡粒子を用いて得られる上記衝撃吸収材の力学的特性が良好となる。

- 25 T_c が -90°C 未満の場合には、上記発泡粒子の気泡径の不均一さが顕著となるおそれがある。その理由は必ずしも定かではないが、発泡が急激に進行することに起因すると推定される。

一方、 400°C を越える場合には、高倍率、例えば密度が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$

以下の発泡粒子を得ることが極めて困難となるおそれがある。

上記発泡剤の具体例は、第1関連発明参照。

また、上記の式(2)を満足する発泡剤の中でも、更に、下記の式(3)を満足する場合には、特にこれら発泡剤を取扱うにあたり、特殊な設備や装置を必要としないという利点がある。

$$0^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 300^{\circ}\text{C} \quad \text{式(3)}$$

更に、下記式(4)を満足する場合には、前項に述べた工業的有用性に加え、得られる発泡粒子の気泡径が極めて均一になるという効果があるため、かかる発泡粒子を用いて得られる上記衝撃吸収材は、衝撃吸収特性に一層優れるものとなるという効果がある。

$$30^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 200^{\circ}\text{C} \quad \text{式(4)}$$

なお、上記発泡剤は、単独で使用してもよいし、また複数の発泡剤を組み合わせ合わせて用いてもよい。

また、本発明においては、プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]とを含有する上記樹脂組成物に対し、本発明の効果を損なわない範囲であれば、他のポリマー成分や添加剤を混合することができる。

上記、他のポリマー成分と添加剤については第1関連発明を参照。

上記プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]とを混合するとき、及び上記樹脂組成物への上記他のポリマー成分や添加剤を混合するときには、固体混合によりおこなうこともできるが、一般には熔融混練が利用される。即ち、例えばロール、スクリュウ、バンバリーミキサー、ニーダー、ブレンダー、ミル等の各種混練機を使って、上記基材樹脂とその他の成分等を所望の温度で混練し、混練後は、発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

また、押出機内で熔融混練した後に、押出機先端に取り付けた微小穴を有する口金より混練物を紐状に押出し、引取機を備えた切断機で規定の重量ま

たは大きさに切断して樹脂粒子を得ることもできる。

また、一般に、樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあって、更に粒子間の重量のばらつきが小さい場合には、発泡粒子の製造が容易になり、得られる発泡粒子の密度ばらつきも小さくなり、成形型内等への発泡粒子の充填性が良好となる。その結果として、得られる衝撃吸収材は、その表面状態が良好となり、衝撃吸収特性にも優れたものとなる。

上記樹脂粒子から発泡粒子を得る方法としては、上記のようにして作製した樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同56-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

即ち、まず密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基材樹脂の軟化温度以上に加熱すると共に、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。その後、密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、乾燥処理する。これにより、発泡粒子が得られる。

尚、上記の方法において、樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生するものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい（第1関連発明を参照）。

低圧の雰囲気へ樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入すること

により密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

次に、上記衝撃吸収材は、該衝撃吸収材から切り出した試験片 2～4 mg を示差走査熱量計により 10℃/分の速度で 220℃まで昇温したときに得られる第 1 回目の DSC 曲線に、吸熱ピークとして固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたものであることが好ましい（請求項 4 2）。

即ち、このことは上記衝撃吸収材が、上記 DSC 曲線において、上記基材樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）を示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成することを意味している。

この場合には、かかる高温の吸熱ピークが存在しない場合に比べて、剛性が高く、衝撃吸収性能に優れた衝撃吸収材となるという効果を得ることができ

る。

上記のように、DSC 曲線に固有ピークと高温ピークとが現れる衝撃吸収材は、上記 DSC 曲線に、固有ピークと高温ピークとが現れる発泡粒子を予め作製し、この発泡粒子を後述する成形方法等により成形することにより得

ることができる。

また、上記のように DSC 曲線に固有ピークと高温ピークとが現れる発泡粒子は、上述した発泡粒子の作製方法において、上記樹脂粒子を発泡させる際の条件、具体的には低圧の雰囲気へ放出する際の温度、圧力、時間等を制御することにより得ることができる。

次に、上記固有ピークは、実質上単独であることが好ましい（請求項 4 3）。

このことは、上記プロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] とが相互に溶解していることを意味し、樹脂組成物としての均一性が高いことを示す。そして、この場合には、上記衝撃吸収材のエネルギー吸収効率を一層向上させることができる。

次に、上記発泡粒子を成形して上記衝撃吸収材を作製する際には、様々な条件の金型等の成形型を使用して成形することができる（第 1 関連発明参照）。

また、上記衝撃吸収材の密度は、 $0.02 \sim 0.45 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい（請求項44）。

この場合には、十分なエネルギー吸収性能と軽量性とを両立させることができるという効果が得られる。

- 5 上記衝撃吸収材の密度が、 0.02 g/cm^3 未満の場合には、エネルギー吸収性能が不十分となるおそれがある。

一方、 0.45 g/cm^3 を越える場合には、発泡体の優れた特徴である軽量性が十分に発揮されないおそれがある。

- 10 また、上記衝撃吸収材は、例えば自動車バンパーの芯材、自動車内装材の芯材等として利用することができる。ここで自動車内装材としては、例えばダッシュボード、コンソールボックス、インストルメントパネル、ドアパネル、ドアトリム、天井材、ピラー部の内装材、サンバイザー、アームレスト、及びヘッドレスト等が挙げられる。

- 15 また、上記衝撃吸収材は、その表面に内部よりも高密度の表皮層を有することが好ましい（請求項45）。

この場合には、上記衝撃吸収材の強度を一層向上させることができる。そのため、上記衝撃吸収材をそのまま自動車バンパーや自動車内装材等に用いることができる。

- 20 上記表皮層は、上記発泡粒子を金型等の成形型内で成形して衝撃吸収材を作製する際に、一体的に形成することができる。

例えば上記表皮層は、上記発泡粒子を成形する時に、成形型の型壁に接触していた部分で、上記発泡粒子を熱により部分的に熔融させることによって形成させることができる。したがって、上記表皮層の成分は、上記発泡粒子と同じものである。

- 25 また、上記衝撃吸収材は、自動車バンパーの芯材であることが好ましい（請求項46）。

この場合には、上記衝撃吸収材が有する優れた衝撃吸収特性を最大限に利用することができる。

次に、上記第2の発明（請求項47）において、上記表皮材としては、例えばポリオレフィン系エラストマーシート、OPS（2軸延伸ポリスチレンシート）、耐熱OPS、HIPSなどのポリスチレン系樹脂フィルム、CPP（無延伸ポリプロピレンフィルム）、OPP（2軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリプロピレン系樹脂のフィルムあるいはポリエチレン系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム等の各種フィルム、またフェルト、不織布等の各種表皮材が挙げられる。

10 上記衝撃吸収体としては、例えば自動車バンパー、自動車内装材等がある。ここで自動車内装材としては、例えばダッシュボード、コンソールボックス、インストルメントパネル、ドアパネル、ドアトリム、天井材、ピラー部の内装材、サンバイザー、アームレスト、及びヘッドレスト等が挙げられる。

15 また、上記衝撃吸収体は自動車バンパーであることが好ましい（請求項48）。

この場合には、上記衝撃吸収体が有する優れた衝撃吸収特性および強度を最大限に生かすことができる。

以上が、第6関連発明である。

20 「第7関連発明」

次に、第7関連発明につき説明する。

第7関連発明は、断熱材、緩衝包材、通函、自動車用バンパー芯材、及び車輻部材等に用いられるポリプロピレン系樹脂成形体に関する。

25 ポリプロピレン系樹脂の発泡成形体は、ポリスチレン系樹脂の発泡成形体に比べて、耐薬品性、耐熱性、及び圧縮後の歪み回復性等に優れており、緩衝包装材や通函、あるいは自動車バンパー芯材、ピラー、プラットフォーム、

側突材等の自動車部材や、パレット材、ツールボックス等の搬送用成型品などに広く用いられている。また、ポリプロピレン系の樹脂発泡成形体は、ポリエチレン系樹脂の発泡成形体と比較しても、耐熱性や圧縮強度に優れている。

- 5 そのため、ポリプロピレン系の樹脂発泡成形体は、特に高温下での使用や強度が必要とされる部材に用いられている。

上記の各種用途の中でも、特に断熱材や構造部材としての用途においては、耐熱性や圧縮強度が高いことに加えて、水蒸気透過性が低いことが要求される。

- 10 この目的を達成するために、例えば、成形体表面に防湿性を有するフィルムを溶着させる技術（特許文献11参照）が提案されている。

（特許文献11）

特開昭63-212543号公報（特許請求の範囲）

- 15 しかしながら、上記防湿性を有するフィルムを用いる技術においては、上記フィルムを溶着させる工程を新たに必要とするため、コストが高くなってしまふという問題があった。さらに、上記フィルム自体の存在のために、最終成型品の耐傷付き性が低下し、その結果、成型品の外観が損なわれるという欠点があった。そのため、発泡成形体単独で低い水蒸気透過性を示す材料が求められていた。

- 20 第7関連発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、耐熱性及び強度に優れ、かつ水蒸気透過性及び透湿性が低く、防湿性に優れたプロピレン系樹脂発泡成形体を提供しようとするものである。

- 25 第7関連発明は、下記の要件（a）～（c）を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を加熱成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡成形体であって、

該ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、下記の要件（d）を有することを

特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体にある（請求項49）。

（a）プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%，エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること（ただし，プロピレンから得られる構造単位と，エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）

（b） ^{13}C -NMRで測定した，全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2，1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり，かつプロピレンモノマー単位の1，3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

（c）融点を T_m [°C]，フィルムに成形したときの水蒸気透過度を A [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に， T_m と A が下記式（1）

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq A \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式 (1)}$$

を満足すること

（d）ASTM E-96に準拠して測定した透湿度 Y [$\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$]と，上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の密度 X [g/cm^3]が下記式（2）を満足すること

$$Y \leq (43.6) \cdot X^2 - (4.5) \cdot X + 0.15 \quad \text{式 (2)}$$

本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は，上記（a）～（c）の要件を有するプロピレン系重合体を基材樹脂とする発泡粒子を用いて成形してなり，かつ上記要件（d）に示すごとく，透湿度 Y と密度 X とが上記式（2）を満たしている。

そのため，上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は，プロピレン系樹脂特有の優れた耐熱性及び強度を保持しつつ，非常に低い透湿性及び水蒸気透過性を示すものとなる。

それ故，上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は，断熱材，建築用構造部

材、包装材等の用途に適したものとなる。

また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、水蒸気透過性及び透湿性が低いという優れた特徴を有する。そのため、一定の防湿性を達成するために要する、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の厚み及び密度を、従来のものよりも小さくすることが可能となる。

上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体において、従来の原料を用いた成形体に比べて透湿度が低下する理由に関しては、必ずしも定かではないが、次の様に推定される。

すなわち、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、上記のごとく、特定のポリプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する上記発泡粒子を成形してなる。そのため、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、その気泡径の大きさが著しく均一になる。即ち、気泡壁の厚みの均一性が高い。

このようなポリプロピレン系樹脂発泡成形体を、例えば建築用途等において用いる場合には、構造部材間に挿入されて断熱材等として用いられる。このとき、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の両側での水蒸気圧に差がある場合には、水蒸気の移動が起こる。この水蒸気は、主として上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の気泡壁を拡散することにより通過すると考えられる。

したがって、気泡壁に厚い部分と薄い部分とが混在していると、薄い部分は、厚い部分に比べてより水蒸気が透過しやすいため、水蒸気は、かかる部分を通過することとなる。

一方、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、気泡壁が均一である。そのため、水蒸気が通過しやすい部分が少なく、その結果、成形体全体としての水蒸気透過性が低くなるものと推定される。

また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、例えば通常のビーズ成型法によって製造することができる。そのため、特別な設備等を必要とせず、

簡単で低コストに上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得ることができる。

更に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、上記のように特定のプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を成形してなる。

そのため、上記発泡粒子を例えばビーズ成型法等により成形するにあたって、必要となる水蒸気の圧力を低くすることができる。また、成形中の冷却に要する時間を短縮することができる。即ち、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体を成形するにあたっての必要なエネルギー量を低くすることができる。

このように、本発明によれば、耐熱性及び強度に優れ、かつ水蒸気透過性及び透湿性が低く、防湿性に優れたプロピレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

本発明において、上記発泡粒子は、上記要件 (a) ~ (c) を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有している。

ここに基材樹脂とは、上記発泡粒子を構成する基本となる樹脂成分を意味する。上記発泡粒子は、この基材樹脂と必要に応じて添加する他のポリマー成分、或いは発泡剤、触媒中和剤、滑剤、結晶核剤、その他の添加剤等の添加物を含有していてもよい。

以下に、まず上記要件 (a) について説明する。

上記要件 (a) は、プロピレンから得られる構造単位が 100 ~ 85 モル%、エチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0 ~ 15 モル%存在することにある。

ここで、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/または炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は 100 モル%である。

したがって、上記要件 (a) を満たすプロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体 (100%)、或いはプロピレンとエチレン及び/又は炭素

数4～20の α -オレフィンとの共重合体がある。

上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び/又は炭素数4～20の 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、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を
5 挙げるることができる。

また、本発明では、従来チーグラ-ナッタ触媒においては重合が困難であったモノマーをプロピレンとの共重合に用いて得られるプロピレン系重合体をも、上記発泡粒子を製造するための基材樹脂として用いることができる。

こうしたモノマーとしては、例えば、シクロペンテン、ノルボルネン、1,
10 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 8, 8a, 5-オクタヒドロ
ロナフタレン等の環状オレフィン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-
メチル-1, 6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-
ノナジエン等の鎖状非共役ジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジ
シクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン等
15 の環状非共役ポリエン、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和化合物
などから選ばれる一種又は二種以上を用いることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上記要件(a)にあるように、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位を85モル%～100モル%含有するプロピレン系(共)重合体樹脂であり、エチレン及び/又は
20 は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%の割合で含有されていることが必要である。

モノマーの構造単位が上記範囲を外れる場合には、上記プロピレン系重合体の曲げ強度及び引張強度等の機械的物性が大きく低下してしまう。そして、このようなプロピレン系重合体を基材樹脂に用いて発泡粒子を作製して
25 も、強度に優れ気泡径が均一な発泡粒子を得ることができない。さらに、かかる発泡粒子を成形しても、所望のポリプロピレン系樹脂発泡成形体を得る

ことができない。

また、上記プロピレン系重合体においては、特にプロピレンから得られる構造単位が99.5~85.0モル%、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0.5~15.0モル%存在することが好ましい（ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）。

この場合には、上記プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位とが、必須成分となる。そして、このようなプロピレン系重合体を上記基材樹脂として含有してなる上記発泡粒子は、その気泡径が極めて均一なものになる。そのため、この発泡粒子を成形してなる上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、その気泡壁が非常に均一で水蒸気透過性が一層低いものとなる。

また、上記プロピレン系重合体においては、プロピレンから得られる構造単位を100モル%にすることができる。

この場合には、上記プロピレン系重合体は、所謂プロピレン単独重合体となる。そして、このようなプロピレン系重合体を用いて得られる上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、その強度に一層優れたものとなる。

次に、上記(b)要件に示すように、上記プロピレン系重合体は、 ^{13}C -NMRで測定した全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%のものである。

この要件(b)はプロピレン系重合体の位置不規則単位の割合に関するものであり、かかる不規則単位は、プロピレン系重合体の結晶性を低下させる作用を有し、発泡適性を高める効果を示す。

上記2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5%未満の場合、または上記1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%未満の場合には、上記発泡粒子の気泡径を均一にする効果が小さくなる。その結果、上記発泡粒子を成形して得られる上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の水蒸気透過度が高くなるという問題がある。

一方、上記2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が2.0%を越える場合、または上記1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.4%を越える場合には、上記プロピレン系重合体の曲げ強度や引張強度等の機械的物性が低下するという問題がある。

10 ここで、プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位の分率、及び後述するアイソタクチックトリアッド分率は、 ^{13}C -NMR法を用いて測定される値である。

^{13}C -NMRスペクトルの測定法は、上記第1関連発明を参照。

15 更に、本発明において、上記プロピレン系重合体は、プロピレンの2, 1-挿入及び1, 3-挿入に基づく位置不規則単位を含む上記式〔化2〕の部分構造 (I) 及び (II) を特定量含有するものである (第1関連発明参照)。

本発明に係わるプロピレン重合体の全ポリマー連鎖中のmm分率は、上記〔数1〕式で表される (第1関連発明参照)。

20 また、全プロピレン挿入に対する2, 1-挿入したプロピレンの割合、及び1, 3-挿入したプロピレンの割合は、上記〔数2〕式で計算した (第1関連発明参照)。

次に、要件 (c) は、上記プロピレン系重合体をフィルムに成形した場合の水蒸気透過度と融点との関係を示している。

25 即ち、上記プロピレン系重合体は、該重合体の融点を T_m [°C]、また、該重合体をフィルムに成形したときの水蒸気透過度を A [g/m²/24hr]

とした場合に、 T_m と A とが次の関係式(1)を満足するものである。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq A \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

上記水蒸気透過度は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法」により測定することができる。

- 5 上記プロピレン系重合体の水蒸気透過度の値 A が、上記の範囲にある場合には、上記発泡粒子中の気泡径が極めて均一になる。その結果、該発泡粒子を用いてなる上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、耐熱性及び強度等の力学的特性が優れたものとなる。

- 10 水蒸気透過度の値 A が、式(1)の範囲からはずれる場合には、上記発泡粒子中の気泡径の不均一さが増大してしまう。その結果、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の機械的物性が低下する。

- この理由は定かではないが、気泡径の均一さには、発泡剤を加温加圧下に含浸し、低圧雰囲気へ放出して発泡粒子を製造する際の、発泡剤の浸透及び逃散のバランスが関与し、融点(T_m)と水蒸気透過度(A)とが式(1)
15 の関係を満たす様なプロピレン系重合体を用いた場合には、このバランスが好適となるものと推定される。

上記要件(a)～(c)を満たすプロピレン系重合体は、例えば所謂メタロセン系触媒を用いて得ることができる。

- 20 また、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、上記要件(a)～(c)を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を、例えば成形型内に充填し、加熱することにより発泡して得ることができる。

また、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、上記要件(d)を有する。

- 25 上記要件(d)は、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体における透湿度と密度との関係を示している。

即ち、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、ASTM E-96に準

抛して測定した透湿度Y [g/m²/hr], 該発泡成形体の密度をX [g/cm³] とした場合に, YとXとが次の関係式(2)を満足するものである。

$$Y \leq (43.6) \cdot X^2 - (4.5) \cdot X + 0.15 \quad \text{式(2)}$$

上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の透湿度YとXとが上記式(2)の
5 関係式を満足しない場合には, 上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の透湿度が高くなり, 断熱材, 建築用構造部材, 包装材等の各用途に用いることができないおそれがある。

次に, 上記プロピレン系重合体は, 更に以下の(e)要件を有することが好ましい(請求項50)。

10 (e) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の¹³C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

即ち, 上記基材樹脂となるプロピレン系重合体として, 既に述べた要件(a)~(c)に加えて, 更に頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の,¹³C-NMR(核磁気共鳴法)で測定したアイソタクチックトリアッド分率(即
15 ち, ポリマー鎖中の任意のプロピレン単位3連鎖のうち, 各プロピレン単位が頭-尾で結合し, かつプロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位3連鎖の割合)が97%以上であるものを用いるものである。

この場合には, 更に発泡粒子中の気泡径の均一性が高くなるため, これから得られる成形体を部材として用いた場合に, 断熱性能や防湿性能が優れる
20 という効果を得ることができる。

なお, アイソタクチックトリアッド分率を以下, mm分率と記載する。mm分率が97%未満の場合には, 上記プロピレン系重合体の機械的物性が低下し, その結果, 上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の機械的物性が低下するおそれがある。そのため, 更に好ましくは, 上記mm分率は98%以上
25 がよい。

次に, 上記プロピレン系重合体は, 更に下記の要件(f)を有することが

好ましい（請求項51）。

（f）メルトフローレートが0.5～100g/10分であること。

この場合には、工業的に有用な製造効率を保ちつつ上記発泡粒子を生産することができる。さらに該発泡粒子から得られる、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、その力学物性が優れるという効果を得ることができる。

上記メルトフローレート（MFR）が、0.5g/10分未満の場合には、上記発泡粒子の製造効率、なかでも後述する熔融混練を行う際の生産性が低下するおそれがある。一方、100g/10分を超える場合には、上記発泡粒子を成形して得られる、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の圧縮強度及び引張強度等の力学物性が低いものとなるおそれがある。そのため、上記MFRは、1.0～50g/10分であることがより好ましい。さらに好ましくは、1.0～30g/10分がよい。

次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、該ポリプロピレン系樹脂発泡成形体から切り出した試験片2～4mgを示差走査熱量計により10℃/分の速度で220℃まで昇温したときに得られる第1回目のDSC曲線に、吸熱ピークとして、固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたものであることが好ましい（請求項52）。

即ち、このことは上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体が、上記DSC曲線において、上記基材樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）を示す部分と、更にそれよりも高温の吸熱ピークを示す部分とを形成することを意味している。

この場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、圧縮強度や引張強度等の機械的物性に一層優れたものとなる。

上記の2つの吸熱ピーク温度の関係については特に限定はないが、2つの吸熱ピーク温度の差が10～25℃であることが、成型加熱時の融着がしやすくなるという点から好ましい。2つの吸熱ピークの温度は、基材樹脂の分

子構造，樹脂の熱履歴，発泡剤量，発泡温度，発泡圧力等によって変わるが，一般に高温側で発泡させると2つの吸熱ピーク温度の差は大きくなる。

また，本発明においては，基材樹脂としての上記プロピレン系樹脂に対し，本発明の効果を損なわない範囲であれば，他のポリマー成分や添加剤を混合

5 することができる。

上記，他のポリマー成分，添加剤については第1関連発明を参照。

上記基材樹脂に上記他のポリマー成分や添加剤を混合するときには，液体と固体との混合あるいは固体同士の混合により行なうこともできるが，一般には熔融混練が利用される。即ち，例えばロール，スクリュウ，バンバリー
10 ミキサー，ニーダー，ブレンダー，ミル等の各種混練機を使って，上記基材樹脂とその他の成分等とを所望の温度で混練し，混練後は，上記発泡粒子の製造に適した大きさの樹脂粒子に成形する。

上記樹脂粒子は，押出機内で熔融混練した後に，押出機先端に取り付けた微小穴を有する口金より混練物を紐状に吐出し，しかる後に，引取機を備え
15 た切断機で規定の重量または大きさに切断することにより，柱状ペレット状のものを得ることができる。

また，一般に，樹脂粒子1個の重量が0.1～20mgであれば，これを加熱発泡させて得られる発泡粒子の製造に支障はない。樹脂粒子1個の重量が0.2～10mgの範囲にあつて，更に粒子間の重量のばらつきが小さい
20 場合には，発泡粒子の製造が容易になり，得られる発泡粒子の密度ばらつきも小さくなり，成形型内等への発泡粒子の充填性が良好となる。

上記樹脂粒子から発泡粒子を得る方法としては，上記のようにして作製した樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸した後，加熱発泡する方法，具体的には，例えば，特公昭49-2183号公報，同56-1344号公報，西ドイツ
25 特開第1285722号公報，同第2107683号公報などに記載の方法を使用することができる。

即ち、まず、密閉し開放できる圧力容器に揮発性発泡剤と共に樹脂粒子を入れ、基材樹脂の軟化温度以上に加熱して、樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。

その後、密閉容器内の内容物を密閉容器から低圧の雰囲気へ放出した後、
5 乾燥処理する。これにより、発泡粒子を得ることができる。

尚、上記の発泡粒子を製造する方法において、樹脂粒子中に予め分解型発泡剤を練り込んでおけば圧力容器中に発泡剤を配合しなくとも、上記発泡粒子を得ることが可能である。

上記分解型発泡剤としては、樹脂粒子の発泡温度で分解してガスを発生する
10 るものであれば使用することができる。具体的には、たとえば重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アジド化合物、アゾ化合物等が挙げられる。

また、加熱発泡時には、樹脂粒子の分散媒として、水、アルコールなどを使用することが好ましい（第1関連発明参照）。

低圧の雰囲気へ樹脂粒子を放出する際には、当該放出を容易にするため、
15 前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入することにより密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

次に、本発明の成形体は、上記発泡粒子を加熱して二次発泡せしめるとともに相互に融着せしめた後に冷却することによって得ることができる。

この場合には、様々な条件の金型が使用される（第1関連発明参照）。

20 次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の密度は、 $0.020 \sim 0.080 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい（請求項53）。

この場合には、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、機械的強度及び軽量性を兼ね備えたものとなり、また平滑性や光沢性等の表面外観に優れるという効果を得ることができる。そのため、この場合には、上記ポリプロ
25 レン系樹脂発泡成形体は、例えば、建築用断熱材、自動車用部材、ヘルメット芯材、緩衝包装材等に特に好適なものとなる。

上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の密度が 0.080 g/cm^3 を越える場合には、軽量性、衝撃吸収性、断熱性といった発泡体の好ましい特性を十分に発揮することができなくなり、さらに、低発泡倍率であるがゆえにコスト上の不利を招くおそれがある。

- 5 一方、密度が 0.020 g/cm^3 より小さくなると、独立気泡率が小さくなる傾向にあり、曲げ強度、圧縮強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。

また、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の用途としては、建築分野での断熱材が代表的なものとして挙げられるが、これ以外にも、上記ポリプロ
10 ピレン系樹脂発泡成形体は、単独でまたは各種表皮材と一体化されて自動車内装材としても好適に用いられる。

ここで上記自動車内装材としてはダッシュボード、コンソールボックス、インストルメントパネル、ドアパネル、ドアトリム、天井材、ピラー部の内装材、サンバイザー、アームレスト、ヘッドレスト等が挙げられる。また、
15 自動車用途以外にも、ヘルメットの芯材、船舶や飛行機、鉄道車輛等の構造材や各種緩衝材にも広く利用することができる。

上記各種表皮材としては、特に制限が無く、例えば、ポリオレフィン系エラストマーシート、OPS（2軸延伸ポリスチレンシート）、耐熱OPS、HIPSなどのポリスチレン系樹脂フィルム、CPP（無延伸ポリプロピレン
20 フィルム）、OPP（2軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリプロピレン系樹脂のフィルムあるいはポリエチレン系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム等の各種フィルム、またフェルト、不織布等の各種表皮材が挙げられる。

以上が、第7関連発明である。

25

図面の簡単な説明

図1は、実施例21にかかるポリプロピレン系樹脂発泡粒子の斜視図。

図2は、第5関連発明の実施例51にかかる、衝撃吸収材の全体を示す説明図。

図3は、第5関連発明の実施例51にかかる、衝撃吸収材の断面説明図。

5 図4は、第5関連発明の実施例51にかかる、衝撃吸収材の応力-歪線図を示す説明図。

図5は、第5関連発明の実施例55にかかる、衝撃吸収体の全体を示す説明図。

図6は、第5関連発明の実施例55にかかる、衝撃吸収体の断面説明図。

10

発明を実施するための最良の形態

(実施例)

次に、本発明の実施例につき説明する。

[基材樹脂の製造1]

15 基材樹脂としてのプロピレン系重合体は、次の製造例1～4で合成した。

製造例1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレン)} ジルコニウムジクロリド] の合成

20 以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

特開昭62-207232号公報に記載の方法に従って合成した2-メチルアズレン2.22gをヘキサン30mLに溶解し、フェニルリチウムのシクロヘキサノジエチルエーテル溶液15.6mL(1.0当量)を0℃にて
25 少量ずつ添加した。

この溶液を室温で1時間攪拌した後、-78℃に冷却し、テトラヒドロフ

ラン30 mLを加えた。

次いで、ジメチルジクロロシラン0.95 mLを加えた後、室温まで昇温し、更に50°Cで90分間加熱した。この後、塩化アンモニウム飽和水溶液を加え、有機層を分離後、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧下に留去し

5 た。

得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：ジクロロメタン=5：1）で精製することにより、ビス{1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル)ジメチルシラン1.48 gを得た。

10 上記で得られたビス{1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-1, 4-ジヒドロアズレニル)ジメチルシラン786 mgをジエチルエーテル15 mLに溶解し、-78°Cでn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.68 mol/L）1.98 mLを滴加し、徐々に室温に昇温し、その後室温にて12時間攪拌した。溶媒を減圧留去して得られた固体をヘキサンで洗浄し、減圧
15 乾固した。

更に、トルエン-ジエチルエーテル混合溶媒（40：1）を20 mL加え、-60°Cにて四塩化ジルコニウム325 mgを加え、徐々に昇温して室温で15分間攪拌した。

得られた溶液を減圧下に濃縮し、ヘキサンを加えて再沈殿させることにより、ジメチルシリレンビス{1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-
20 ヒドロアズレニル)}ジルコニウムジクロリドよりなる、ラセミ/メソ混合物150 mgを得た。

(b) ラセミ体の分離

上記の反応を繰り返して得たラセミ/メソ混合物887 mgをガラス容器
25 に入れ、ジクロロメタン30 mLに溶解し、高圧水銀ランプで30分間照射した。その後ジクロロメタンを減圧下に留去し、黄色固体を得た。

この固体にトルエン7 mLを添加して攪拌後、静置することにより、黄色固体が沈殿として分離した。上澄みを除去し、固体を減圧乾固して、ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリドよりなる、ラセミ体を437 mg得た。

5 (i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

脱塩水135 mLと硫酸マグネシウム16 gをガラス製容器に入れ、攪拌し溶液とした。この溶液にモンモリロナイト（クニミネ工業製「クニピアーF」）22.2 gを加えた後、昇温し、80°Cで1時間保持した。

10 次いで、脱塩水300 mLを加えた後に濾過により、固形分を分離した。この固形分に、脱塩水46 mLと硫酸23.4 g及び硫酸マグネシウム29.2 gを加えた後、昇温し、加熱還流下に2時間処理した後、脱塩水200 mLを加え、濾過した。

更に脱塩水400 mLを加えて濾過する、という操作を2回実施した。その後、固体を100°Cで乾燥し、触媒担体としての化学処理モンモリロナイトを得た。

(b) 触媒成分の調製

内容積1リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、脱水ヘプタン230 mLを導入し、系内温度を40°Cに保持した。

20 ここに、上記にて調製した、触媒担体としての化学処理モンモリロナイト10 gを200 mLのトルエンに懸濁させて添加した。

更に、別容器中に調製した、ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリドのラセミ体(0.15 mmol)と、トリイソブチルアルミニウム(3 mmol)とを、トルエン(計20 mL)中にて混合したものをオートクレーブ内に添加した。

その後、プロピレンを10 g/hrの速度で120分間導入し、更にその後120分間、重合反応を継続した後、窒素雰囲気下に溶媒を留去、乾燥して固体触媒成分を得た。この触媒成分は、固体成分1 gあたり、1.9 gの重合体を含有するものであった。

5 (iii) プロピレンの重合

内容積200 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45 kgを導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500 mL (0.12 mol), 及び水素(3 NL)を導入し、オートクレーブ内を70°Cに昇温した。

10 その後、上記固体触媒成分(1.7 g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100 mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、14.1 kgのポリマーを得た。

このポリマーはMFR=10, アイソタクチックトリアッド分率が99.7%, DSC法(但し、30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が146°C, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.32%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.08%であった。

(iv) 水蒸気透過度の測定

上記で得られた重合体を厚み25ミクロンのフィルムに成形し、JIS K7129に記載の方法に従って水蒸気透過度Yを測定した(以下の製造例も同じ)結果、10.5 (g/m²/24 hr)であった。

なお、この基材樹脂は、融点T_mが146°Cであるため、上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

25 製造例2 (プロピレン単独重合)

内容積200 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した

後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol),及び水素(3NL)を導入し、オートクレーブ内を40℃に昇温した。

その後、上記固体触媒成分(3.0g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、4.4kgのポリマーを得た。

このポリマーはMFR=2,アイソタクチックトリアッド分率が99.8%,DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が152℃,2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.89%,1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%であった。

水蒸気透過度の測定

また、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは、9.5(g/m²/24hr)であった。

なお、この基材樹脂は、融点T_mが152℃であるため、上記式(1)からYは4.6≦Y≦9.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例3(プロピレン/エチレン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol)を添加し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:エチレン=97.5:2.5;但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存

ガス成分をパーズすることで、9.3 kgのポリマーを得た。このポリマーはMFR=14, エチレン含量=2.0 wt%, アイソタクチックトリアッド分率が99.2%, 融点が141°C, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.

5 16%であった。

また、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは12.0 (g/m²/24 hr)であった。

なお、この基材樹脂は、融点T_mが141°Cであるため、上記式(1)からYは6.8 ≤ Y ≤ 13.5の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っ
10 ているので、上記要件(c)を満足している。

製造例4 (プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12mol)を添加し、オートクレーブ内を
15 70°Cに昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を圧力が0.6MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存
20 ガス成分をパーズすることで、8.6 kgのポリマーを得た。このポリマーはMFR=6, 1-ブテン含量=6.0 wt%, 融点142°C, アイソタクチックトリアッド分率が99.3%, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であった。

25 フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは11.5 (g/m²/24 hr)であった。

なお、この基材樹脂は、融点 T_m が 142°C であるため、上記式(1)から Y は $6.6 \leq Y \leq 13.1$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例5

- 5 内容積 200L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n -ヘプタン 60L を導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(45g)、丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒 11.5g をプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を 7.0 容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 65°C にて、プロピレンを 9kg/hr の速度にて4時間
- 10 にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール 100mL を添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、 30kg のポリマーを得た。

- このポリマーは、 $\text{MFR}=10$ 、融点 160°C 、アイソタクチックトリアド分率が 97% 、 $2,1$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0% 、 $1,3$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0% であった。
- 15

フィルムに成形した後の水蒸気透過度 Y は $10.0(\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr})$ であった。

- なお、この基材樹脂は、融点 T_m が 160°C であるため、上記式(1)から Y は $3.0 \leq Y \leq 7.2$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。
- 20

即ち、このものは、第1関連発明の第1の発明(請求項1)の要件(c)を満足しないものである。

製造例6

- 25 内容積 200L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n -ヘプタン 60L を導入し、ジエチルアルミニウムクロリド

(40 g), 丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒7.5 gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温60℃にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:エチレン=97.5:2.5;但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、32kgのポリマーを得た。

このポリマーはMFR=12, 融点146℃, アイソタクチックトリアッド分率が96%, 2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%, 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。

フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは15.0(g/m²/24hr)であった。

なお、この基材樹脂は、融点T_mが146℃であるため、上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、このものは、第1関連発明の第1の発明(請求項1)の要件(c)を満足しないものである。

次に、上記製造例1~6により得た基材樹脂を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造した実施例につき説明する。

実施例1

製造例1で得た、基材樹脂としてのプロピレン単独重合体に酸化防止剤(吉富製薬(株)製 商品名「ヨシノックスBHT」0.05wt%, 及びチバガイギー製 商品名「イルガノックス1010」0.10wt%)を加えて65mmφ単軸押出機で直径1mmのストランド状に押し出し、水槽にて冷

却後、長さ2 mmにカットして細粒ペレットを得た。

このペレット1000 gを水2500 g, 第三リン酸カルシウム200 g, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2 gと共に内容積5リットルのオートクレーブに入れ, 更にイソブタン120 gを加えて, 135℃迄60
5 分間で昇温した後, この温度で30分間保持した。

その後, オートクレーブ内の圧力を2.3 MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら, オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を大気下へ放出した。

以上の操作により得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を乾燥後, 嵩密
10 度を測定したところ, 32 g/Lであった。また, 発泡粒子の気泡は, 平均280 μであり, 非常に均一であった。

次いで, 上記で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子をホッパーにより圧縮空気を用いて逐次的にアルミニウム製の成形用金型に圧縮しながら充填した後, 金型のチャンバにゲージ圧0.25 MPaのスチームを通じて加熱
15 成形し, 型内成形体を得た。

型内成形体は密度0.058 g/cm³, 縦300 mm, 横300 mm, 厚み50 mmであり, 表面の間隙も少なく, 凹凸も無い表面外観が優れた成型品であった。また, 型内成形体の中央部より破断し, その断面の融着度を測定したところ, 80%であった。

20 また, 同一成形条件で成形した別の成形体から, 縦50 mm, 横50 mm, 厚さ25 mmの試験片を作成し, JIS K6767に準じて圧縮試験を実施したところ, 50%圧縮時の応力が7.2 kg/cm²であった。更に, 同じ大きさの試験片を用い, 同じくJIS K6767に記載の方法により, 圧縮永久歪を測定したところ, 11%であった。

25 その結果を表1に示す。

(表1)

	実施例1 製造例1	実施例2 製造例2	実施例3 製造例3	実施例4 製造例4	実施例5 製造例4	比較例1 製造例5	比較例2 製造例6
製造例							
MFR(g/10分)	10	2	14	6	6	10	12
コモノマー種	—	—	エチレン	1-ブテン	1-ブテン	—	エチレン
コモノマー含量(wt%)	—	—	2.0	6.0	6.0	—	2.6
融点(°C)	146	152	141	142	142	160	146
水蒸気透過度 (g/m ² /24hr)	10.5	9.5	12.0	11.5	11.5	10.0	15.0
[mm]分率(%)	99.7	99.8	99.2	99.3	99.3	97	96
[2, 1]挿入(%)	1.32	0.89	1.06	1.23	1.23	0	0
[1, 3]挿入(%)	0.08	0.005	0.16	0.09	0.09	0	0
発泡温度(°C)	135	140	130	130	132	150	135
発泡粒子の嵩密度(g/L)	32	29	30	27	20	46	39
気泡の状態	平均280μ; 非常に均一	平均240μ; 非常に均一	平均250μ; 非常に均一	平均230μ; 非常に均一	平均300μ; 非常に均一	平均200μ; ばらつき大	平均180μ; ばらつき大
発泡体密度(g/L)	58	55	56	58	35	67	61
融着(%)	90	85	95	95	95	40	60
成型品外観	○	○	○	○	○	×	×~△
圧縮試験(kg/cm ²)	7.2	8.0	6.9	7.5	7.4	4.5	5.3
圧縮永久歪(%)	11	12	9	10	9	16	15

表中、「コモノマー種」及び「コモノマー含量」の項における「—」は、コモノマーを添加することなしに重合を行ったことを示す。

(実施例 2～5) 及び (比較例 1～2)

基材樹脂として表 1 に記載のもの (上記製造例 1～6) を使用した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

その結果を表 1 に示した。

- 5 表 1 より知られるごとく、上記製造例 5, 6 により得た上記要件 (c) を満足しない基材樹脂を用いた場合 (比較例 1, 2) には、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、気泡のバラツキが大きい。また、そのポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて成形した型内成形体は、内部の融着度が低く、更に型内成形体の表面外観も悪かった。また、機械的物性についても不十分
- 10 なものであった。

これに対して、本発明にかかる実施例 1～5 は、いずれもポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡が非常に均一で、またそれを用いた型内成形体の融着度も高く、更に表面外観も優れていることが分る。また、機械的物性についても圧縮強度が高く、圧縮永久歪が小さいものであった。

15

次に、第 2 関連発明の実施例につき説明する。

[基材樹脂の製造 1]

芯層を形成する基材樹脂としてのプロピレン系重合体は、次の製造例 1～4 で合成した。

20 製造例 1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド] の合成

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

25 (a) ラセミ・メソ混合物の合成

(b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

(b) 触媒成分の調製

以上については、第1関連発明の製造例1と同様である。

5 (i i i) プロピレンの重合

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol),及び水素(3NL)を導入し、オートクレーブ内を70°Cに昇温した。

10 その後、上記固体触媒成分(1.7g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての14.1kgのポリマーを得た。

15 このポリマーはMFR=10, アイソタクチックトリアッド分率が99.7%, DSC法(但し, 30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が146°C, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.32%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.08%であった。

(i v) 水蒸気透過度の測定

20 上記で得られたポリマーを厚み25ミクロンのフィルムに成形し, JISK7129に記載の方法に従って水蒸気透過度Yを測定した(以下の製造例も同じ)結果, 10.5(g/m²/24hr)であった。

なお, このプロピレン系重合体は, 融点T_mが146°Cであるため, 上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ, その範囲内に入っているため, 上記要件(c)を満足している。

25 製造例2(プロピレン単独重合)

内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。これに、トリーソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500 mL (0.12 mol), 及び水素 (3 NL) を導入し、オートクレーブ内を 40°C に昇温した。

- 5 その後、上記固体触媒成分 (3.0 g) をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3 時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール 100 mL を圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての 4.4 kg のポリマーを得た。

- 10 このポリマーは MFR = 2, アイソタクチック トリアッド 分率が 99.8%, DSC 法 (但し、30°C から 10°C/分の速度で昇温) で測定した融点が 152°C, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.89%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.005% であった。

水蒸気透過度の測定

- 15 また、フィルムに成形した後の水蒸気透過度 Y は、9.5 (g/m²/24 hr) であった。

なお、このプロピレン系重合体は、融点 T_m が 152°C であるため、上記式 (1) から Y は 4.6 ≤ Y ≤ 9.8 の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件 (c) を満足している。

- 20 製造例 3 (プロピレン/エチレン共重合)

内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n-ヘプタン 60 L を導入し、トリーソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500 mL (0.12 mol) を添加し、オートクレーブ内を 70°C に昇温した。その後、上記固体触媒成分 (9.0 g) を添加し、プロ
25 ピレンとエチレンの混合ガス (プロピレン:エチレン=97.5:2.5; 但し重量比) を圧力が 0.7 MPa となるように導入して重合を開始させ、

本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての9.3kgのポリマーを得た。このポリマーはMFR=14, エチレン含量=2.0wt%, アイソタクチックトリアッド分率が99.2%, 融点が141°C, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.16%であった。

また、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは12.0 (g/m²/24hr)であった。

10 なお、このプロピレン系重合体は、融点T_mが141°Cであるため、上記式(1)からYは6.8 ≤ Y ≤ 13.5の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例4 (プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12mol)を添加し、オートクレーブ内を70°Cに昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を圧力が0.6MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての8.6kgのポリマーを得た。このポリマーはMFR=6, 1-ブテン含量=6.0wt%, 融点142°C, アイソタクチックトリアッド分率が99.3%, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であった。

フィルムに成形した後の水蒸気透過度 Y は 11.5 ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$)であった。

なお、このプロピレン系重合体は、融点 T_m が 142°C であるため、上記式(1)から Y は $6.6 \leq Y \leq 13.1$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例5

内容積 200L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n -ヘプタン 60L を導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(45g)、丸紅ソルベーター社製三塩化チタン触媒 11.5g をプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を 7.0 容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 65°C にて、プロピレンを $9\text{kg}/\text{hr}$ の速度にて 4 時間にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に 1 時間反応を継続し、反応系にブタノール 100mL を添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての 30kg のポリマーを得た。

このポリマーは、 $\text{MFR}=10$ 、融点 160°C 、アイソタクチックトリアド分率が 97% 、 $2,1$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0% 、 $1,3$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0% であった。

フィルムに成形した後の水蒸気透過度 Y は 10.0 ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$)であった。

なお、このプロピレン系重合体は、融点 T_m が 160°C であるため、上記式(1)から Y は $3.0 \leq Y \leq 7.2$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、このものは、第2関連発明の第1の発明(請求項6)の要件(c)を満足しないものである。

製造例6

内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n-ヘプタン 60 L を導入し、ジエチルアルミニウムクロリド (40 g)、丸紅ソルベ社製三塩化チタン触媒 7.5 g をプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を 7.0 容量% に保持しながら、オートクレーブ内温 60°C にて、プロピレンとエチレンの混合ガス (プロピレン : エチレン = 97.5 : 2.5 ; 但し重量比) を圧力が 0.7 MPa となるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に 1 時間反応を継続し、反応系にブタノール 100 mL を添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、芯層用のプロピレン系重合体としての 32 kg のポリマーを得た。

このポリマーは MFR = 12, 融点 146°C, アイソタクチックトリアッド分率が 96%, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0% であった。

フィルムに成形した後の水蒸気透過度 Y は 15.0 (g/m²/24hr) であった。

なお、このプロピレン系重合体は、融点 T_m が 146°C であるため、上記式 (1) から Y は 5.8 ≤ Y ≤ 11.8 の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、このものは、第 2 関連発明の第 1 の発明 (請求項 6) の要件 (c) を満足しないものである。

次に、上記製造例 1~6 により得たプロピレン系重合体を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造した実施例につき説明する。

なお、以下の各例において、各物性は次の様にして求めた。

〈融点〉; 示差走査熱量計 (DSC) により、上記製造例 1~6 により得たプロピレン系重合体または後述する表 1, 表 2 に記載の被覆層の樹脂からなる試料 3~5 mg を 20°C から 220°C 迄 10°C/分の速度で昇温し、その

後10℃/分の速度で20℃迄降温し、さらに再度10℃/分の速度で220℃迄昇温して得られる吸熱曲線のピーク温度をもって融点とした。

〈融着試験〉；上記プロピレン系重合体を用いて、後述する、芯層と被覆層とからなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を作製した。次いで、該粒子を成形用金型に圧縮充填した後高圧スチームを通じて加熱成形し、型内成形体を製造し、次いでこれを切り出して、長さ200mm、幅30mm、厚さ12.5mmの試験片を作製した。

この試験片を直径50mmの円筒の円周に沿わせて90度迄折り曲げ、次の基準で判定した。

- 10 ○：試験片総数の80%以上が割れない。
×：試験片総数の20%を超えるものが割れる。

〈耐熱試験〉；JIS K6767に準じて110℃における加熱寸法変化率を測定し、次の基準で判定した。

この試験片は〈融着試験〉の項に既述した方法と同様の手順で作製したものである。

- ：寸法収縮率が3%未満である。
△：寸法収縮率が3%以上、6%以下である。
×：寸法収縮率が6%を超える。

20 実施例21

内径65mmφ単軸押出機を用いて、製造例1で得たプロピレン単独重合体に酸化防止剤（吉富製薬（株）製 商品名「ヨシノックスBHT」0.05wt%、及びチバガイギー製 商品名「イルガノックス1010」0.10wt%）を加えて混練し、内径30mmφ単軸押出機を用いて密度0.920の直鎖状低密度ポリエチレンを混練した。

次いで、直径1.5mmのダイオリフィスを有するダイから、上記のプロ

ピレン単独重合体を芯層とし、密度が 0.92 g/cm^3 、融点が 121°C の直鎖状低密度ポリエチレンを被覆層としてストランド状に押し出した。

さらに、このストランドを水槽を通して冷却し、1ヶの重量が重さ 1.0 mg になる様カットして樹脂粒子としての細粒ペレットを得た。この樹脂粒子を位相差顕微鏡により観察したところ、被覆層としての厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の直鎖状低密度ポリエチレンが、芯層としてのプロピレン重合体を被覆していた。

次に、上記樹脂粒子を発泡粒子とするために、上記細粒ペレット 1000 g を水 2500 g 、第三リン酸カルシウム（但し、 10% 水分散液） 200 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ 2% 水溶液） 30.0 g と共に内容積 $5\text{ }\text{L}$ のオートクレーブに入れ、更にイソブタン 200 g を加えて、 135°C 迄 $60\text{ }\text{min}$ で昇温した後、この温度で $30\text{ }\text{min}$ 保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を 2.3 MPa に保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を大気下へ放出して発泡させた。

以上の操作により得られた発泡粒子を乾燥後、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の嵩密度を測定したところ、 24 kg/m^3 であった。また、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均気泡径は、 $340\text{ }\mu\text{m}$ であり、非常に均一であった。

図1に示すごとく、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子1は、上記芯層1とその外周を被覆する上記被覆層12とよりなる、柱状の細粒ペレットである。

次いで、上記で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を、ホッパーにより圧縮空気を用いて逐次的にアルミニウム製の成形用金型に圧縮しながら充填した後、金型のチャンバにゲージ圧 0.15 MPa のスチームを通じて加熱成形し、型内成形体を得た。

型内成形体は密度 45 kg/m^3 、縦 300 mm 、横 300 mm 、厚み 50

mmであり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れた成形品であった。また、型内成形体の中央部より破断し、その断面の融着度を測定したところ、80%であった。

- また、同一成形条件で成形した別の成形体から、縦50mm、横50mm、
5 厚さ25mmの試験片を作成し、JIS K7220に準じて圧縮試験を実施したところ、50%圧縮時の応力が0.52MPaであった。更に、同じ大きさの試験片を用い、同じくJIS K6767に記載の方法により、圧縮永久歪を測定したところ、11%であった。

その結果を表2に示す。

10

(実施例22～28)及び(比較例21～23)

芯層を形成する基材樹脂として上記製造例1～6に記したものを、また被覆層を形成する樹脂として表2～表4に記載のものを使用した以外は、実施例21と同様に実施した。

- 15 その結果を表2～表4に示した。

表2～表4より知られるごとく、上記製造例5,6により得た上記要件(c)を満足しない基材樹脂を用いた場合(比較例21,22及び23)には、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、気泡のバラツキが大きい。

- また、そのポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて成形した型内成形体は、
20 内部の融着度が低く、更に型内成形体の表面外観も悪かった。また、機械的物性についても不十分なものであった。

- これに対して、本発明にかかる実施例21～28は、いずれもポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡が非常に均一で、またそれを用いた型内成形体の融着度も高く、更に表面外観も優れていることが分る。また、機械的物性に
25 ついても圧縮強度が高く、圧縮永久歪が小さく、更に耐熱性にも優れている。

(表2)

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	
芯層の樹脂製造例		製造例1	製造例1	製造例1	製造例2	
ポリプロピレン系樹脂	MFR(g/10分)	10	10	10	2	
	融点(°C)	146	146	146	152	
	芯層	水蒸気透過度(g/m ² /24hr)	10.5	10.5	10.5	9.5
		[mm]分率(%)	99.7	99.7	99.7	99.8
		[2, 1]挿入(%)	1.32	1.32	1.32	0.89
	[1, 3]挿入(%)	0.08	0.08	0.08	0.005	
	被覆層	被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	HIPS	LLDPE
		密度(g/cm ³)	0.92	0.92	1.05	0.92
		融点(°C)	121	121	なし	121
		被覆層厚み(μ)	30	70	30	30
発泡粒子	複合粒子の重量(mg)	1.0	1.0	1.0	1.0	
	発泡温度(°C)	135	135	135	140	
	発泡粒子平均嵩密度(kg/m ³)	25	25	25	25	
	平均気泡径(μ)	340	300	340	340	
	気泡の状態	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一	
発泡成形体	成形蒸気圧(MPa)	0.15	0.15	0.12	0.15	
	成形体密度(kg/m ³)	45	45	45	45	
	成型品外観	○	○	○	○	
	金型寸法収縮率(%)	1.6	1.9	1.6	1.7	
	融着試験	○	○	○	○	
	圧縮試験(MPa)	0.52	0.50	0.55	0.58	
	圧縮永久歪(%)	11	11	12	11	
耐熱試験	○	○	○	○		

LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン
HIPS:エー・アンド・エム ポリスチレン社製 HIPS グレード名「HT60」

(表 3)

		実施例25 製造例3	実施例26 製造例4	比較例21 製造例5	比較例22 製造例6
芯層の樹脂製造例					
芯層	MFR(g/10分)	10	6	10	2
	融点(°C)	141	142	160	146
	水蒸気透過度(g/m ² /24hr)	12.0	11.5	10.0	15.0
	[mm]分率(%)	99.2	99.3	97.0	96.0
	[2, 1]挿入(%)	1.06	1.23	0	0
[1, 3]挿入(%)	0.16	0.09	0	0	
被覆層	被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	密度(g/cm ³)	0.92	0.92	0.92	0.92
	融点(°C)	121	121	121	121
	被覆層厚み(μ)	30	30	30	30
	複合体粒子の重量(mg)	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡粒子平均嵩密度(kg/m ³)	平均気泡径(μ)	19	20	24	24
	気泡の状態	非常に均一	非常に均一	ばらつき大	ばらつき大
	成形蒸気圧(MPa)	0.15	0.15	0.15	0.15
発泡成形体	成形体密度(kg/m ³)	45	45	45	45
	成型品外観	○	○	×	×
	金型寸法収縮率(%)	1.6	1.6	2.2	2.3
	融着試験	○	○	×	×
	圧縮試験(MPa)	0.47	0.48	0.51	0.44
耐熱試験	圧縮永久歪(%)	11	11	17	16
	耐熱試験	○	○	△	△

LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン

(表 4)

芯層の樹脂製造例		実施例27	実施例28	比較例23
		製造例1	製造例1	製造例1
ポリプロピレン系樹脂発泡粒子 発泡成形体	被覆層の樹脂	A組成物	LLDPE2	B組成物
	被覆層厚み (μ)	30	30	30
	複合体粒子の重量 (mg)	1.0	1.0	1.0
	発泡粒子平均嵩密度 (kg/m^3)	25	24	21
	成形蒸気圧 (MPa)	0.17	0.1	0.17
	成形体密度 (kg/m^3)	40	40	40
	金型寸法収縮率 (%)	1.6	1.6	1.6
	融着試験	○	○	×
	圧縮試験 (MPa)	0.47	0.45	測定不可
	耐熱試験	○	○	測定不可

A組成物:

- (1) 直鎖状低密度ポリエチレン(密度0.920, 融点121°C)[100重量部]
- (2) 製造例1で得られたプロピレン重合体 [20重量部]

B組成物:

- (1) 直鎖状低密度ポリエチレン(密度0.920, 融点121°C)[100重量部]
- (2) 製造例1で得られたプロピレン重合体 [150重量部]

LLDPE2: 直鎖状低密度ポリエチレン(密度0.907, 融点100°C)

次に、第3関連発明の実施例につき説明する。

[プロピレン系重合体の製造]

まず、ポリプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン系重合体 [A] 及び [B] を、下記の製造例 1～6 に示す方法で合成した。

5 製造例 1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド] の合成

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

10 (a) ラセミ・メソ混合物の合成, (b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

(b) 触媒成分の調製

以上については、第1関連発明の製造例 1 と同様である。

15 (i i i) プロピレンの重合 (プロピレン系重合体 A の製造)

内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500 mL (0.12 mol), 及び水素 (3 NL) を導入し、オートクレーブ内を 70°C に昇温した。

20 その後、上記固体触媒成分 (1.7 g) をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3 時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール 100 mL を圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、14.1 kg のポリマーを得た。

25 このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が 100 モル% であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件 (a) を満たす。

また、このポリマーはMFR（メルトフローレート）＝10 g/10分、
アイソタクチックトリアッド分率が99.7%、DSC法（但し、30℃か
ら10℃/分の速度で昇温）で測定した融点が146℃であり、上記要件（d）
及び（e）を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位
5 の割合が1.32%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.0
8%であり、上記要件（b）を満たしている。

以下、ここで得られたポリプロピレン系重合体を「ポリマー1」と称する。

（iv）水蒸気透過度の測定

上記で得られたポリマー1を厚み25ミクロンのフィルムに成形し、J I
10 S K 7 1 2 9に記載の方法に従って水蒸気透過度Yを測定した（以下の製
造例も同じ）結果、10.5（g/m²/24hr）であった。

なお、ポリマー1は、上記のように融点T_mが146℃であるため、上記
式（1）からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範
囲内に入っているため、上記要件（c）を満たしている。

15 製造例2（プロピレン系重合体[A]の製造、プロピレン単独重合）

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した
後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリーソ
ブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL（0.12mol），及び水素
（3NL）を導入し、オートクレーブ内を40℃に昇温した。

20 その後、上記固体触媒成分（3.0g）をアルゴンで圧入して重合を開始
させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存
ガス成分をパージすることで、4.4kgのポリマーを得た。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、
25 即ちプロピレン単独重合体である。これは、上記要件（a）を満たす。

また、このポリマーはMFR=2、アイソタクチックトリアッド分率が99.8%、DSC法（但し、30℃から10℃/分の速度で昇温）で測定した融点が152℃であり、上記要件（d）及び（e）を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.89%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%であり、上記要件（b）を満たしている。

以下、ここで得られた重合体を「ポリマー2」と称する。

水蒸気透過度の測定

また、上記ポリマー2について、上記ポリマー1と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、9.5（g/m²/24hr）であった。

なお、ポリマー2は、上記のように融点T_mが152℃であるため、上記式（1）からYは4.6≦Y≦9.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件（c）を満たしている。

15 製造例3（プロピレン系重合体[A]の製造、プロピレン/エチレン共重合）

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL（0.12mol）を添加し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分（9.0g）を添加し、プロピレンとエチレンの混合ガス（プロピレン：エチレン=97.5：2.5；但し重量比）を圧力が0.7MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、9.3kgのポリマーを得た。

25 このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が97.0モル%、エチレンから得られる構造単位が3.0モル%存在している。これは、上記

要件 (a) を満たす。

また、このポリマーはMFR=14、エチレン含量=2.0wt%、アイソタクチックトリアッド分率が99.2%、DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が141℃であり、上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.16%であり、上記(b)要件を満たしている。

以下、ここで得られた重合体を「ポリマー3」と称する。

また、ポリマー3について、上記ポリマー1及びポリマー2と同様にして、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yを調べたところ、12.0(g/m²/24hr)であった。

なお、ポリマー3は、上記のように融点T_mが141℃であるため、上記式(1)からYは6.8≦Y≦13.5の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満たしている。

15 製造例4(プロピレン系重合体[A]の製造、プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol)を添加し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を圧力が0.6MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパーズすることで、8.6kgのポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が95.4モル%

1-ブテンから得られる構造単位が4.6モル%存在している。これは上記要件(a)を満たしている。

また、このポリマーはMFR=6, 1-ブテン含量=6.0wt%, DSC法(但し、30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点142°C,
5 アイソタクチックトリアッド分率が99.3%であり、上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%, 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であり、上記(b)要件を満たしている。ここで得られた重合体を「ポリマー4」と称する。

10 ポリマー4を上記ポリマー1~3と同様にしてフィルムに成形し、水蒸気透過度Yを調べたところ、11.5(g/m²/24hr)であった。

なお、ポリマー4は、上記のように融点T_mが142°Cであるため、上記式(1)からYは6.6≦Y≦13.1の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

15 製造例5(プロピレン系重合体[B]の製造, プロピレン単独重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(45g)、丸紅ソルベ社製三塩化チタン触媒11.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、
20 オートクレーブ内温60°Cにて、プロピレンを9kg/hrの速度にて4時間にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、26kgのポリマーを得た。ここで得られたポリマーを「ポリマー5」
25 と称する。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、

即ちプロピレン単独重合体である。これは、上記要件 (a) を満たす。

このポリマーは、MFR=7、融点165℃、アイソタクチックトリアッド分率が97.6%、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。

5 即ち、このものは、上記要件 (b) を満足しないものである。

ポリマー5について、上記ポリマー1~4と同様にして、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yを調べたところ、7.8 (g/m²/24hr) であった。

10 なお、ポリマー5は、上記のように融点T_mが165℃であるため、上記式(1)からYは2.0 ≤ Y ≤ 5.6の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー5は、上記要件 (c) を満足しないものである。

製造例6 (プロピレン系重合体 [B] の製造、プロピレン/エチレン共重合)

15 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(40g)、丸紅ソルベ社製三塩化チタン触媒7.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温60℃にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:エチレン=97.5:2.5;但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、32kgのポリマーを得た。本ポリマーを「ポリマー6」と称する。

25 このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が96.1モル%、エチレンから得られる構造単位が3.9モル%存在している。これは、上記要件 (a) を満たす。

また、このポリマー6はMFR=12、融点146℃、アイソタクチック
トリアッド分率が96%、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、
1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。

即ち、ポリマー6は、上記要件(b)を満足しないものである。

- 5 フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yは15.0 (g/m²/24hr)
であった。

なお、ポリマー6は、融点T_mが146℃であるため、上記式(1)から
Yは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入って
いない。

- 10 即ち、ポリマー6は、上記要件(c)を満足しないものである。

以上の製造例1~6の結果を表5に示す。

(表5)

プロピレン系重合体の種類		ポリマー1 (プロピレン系重合体[A])	ポリマー2 (プロピレン系重合体[A])	ポリマー3 (プロピレン系重合体[A])	ポリマー4 (プロピレン系重合体[A])	ポリマー5 (プロピレン系重合体[B])	ポリマー6 (プロピレン系重合体[B])
製造例		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
重合体の組成	プロピレン (モル%)	100	100	97.0	95.4	100	96.1
	エチレン (モル%)	—	—	3.0	—	—	3.9
	1-ブテン (モル%)	—	—	—	4.6	—	—
位置不規則単位の割合 (%)	[2, 1]挿入	1.32	0.89	1.06	1.23	0	0
	[1, 3]挿入	0.08	0.005	0.16	0.09	0	0
融点Tm(°C)		146	152	141	142	165	146
水蒸気透過度 (g/m ² /24h)		10.5	9.5	12.0	11.5	7.8	8.3
mm分率 (%)		99.7	99.8	99.2	99.3	97.6	97.0
MFR(g/10分)		10	2	14	6	7	12

表中、「エチレン」及び「1-ブテン」の項における「—」は、「エチレン」又は「1-ブテン」を用いることなしに重合体を作製したことを示す。

表5からも知られるごとく、ポリマー1～ポリマー4は、上記要件 (a)～(c) を満たし、上記プロピレン系重合体 [A] に相当するものである。

また、ポリマー1～ポリマー4は、上記要件(d)及び(e)をも満足する。

一方、ポリマー5及びポリマー6は、上記要件(a)を満たしているが、上記要件(b)及び(c)を満足していない。即ち、ポリマー5及び6は、上記プロピレン系重合体[B]に相当するものである。

- 5 次に、上記製造例1～6により得られた各種プロピレン系重合体(ポリマー1～6)を用いて、ポリプロピレン系樹脂組成物及びポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造し、さらに該ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて型内成形体を作製した実施例につき説明する。

10 実施例31

- 製造例1で得たポリマー1(プロピレン系重合体[A])と製造例5で得たポリマー5(プロピレン系重合体[B])とを90:10(重量比)で混合し、この混合物に酸化防止剤(吉富製薬(株)製 商品名「ヨシノックスBHT」0.05wt%、及びチバガイギー製 商品名「イルガノックス1010」0.10wt%)を加えて65mmφ単軸押出機で直径1mmのストランド状に押し出し、水槽にて冷却後、長さ2mmにカットして、ポリプロピレン系樹脂組成物の細粒ペレットを得た。

こうして得られたポリプロピレン系樹脂組成物のDSC測定を行ったところ、一つの吸熱ピークを示し、ピーク温度は153℃であった。

- 20 次に、このポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を以下のようにして作製する。

- まず、ペレット状のポリプロピレン系樹脂組成物1000gを水2500g、第三リン酸カルシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2gと共に内容積5リットルのオートクレーブに入れ、更に上記発泡剤としてのイソブタン120gを加えて、140℃迄60分間で昇温した後、この温度で30分間保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を2.3 MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を大気下へ放出した。

以上の操作によりポリプロピレン系樹脂発泡粒子を得た。

- 5 また、このポリプロピレン系樹脂発泡粒子を乾燥後、高密度を測定したところ、42 g/Lであった。また、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡は、その平均径が250 μmであり、非常に均一なものであった。

なお、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の平均径は、無作為に選んだ発泡粒子のほぼ中心部を通るように切断した発泡粒子の断面を顕微鏡にて観察
10 して得られる顕微鏡写真又はこの断面を画面上に映し出し、無作為に50点の気泡径を選びその平均値を示したものである。

次に、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて、以下のように型内成形体を作製する。

- 15 まず、上記で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子をホッパーにより圧縮空気を用いて逐次的にアルミニウム製の成形用金型に圧縮しながら充填した。その後、金型のチャンバにゲージ圧0.30 MPaのスチームを通じて加熱成形し、型内成形体を得た。

この型内成形体は密度0.060 g/cm³、縦300 mm、横300 mm、厚み50 mmであり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れた成
20 型品であった。また、型内成形体の中央部より破断し、その断面の融着度を測定したところ、90%であった。

なお、上記融着度は、成形体を割断し、その断面における粒子破壊の数と粒子間破壊の数とを目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊の数の割合で表した。

- 25 また、同一成形条件で成形した別の成形体から、縦50 mm、横50 mm、厚さ25 mmの試験片を作成し、JIS K6767に準じて圧縮試験を実

施したところ、50%圧縮時の応力が7.5 kg/cm²であった。更に、同じ大きさの試験片を用い、同じくJIS K6767に記載の方法により、圧縮永久歪を測定したところ、11%であった。

これらの結果を下記の表6に示す。

5

(実施例32～37)及び(比較例31～32)

次に、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂として用いるポリプロピレン系樹脂組成物の組成を変え、他は実施例31と同様にして、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子及び型内成形体を作製した。

10 基材樹脂としては、上記製造例1～6で得た「ポリマー1」～「ポリマー6」を表6に記載の組成にて配合したポリプロピレン系樹脂組成物を使用した。

その他は、実施例31と同様にして、上記ポリプロピレン系樹脂組成物を用いてポリプロピレン系樹脂発泡粒子及び型内成形体を作製し、これらの評

15 価を行った。

その結果を表6及び表7に示した。

(表6)

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
組成 (重量比)	ポリマー1/ ポリマー5 =90/10	ポリマー1/ ポリマー5 =50/50	ポリマー1/ ポリマー5 =10/90	ポリマー2/ ポリマー5 =95/5	ポリマー3/ ポリマー5 =30/70	ポリマー4/ ポリマー5 =50/50	ポリマー2/ ポリマー6 =90/10
樹脂組成物 の融点(°C)	153	158	161	157	159	156	156
発泡温度(°C)	140	145	150	145	150	145	146
発泡粒子の 嵩密度(g/L)	42	45	47	40	45	45	45
気泡の状態	平均径250 μmで非常 に均一	平均径220 μmで非常 に均一	平均径250 μmで非常 に均一	平均径300 μmで非常 に均一	平均径250 μmで非常 に均一	平均径220 μmで非常 に均一	平均径250 μmで非常 に均一
発泡体密度 (g/L)	60	60	60	60	60	60	60
成形蒸気圧 (MPa)	0.3	0.3	0.35	0.3	0.35	0.35	0.35
融着度(%)	90	80	90	80	90	95	85
成型品外観	○	○	○	○	○	○	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	7.5	8.3	9.1	8.4	8.8	8.5	12
圧縮永久歪(%)	11	12	13	12	13	12	11

(表6)

(表 7)

(表 7)

	比較例31	比較例32
組成(重量比)	ポリマー1=100	ポリマー5=100
樹脂組成物の融点(°C)	146	165
発泡温度(°C)	135	150
発泡粒子の嵩密度(g/L)	45	46
気泡の状態	平均径210 μ m で均一	平均径170 μ m でばらつき大
発泡体密度(g/L)	60	60
成形蒸気圧(MPa)	0.3	0.3
融着度(%)	90	40
成型品外観	×~△	×
圧縮試験(kg/cm ²)	7.3	4.5
圧縮永久歪(%)	11	16

表 6 及び表 7 より知られるごとく、本発明にかかる実施例 3 1 ~ 3 7 は、
 5 いずれもポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡が非常に均一で、またそれを
 用いた型内成形体の融着度も高く、更に表面外観も優れていることが分る。
 また、機械的物性についても圧縮強度が高く、圧縮永久歪が小さいものであ
 った。

これに対して、上記製造例 1 により得たポリマー 1 を単独で用いた場合に
 は、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて成形した型内成形体の
 10 表面外観が悪かった(比較例 3 1)。また、上記製造例 5 により得たポリマー
 5 を単独で用いた場合には、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、気
 泡のバラツキが大きい(比較例 3 2)。また、そのポリプロピレン系樹脂発泡
 粒子を用いて成形した型内成形体は、内部の融着度が低く、更に型内成形体
 の表面外観も悪かった。また、機械的物性についても不十分なものであった
 15 (比較例 3 2)。

次に、第 4 関連発明の実施例につき説明する。

[プロピレン系重合体の製造1]

まず、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の芯層を構成するプロピレン系重合体 [A] 及び [B] を、下記の製造例1～6に示す方法で合成した。

製造例1

- 5 (i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレン)} ジルコニウムジクロリド] の合成

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

- 10 (b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

(b) 触媒成分の調製

以上については、第1関連発明の製造例1と同様である。

- 15 (i i i) プロピレンの重合 (プロピレン系重合体Aの製造)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12mol), 及び水素(3NL)を導入し、オートクレーブ内を70°Cに昇温した。

- 20 その後、上記固体触媒成分(1.7g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、14.1kgのポリマーを得た。

- 25 このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

また、このポリマーはMFR (メルトフローレート) = 10g/10分、

アイソタクチックトリアッド分率が99.7%, DSC法(但し, 30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が146°Cであり, 上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.32%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.058%であり, 上記要件(b)を満たしている。

以下, ここで得られたポリプロピレン系重合体を「ポリマー1」と称する。

(iv) 水蒸気透過度の測定

上記で得られたポリマー1を厚み25ミクロンのフィルムに成形し, JIS K 7129に記載の方法に従って水蒸気透過度Yを測定した(以下の製造例も同じ)結果, 10.5 (g/m²/24hr)であった。

なお, ポリマー1は, 融点T_mが146°Cであるため, 上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ, その範囲内に入っているため, 第4関連発明の第1の発明(請求項20)の要件(c)を満足している。

15 製造例2 (プロピレン系重合体 [A] の製造, プロピレン単独重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後, 十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに, トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12mol), 及び水素(3NL)を導入し, オートクレーブ内を40°Cに昇温した。

20 その後, 上記固体触媒成分(3.0g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ, 3時間重合反応を行った。

その後, 反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ, 残存ガス成分をパージすることで, 4.4kgのポリマーを得た。

このポリマーは, プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり, 25 即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

また, このポリマーはMFR=2, アイソタクチックトリアッド分率が9

9. 8%, DSC法(但し, 30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が152°Cであり, 上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.89%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%であり, 上記要件(b)を
- 5 満たしている。

以下, ここで得られた重合体を「ポリマー2」と称する。

また, 上記ポリマー2について, 上記ポリマー1と同様にして, フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ, 9.5(g/m²/24hr)であった。

- 10 なお, ポリマー2は, 融点T_mが152°Cであるため, 上記式(1)からYは4.6 ≤ Y ≤ 9.8の範囲内にあるべきところ, その範囲内に入っているので, 上記要件(c)を満たしている。

製造例3(プロピレン系重合体[A]の製造, プロピレン/エチレン共重合)

- 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した
- 15 後, 精製したn-ヘプタン60Lを導入し, トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol)を添加し, オートクレーブ内を70°Cに昇温した。その後, 上記固体触媒成分(9.0g)を添加し, プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:エチレン=97.5:2.5; 但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入して重合を開始させ,
- 20 本条件下に3時間重合反応を行った。

その後, 反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ, 残存ガス成分をパージすることで, 9.3kgのポリマーを得た。

- このポリマーには, プロピレンから得られる構造単位が97.0モル%, エチレンから得られる構造単位が3.0モル%存在している。これは, 上記
- 25 要件(a)を満足する。

また, このポリマーはMFR=14, アイソタクチックトリアッド分率が

99. 2%, DSC法(但し, 30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が141°Cであり, 上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%, 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.16%であり, 上記要件(b)を

5 満たしている。

以下, ここで得られた重合体を「ポリマー3」と称する。

また, ポリマー3について, 上記ポリマー1及びポリマー2と同様にして, フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yを調べたところ, 12.0(g/m²/24hr)であった。

10 なお, ポリマー3は, 上記のように融点T_mが141°Cであるため, 上記式(1)からYは6.8 ≤ Y ≤ 13.5の範囲内にあるべきところ, その範囲内に入っているため, 上記要件(c)を満足している。

製造例4(プロピレン系重合体[A]の製造, プロピレン/1-ブテン共重合)

15 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後, 精製したn-ヘプタン60Lを導入し, トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol)を添加し, オートクレーブ内を70°Cに昇温した。その後, 上記固体触媒成分(9.0g)を添加し, プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を

20 圧力が0.6MPaとなるように導入して重合を開始させ, 本条件下に3時間重合反応を行った。

その後, 反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ, 残存ガス成分をパーズすることで, 8.6kgのポリマーを得た。

このポリマーには, プロピレンから得られる構造単位が95.4モル%,

25 1-ブテンから得られる構造単位が4.6モル%存在している。これは上記要件(a)を満たしている。

また、このポリマーはMFR=6、DSC法（但し、30℃から10℃/分の速度で昇温）で測定した融点が142℃、アイソタクチックトリアッド分率が99.3%であり、上記要件（d）及び（e）を満足している。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であり、上記要件（b）を満たしている。ここで得られた重合体を「ポリマー4」と称する。

ポリマー4を上記ポリマー1～3と同様にしてフィルムに成形し、水蒸気透過度Yを調べたところ、11.5（g/m²/24hr）であった。

なお、ポリマー4は、上記のように融点T_mが142℃であるため、上記式（1）からYは6.6≦Y≦13.1の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件（c）を満足している。

製造例5（プロピレン系重合体[B]の製造、プロピレン単独重合）

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド（45g）、丸紅ソルベ社製三塩化チタン触媒11.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温60℃にて、プロピレンを9kg/hrの速度にて4時間にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、26kgのポリマーを得た。ここで得られたポリマーを「ポリマー5」と称する。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件（a）を満たす。

このポリマーは、MFR=7、融点165℃、アイソタクチックトリアッド分率が97.6%、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、

1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。

即ち、このものは、要件(b)を満足しないものである。以下、ここで得られた重合体を「ポリマー5」と称する。

5 ポリマー5について、上記ポリマー1~4と同様にして、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yを調べたところ、7.8 (g/m²/24hr)であった。

なお、ポリマー5は、上記のように融点T_mが165℃であるため、上記式(1)からYは2.0 ≤ Y ≤ 5.6の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

10 即ち、ポリマー5は、要件(c)を満足しないものである。

製造例6 (プロピレン系重合体[B]の製造, プロピレン/エチレン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(40g)、丸紅ソルバー社製三塩化チタン触媒7.5gをプロピレン雰囲気
15 下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温60℃にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:エチレン=97.5:2.5;但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入した。

20 混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、32kgのポリマーを得た。本ポリマーを「ポリマー6」と称する。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が96.4モル%、エチレンから得られる構造単位が3.6モル%存在している。これは、上記要件(a)を満足する。

25 また、このポリマー6はMFR=12, 融点146℃, アイソタクチックトリアッド分率が97.0%, 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合

が0%、1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。

即ち、ポリマー6は、要件(b)を満足しないものである。

ポリマー6について、上記ポリマー1~5と同様にして、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Yを調べたところ、15.0 (g/m²/24hr)で

5 あった。

なお、ポリマー6は、融点T_mが146℃であるため、上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー6は、第4関連発明の第1の発明(請求項20)の要件(c)
10 を満足しないものである。

以上の製造例1~6の結果を表8に示す。

(表 8)

プロピレン系重合体の種類	ポリマー1 プロピレン系重合体[A] 製造例1	ポリマー2 プロピレン系重合体[A] 製造例2	ポリマー3 プロピレン系重合体[A] 製造例3	ポリマー4 プロピレン系重合体[A] 製造例4	ポリマー5 プロピレン系重合体[B] 製造例5	ポリマー6 プロピレン系重合体[B] 製造例6
製造例	100.0	100.0	97.0	95.4	100.0	96.4
重合体の組成	プロピレン (モル%)	-	-	-	-	-
	エチレン (モル%)	-	3.0	-	-	3.6
	1-ブテン (モル%)	-	-	4.6	-	-
位置不規則単位の割合 (%)	[2, 1]挿入	1.32	0.89	1.06	1.23	0
	[1, 3]挿入	0.08	0.005	0.16	0.09	0
融点 Tm(°C)	146	152	141	142	165	146
水蒸気透過度(g/m ² /24hr)	10.5	9.5	12.0	11.5	7.8	15.0
[mm]分率 (%)	99.7	99.8	99.2	99.3	97.6	97.0
MFR(g/10分)	10	2	14	6	7	12

表中、「エチレン」及び「1-ブテン」の項における「-」は、「エチレン」または「1-ブテン」を用いることなしに重合を行って重合体を得たことを示す。

表 8 から知られるごとく、ポリマー 1 ~ ポリマー 4 は、上記要件 (a) ~ (c) を満たし、上記プロピレン系重合体 [A] に相当するものである。

また、ポリマー1～ポリマー4は、上記要件(d)及び(e)をも満足する。

一方、ポリマー5及びポリマー6は、上記要件(a)を満たしているが、上記要件(b)及び(c)を満足していない。即ち、ポリマー5及びポリマー6は、上記プロピレン系重合体[B]に相当するものである。

- 5 次に、上記製造例1～6により得られた各種プロピレン系重合体(ポリマー1～6)を用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を製造し、さらに該樹脂発泡粒子を用いて型内成形体を作製した実施例につき説明する。

なお、以下の各例において、融点は次の様にして求めた。

- 10 〈融点〉示差走査熱量計(DSC)により、上記ポリマー1～6、又は後述する表9及び表10に記載の被覆層の樹脂からなる試料3～5mgを30℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後、10℃/分の速度で30℃迄降温し、さらに再度10℃/分の速度で220℃迄昇温して得られる吸熱曲線のピーク温度をもって融点とした。

15 実施例41

- 内径65mmφの単軸押出機を用いて、製造例1で得たポリマー1と製造例5で得たポリマー5とを90:10(重量比)で混合し、この混合物に酸化防止剤(吉富製薬(株)製 商品名「ヨシノックスBHT」0.05wt%、及びチバガイギー製 商品名「イルガノックス1010」0.10wt%)
20 を加えて混練した。一方、内径30mmの単軸押出機を用いて密度0.920g/cm³、融点が121℃の直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を混練した。

- 次いで、直径1.5mmのダイオリフィスを有するダイから、上記のポリマー1とポリマー5の混練品を芯層とし、直鎖状低密度ポリエチレンを被覆
25 層としてストランド状に押し出した。

さらに、このストランドを水槽に通して冷却し、1ヶの重量が重さ1.0 mgになる様カットして、樹脂粒子としての細粒ペレットを得た。この樹脂粒子を位相差顕微鏡により観察したところ、厚さ30ミクロンの被覆層が、芯層を被覆する構造を有していた（第1関連発明の図1参照）。

- 5 こうして得られた細粒ペレットのDSC測定を行ったところ、プロピレン系重合体に由来する部分の一つの吸熱ピークを示し、そのピーク温度は153°Cであった。

次に上記樹脂粒子を発泡粒子とするために、上記細粒1000gを水2500g、第三リン酸カルシウム36g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（2%水溶液として）40gと共に内容積5リットルのオートクレーブ
10 に入れ、更にイソブタン180gを加えて、140°C迄60分間で昇温した後、この温度で30分間保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を2.3MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を
15 大気下へ放出して発泡させた。

以上の操作により得られた発泡粒子を乾燥後、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の嵩密度を測定したところ、45g/Lであった。また、該発泡粒子の気泡は、平均270 μ であり、非常に均一であった。

なお、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡平均径は、無作為に選ん
20 だ発泡粒子のほぼ中心部を通るように切断した発泡粒子の断面を顕微鏡にて観察して得られる顕微鏡写真（又はこの断面を画面上に映し出したもの）にて、無作為に50点の気泡を選び、その径の平均値を示したものである。

次いで、上記で得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子をホッパーにより圧縮空気を用いて逐次的にアルミニウム製の成形用金型に圧縮しながら充填
25 した後、金型のチャンバにゲージ圧0.16MPaのスチームを通じて加熱成形し、型内成形体を得た。

型内成形体は密度 60 kg/m^3 、縦 300 mm 、横 300 mm 、厚み 50 mm であり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れた成形品であった。また、その融着度は、 90% であり、金型寸法収縮率は、 1.6% であった。

- 5 また、同一成形条件で成形した別の成形体から、縦 50 mm 、横 50 mm 、厚さ 25 mm の試験片を作成し、JIS K7220 に準じて圧縮試験を実施したところ、 50% 圧縮時の応力が 0.73 MPa であった。更に、同じ大きさの試験片を用い、同じく JIS K6767 に記載の方法により、圧縮永久歪を測定したところ、 11% であった。
- 10 また、同一成形条件にて成形した別の成形体から、縦 200 mm 、横 30 mm 、厚さ 12.5 mm の試験片を作製した。この試験片を切断し、その断面における粒子破壊の数と粒子間破壊の数とを目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊の割合 (%) を融着度とした。

- さらに、上記の融着度に用いた試験片と同様の手順で作製した試験片を用いて、JIS K6767 に準じて 110°C における加熱寸法収縮率を測定し、次の基準にて判定した (耐熱試験)。
- 15

○ : 寸法収縮率が 3% 未満である。

△ : 寸法収縮率が 3% 以上、 6% 以下である。

× : 寸法収縮率が 6% を超える。

- 20 その結果を下記の表 2 に示す。

(実施例 42 ~ 50) 及び (比較例 41 及び 42)

- 芯層を形成する基材樹脂として、表 8 に記載の「ポリマー 1」～「ポリマー 6」を表 9 ~ 表 11 に示す各組成にて配合し、また被覆層を形成する樹脂として表 2 ~ 表 4 に記載のものを使用した以外は、実施例 1 と同様に実施して、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子及びその型内成形体を作製した。
- 25

その結果は表9～表11に示した通りである。

(表9)

		実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46
ポリプロピレン系樹脂発泡粒子	芯層	ポリマー1/ ポリマー5= 90/10	ポリマー1/ ポリマー5= 50/50	ポリマー1/ ポリマー5= 10/90	ポリマー1/ ポリマー5= 10/90	ポリマー2/ ポリマー5= 95/5	ポリマー3/ ポリマー5= 30/70
	被覆層	LLDPE	LLDPE	LLDPE	HIPS	LLDPE	LLDPE
	組成(重量比)						
	組成物の融点(°C)	153	158	161	161	96.4	159
	被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	LLDPE	HIPS	LLDPE	LLDPE
	密度(g/cm ³)	0.92	0.92	0.92	1.05	0.92	0.92
	融点(°C)	121	121	121	なし	121	121
	被覆層厚み(μ)	30	30	60	30	30	30
	複合体粒子1ヶの重量(mg)	1	1	1	1	1	1
	発泡温度(°C)	140	145	150	150	145	150
	発泡粒子の平均嵩密度(g/L)	45	45	45	45	45	45
	平均気泡径(μ)	270	250	240	240	280	270
	気泡の状態	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一
	成形蒸気圧(MPa)	0.16	0.17	0.19	0.17	0.17	0.19
	成形体密度(kg/m ³)	60	60	60	60	60	60
	成形品外観	○	○	○	○	○	○
	金型寸法収縮率(%)	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8
	融着度(%)	90	90	90	90	90	90
	圧縮試験(MPa)	0.73	0.86	0.91	0.92	0.84	0.87
	圧縮永久歪(%)	11	11	12	12	11	11
	耐熱試験	○	○	○	○	○	○

LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン[密度0.920g/cm³,融点121°C]
 HIPS :エー・アンド・エム ポリスチレン社製 HIPS グレード名「HT60」

(表10)

		実施例47	実施例48	比較例41	比較例42
ポリプロピレン系樹脂発泡粒子	組成(重量比)	ポリマー4/ ポリマー5= 50/50	ポリマー2/ ポリマー6= 90/10	ポリマー1= 100	ポリマー5= 100
	組成物の融点(°C)	156	156	146	165
被覆層	被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	LLDPE	LLDPE
	密度(g/cm ³)	0.92	0.92	0.92	0.92
	融点(°C)	121	121	121	121
複合体粒子1ヶの重量(mg)	被覆層厚み(μ)	30	30	30	30
	発泡温度(°C)	1	1	1	1
発泡粒子の平均嵩密度(g/L)	発泡温度(°C)	145	145	135	150
	平均気泡径(μ)	45	45	45	45
気泡の状態	平均気泡径(μ)	260	280	210	170
	成形蒸気圧(MPa)	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一
成形体密度(kg/m ³)	成形蒸気圧(MPa)	0.16	0.16	0.16	0.16
	成形品外観	60	60	60	60
成型寸法収縮率(%)	成形品外観	○	○	○	○
	融着度(%)	1.8	1.8	2	2
圧縮試験(MPa)	融着度(%)	90	90	90	40
	圧縮永久歪(%)	0.83	0.84	0.68	0.41
耐熱試験	耐熱試験	11	12	12	17
	耐熱試験	○	○	△	○

LLDPE:直鎖状低密度ポリエチレン[密度0.920g/cm³, 融点121°C]

(表 1 1)

(表 11)		実施例 49	実施例 50	
芯層	組成 (重量比)	ポリマー 1 / ポリマー 5 = 90 / 10	ポリマー 1 / ポリマー 5 = 90 / 10	
	被覆層	組成物の融点 (°C)	153	153
		被覆層の樹脂	A 組成物	LLDPE2
		被覆層厚み (μ)	30	30
	ポリプロピレン系樹脂発泡粒子	複合体粒子 1ヶの重量 (mg)	1	1
		発泡温度 (°C)	140	140
		発泡粒子の平均嵩密度 (g/L)	45	45
		平均気泡径 (μ)	270	270
	発泡成形体	気泡の状態	非常に均一	非常に均一
		成形蒸気圧 (MPa)	0.18	0.12
成形体密度 (kg/m ³)		60	60	
成形品外観		○	○	
金型寸法収縮率 (%)		1.6	1.6	
融着度 (%)		90	90	
圧縮試験 (MPa)		0.72	0.69	
圧縮永久歪 (%)		11	11	
耐熱試験		○	○	

A 組成物:
 (1) 直鎖状低密度ポリエチレン (密度 0.920, 融点 121°C) [100 重量部]
 [10 重量部]
 (2) 製造例 1 で得た「ポリマー 1」
 [10 重量部]
 (3) 製造例 5 で得た「ポリマー 5」
 [10 重量部]

LLDPE2: 直鎖状低密度ポリエチレン (密度 0.907, 融点 100°C)

表 9 ~ 表 1 1 より知られるごとく, 上記芯層の原料として上記製造例 1 及び製造例 5 により得た樹脂を単独で用いた場合 (比較例 4 1 及び比較例 4 2) 5 には, 得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて成形した型内成形体の耐熱性が劣り (比較例 4 1), 表面外観が悪いものであった (比較例 4 2)。また, 上記比較例 4 2 により得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子は,

気泡のバラツキが大きく、そのポリプロピレン系樹脂発泡粒子を用いて成形した型内成形体は、機械的物性についても不十分なものであった。

これに対して、本発明にかかる実施例 41～50 は、いずれもポリプロピレン系樹脂発泡粒子の気泡が非常に均一で、またそれを用いた型内成形体の融着度も高く、更に表面外観も優れていることが分る。また、機械的物性について圧縮強度が高く、圧縮永久歪が小さいものであった。

次に、第 5 関連発明の実施例につき説明する。

[プロピレン系重合体の製造 1]

10 まず、上記基材樹脂としてのプロピレン系重合体を、下記の製造例 1～4 に示す方法で合成した。

製造例 1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド] の合成

15 以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

(b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

20 (a) 触媒担体の処理

(b) 触媒成分の調製

以上については、第 1 関連発明の製造例 1 と同様である。

(i i i) プロピレンの重合

25 内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500 mL (0.12 mol), 及び水素

(3NL)を導入し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。

その後、上記固体触媒成分(1.7g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存
5 ガス成分をパージすることで、14.1kgのポリマーを得た。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

また、このポリマーはMFR(メルトフローレート)が10g/10分、
アイソタクチックトリアッド分率が99.7%、DSC法(但し、30℃か
10 ら10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が146℃であり、上記要件(d)
及び(e)を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.32%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.08%であり、上記要件(b)を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー1」と称する。

15 (iv) 水蒸気透過度の測定

上記で得られたポリマー1を厚み25ミクロンのフィルムに成形し、JIS
S K 7 1 2 9に記載の方法に従って、水蒸気透過度Yを測定した(以下の製造例も同じ)結果、10.5(g/m²/24hr)であった。

なお、このポリマー1は、融点T_mが146℃であるため、上記式(1)
20 からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っている
ので、上記要件(c)を満足している。

製造例2(プロピレン単独重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソ
25 ブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol)、及び水素
(3NL)を導入し、オートクレーブ内を40℃に昇温した。

その後、上記固体触媒成分（3.0 g）をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100 mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、4.4 kgのポリマーを得た。

- 5 このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件（a）を満たす。

また、このポリマーは、MFRが2 g/10分、アイソタクチックトリアド分率が99.8%、DSC法（但し、30℃から10℃/分の速度で昇温）で測定した融点が152℃であり、上記要件（d）及び（e）を満たし
10 ている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.89%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%であり、上記要件（b）を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー2」と称する。

また、上記ポリマー2について、上記ポリマー1と同様にして、フィルム
15 に成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、9.5（g/m²/24 hr）であった。

なお、ポリマー2は、融点T_mが152℃であるため、上記式（1）からYは4.6 ≤ Y ≤ 9.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件（c）を満足している。

20 製造例3（プロピレン/エチレン共重合）

内容積200 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60 Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500 mL（0.12 mol）を添加し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分（9.0 g）を添加し、プロ
25 ピレンとエチレンの混合ガス（プロピレン：エチレン=97.5：2.5；但し重量比）を圧力が0.7 MPaとなるように導入して重合を開始させ、

本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、9.3kgのポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が97.0モル%、
5 エチレンから得られる構造単位が3.0モル%存在している。これは上記要件(a)を満足する。

また、このポリマーは、MFRが14g/10分、アイソタクチックトリ
アッド分率が99.2%、DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で
昇温)で測定した融点が141℃であり、上記要件(d)及び(e)を満
10 している。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%、
1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.16%であり、上記要件
(b)を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー3」と称する。

また、ポリマー3について、上記ポリマー1及び2と同様にして、フィル
15 ムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、12.0(g/m²/2
4hr)であった。

なお、このポリマー3は、融点T_mが141℃であるため、上記式(1)
からYは6.8 ≤ Y ≤ 13.5の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入
っているので、上記要件(c)を満足している。

20 製造例4(プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した
後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムの
ヘキサン溶液500mL(0.12mol)を添加し、オートクレーブ内を
70℃に昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロ
25 ピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を
圧力が0.6MPaとなるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時

間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100 mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、8.6 kgのポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が95.4モル%、
5 1-ブテンから得られる構造単位が4.6モル%存在している。これは、上記要件(a)を満たしている。

また、このポリマーはMFRが6 g/10分、DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が142℃、アイソタクチック
トリアッド分率が99.3%であり、上記要件(d)及び(e)を満たして
10 いる。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%、
1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であり、上記(b)
要件を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー4」と称する。

また、ポリマー4について、ポリマー1~3と同様に、フィルムに成形し
15 たときの水蒸気透過度Yを調べたところ、11.5 (g/m²/24.h r)であ
った。

なお、このポリマー4は、融点T_mが142℃であるため、上記式(1)
からYは6.6 ≤ Y ≤ 13.1の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入
っているので、上記要件(c)を満足している。

20 製造例5

内容積200 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した
後、精製したn-ヘプタン60 Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド
(45 g)、丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒11.5 gをプロピレン雰
気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、
25 オートクレーブ内温65℃にて、プロピレンを9 kg/h rの速度にて4時間
にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100 mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、30 kgのポリマーを得た。

- 5 このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

このポリマーは、MFRが10 kg/10分、DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が160℃、アイソタクチックトリアッド分率が97.0%であった。

- 10 また、このポリマーにおいては、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、このものは上記要件(b)を満足しない。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー5」と称する。

- 15 このポリマー5について、上記ポリマー1~4と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、10.0 (g/m²/24 hr)であった。

なお、このポリマー5は、融点T_mが160℃であるため、上記式(1)からYは3.0 ≤ Y ≤ 7.2の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

- 20 即ち、ポリマー5は、上記要件(c)を満足しないものである。

製造例6

- 内容積200 Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60 Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(40 g)、丸紅ソルベー社製三塩化チタン触媒7.5 gをプロピレン雰囲気
25 下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温60℃にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:

エチレン＝97.5：2.5；但し重量比）を圧力が0.7MPaとなるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、

5 32kgのポリマーを得た。

また、このポリマーはMFRが12g/10分、DSC法（但し、30℃から10℃/分の速度で昇温）で測定した融点が146℃、アイソタクチックトリアッド分率が96.0%であった。

また、このポリマーは、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、
10 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、このものは上記要件（b）を満足しない。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー6」と称する。

また、上記ポリマー6について、上記ポリマー1～5と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、15.0（g/m²/
15 24hr）であった。

なお、このポリマー6は、融点T_mが146℃であるため、上記式（1）からYは5.8≤Y≤11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、このものは上記要件（c）を満足しないものである。

20 以上の製造例1～6の結果を表12に示す。

(表 1 2)

プロピレン系重合体の種類		ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	ポリマー4	ポリマー5	ポリマー6
製造例		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
重合体の組成	プロピレン (モル%)	100.0	100.0	97.0	95.4	100.0	96.4
	エチレン (モル%)	-	-	3.0	-	-	3.6
	1-ブテン (モル%)	-	-	-	4.6	-	-
位置不規則単位の割合 (%)	[2, 1]挿入	1.32	0.89	1.06	1.23	0	0
	[1, 3]挿入	0.08	0.005	0.16	0.09	0	0
融点 Tm(°C)		146	152	141	142	160	146
水蒸気透過度 (g/m ² 24hr)		10.5	9.5	12.0	11.5	10.0	15.0
[mm]分率(%)		99.7	99.8	99.2	99.3	97.0	96.0
MFR(g/10分)		10	2	14	6	10	12

表中、「エチレン」及び「1-ブテン」の項における「-」は、「エチレン」または「1-ブテン」を用いることなしに重合を行って重合体を得たことを示す。

表 1 2 からも知られるごとく、ポリマー 1 ~ ポリマー 4 は、上記要件 (a) ~ (c) を満たし、本発明における上記基材樹脂としてのプロピレン系重合体に相当するものである。また、ポリマー 1 ~ ポリマー 4 は、上記要件 (d) 及び (e) をも満足する。

- 5 一方、ポリマー 5 及びポリマー 6 は、上記要件 (a) を満たしているが、上記要件 (b) 及び (c) を満足していない。

次に、上記製造例 1 ~ 6 により得たポリマー 1 ~ 6 を用いて、衝撃吸収材を製造した実施例 5 1 ~ 5 6 につき説明する。

10 実施例 5 1

図 2 及び図 3 に示すごとく、本例の衝撃吸収材 1 はその長手方向と垂直な面での断面形状が略コの字状で、自動車バンパーの芯材用に成形したものである。

- 15 また、衝撃吸収材 1 は、その表面を被覆するように高密度の表皮層 1 5 を有している。

以下、衝撃吸収材 1 の製造方法につき、説明する。

まず、衝撃吸収材の材料となる発泡粒子を以下のようにして作製する。

- 製造例 1 で得た、基材樹脂としてのプロピレン単独重合体 (ポリマー 1) に酸化防止剤 (吉富製薬 (株) 製 商品名「ヨシノックス BHT」0. 0 5
20 w t % , 及びチバガイギー製 商品名「イルガノックス 1 0 1 0」0. 1 0 w t %) を加えて 6 5 m m φ 単軸押出機で直径 1 m m のストランド状に押し出し、水槽にて冷却後、長さ 2 m m にカットして細粒ペレットを得た。

- このペレット 1 0 0 0 g を水 2 5 0 0 g , 第三リン酸カルシウム 2 0 0 g , ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 2 g と共に内容積 5 リットルの
25 オートクレーブに入れ、更にイソブタン 8 5 g を加えて、1 3 5 ° C 迄 6 0 分間で昇温した後、この温度で 3 0 分間保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を2.3 MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を大気下へ放出した。

以上の操作により得られた発泡粒子を乾燥後、嵩密度を測定したところ、
5 48 g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は、平均310 μであり、非常に均一であった。

なお、上記発泡粒子の平均気泡径は、無作為に選んだ発泡粒子のほぼ中心部を通るように切断した発泡粒子の断面を顕微鏡にて観察して得られる顕微鏡写真（又はこの断面を画面上に映し出したもの）にて、無作為に50点の
10 気泡を選び、その径の平均値を示したものである。

次いで、上記で得られた発泡粒子を成形して、図2及び図3に示す衝撃吸収材1を作製した。

具体的には、アルミニウム製の金型のキャビティ内に上記発泡粒子を充填した後、金型のチャンバにゲージ圧0.28 MPaのスチームを通じて加熱
15 成形し、図2に示す衝撃吸収材1を得た。

このとき、上記発泡粒子が上記金型と接触する部分においては、発泡粒子が部分的に熔融することにより互いに融着し、図3に示すごとく、衝撃吸収材1の表面には、内部よりも高密度の表皮層15が形成されていた。

衝撃吸収材1は、その内部（表皮層以外の部分）の密度が60 g/Lであり、
20 り、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れたものであった。

また、衝撃吸収材1を中央部より破断し、その断面の融着度を測定したところ、80%であった。

なお、上記融着度は、上記衝撃吸収材を割断し、その断面における粒子破壊の数と粒子間破壊の数とを目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊
25 数の割合で表した。

また、同一成形条件で成形した別の衝撃吸収材1の内部部分（表皮層以外

の部分) から、縦 50 mm、横 50 mm、厚さ 25 mm の試験片を作成し、
J I S K 6 7 6 7 に準じて圧縮試験を実施した。ここで得られた結果に基づき、
応力-歪線図 (その一例を図 4 に示す) を作成した。この図から、5
0 % 圧縮時の応力を求めたところ、本実施例においては、0.73 MPa で
5 あった。

また、エネルギー吸収効率 (%) は、下記式により求めた。

$$\text{エネルギー吸収効率 (\%)} = \{(\text{OAB 面積}) / (\text{OABC 面積})\} \times 100$$

すなわち、エネルギー吸収効率 (%) は、図 4 に示されるような応力-歪
10 線図において、点 O、A、B を結ぶ線で囲まれる部分の面積 (図中斜線で示
す部分の面積) を、点 O、A、B、C を頂点とする図形の面積で除した値を
百分比で示したものである。

更に、同じ大きさの試験片を用い、同じく J I S K 6 7 6 7 に記載の方法により、
圧縮永久歪を測定したところ、11% であった。

15 その結果を後述する表 13 に示す。なお、表 13 における成形蒸気圧とは、
融着度が 80% の成形体 (衝撃吸収材) を与える水蒸気圧を意味する。

(実施例 52~54) 及び (比較例 51~52)

20 基材樹脂として表 13 に記載のもの (上記ポリマー 2~6) を使用した以
外は、実施例 51 と同様に実施した。

その結果を下記の表 13 に示した。

(表 13)

実施例	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	比較例51	比較例52
発泡粒子	ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	ポリマー4	ポリマー5	ポリマー6
基材樹脂						
発泡温度(°C)	135	141	130	130	150	135
嵩密度(g/L)	48	48	48	48	48	48
平均気泡径(μ)	310	280	300	300	200	180
気泡の状態	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一	ばらつき大	ばらつき大
衝撃吸収材						
成形蒸気圧(MPa)	0.28	0.30	0.26	0.26	0.40	0.35
密度(g/L)	60	60	60	60	60	60
圧縮応力(MPa)	0.73	0.81	0.69	0.76	0.52	0.43
エネルギー吸収効率(%)	73.1	74.9	71.5	72.9	67.3	61.6
圧縮永久歪(%)	11	12	9	10	16	15

表13より知られるごとく、上記製造例5、6により得られた、上記要件(b)及び(c)を満足しないポリマー5及び6を基材樹脂として用いた場合(比較例1、2)には、得られた発泡粒子は、気泡のバラツキが大きく、これら発泡粒子を用いて満足できる融着度を示す衝撃吸収材を得るためには、
5 高い成形蒸気圧が必要であった。

また、これらの衝撃吸収材は、エネルギー吸収効率が低く、衝撃吸収材としての性能は不満足なものであり、更に圧縮永久歪も大きいものであった。

これに対して、製造例1～4により得られたプロピレン系重合体(ポリマー1～4)を基材樹脂として用いた場合(実施例51～54)には、得られた発泡粒子の気泡は非常に均一で、それらを用いた衝撃吸収材は、低い成形蒸気圧で十分な融着を示すものであった。
10

さらに、実施例51～54の衝撃吸収材は、エネルギー吸収効率及び圧縮応力が高く、圧縮永久歪も小さいものであった。

そのため、実施例51～54の衝撃吸収材は、自動車バンパーの優れた芯材等として利用することができる。
15

また、図2及び図3に示すごとく、実施例51～54の衝撃吸収材1は、その表面に表皮層15を有している。これらの衝撃吸収材1は、自動車バンパー等として利用することもできる。

20 (実施例55)

本例は、衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけてなる衝撃吸収体を製造する例である。

本例の衝撃吸収体は、図5及び図6に示すごとく、自動車のダッシュボードである。

25 また、図5及び図6に示すごとく、衝撃吸収体3は、複数の凹凸形状に成形された衝撃吸収材35の片側表面を被覆するように、表皮材37を有して

いる。この衝撃吸収体 3 において、衝撃吸収材 3 5 は、発泡ポリプロピレン粒子よりなり、表皮材 3 7 は、ポリオレフィン系エラストマーシートよりなる。

次に、本例の衝撃吸収体の製造方法につき、説明する。

- 5 まず、上記実施例 5 1 と同様の発泡粒子を準備した。この発泡粒子の作製方法は、上述した製造例 1 及び実施例 5 1 と同様である。

次に、金型の一方に表皮材を取り付けた後、発泡粒子を充填した。

- 次に、成型型を構成する 2 つの金型に取り付けた中型のうち、図 6 に示す衝撃吸収体において、表皮材 3 7 側を形成する型（凹型）に、表皮材を形成
10 するためのシートを配置し、型締めをおこない、さらに、上記成型型内に発泡粒子を充填した。

その後、金型のチャンバにゲージ圧 0. 2 8 MP a のスチームを通じて加熱成形し、図 5 及び図 6 に示す衝撃吸収体 3 を得た。

- 15 衝撃吸収体 3 は、その衝撃吸収材 3 5 の密度が 6 0 g / L であり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れたものであった。

図 5 及び図 6 に示すごとく、衝撃吸収体 3 は、上記実施例 5 1 と同様の衝撃吸収材 3 5 の片側表面を被覆するように、表皮材 3 7 をもうけてなる。

- そのため、上記衝撃吸収体 3 においては、上記衝撃吸収材 3 5 が、上述のように衝撃時のエネルギーを吸収し、上記衝撃吸収材 3 5 の表面に設けられ
20 た表皮材 3 7 は、上記衝撃吸収体 3 の強度を向上させると共に、該衝撃吸収体 3 の表面を美麗にするという効果を示す。

次に、第 6 関連発明の実施例につき説明する。

[プロピレン系重合体の製造 1]

- 25 まず、上記プロピレン系重合体 [A] 及びプロピレン系重合体 [B] を、下記の製造例 1 ~ 6 に示す方法で合成した。

製造例 1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレン)} ジルコニウムジクロリド] の合成

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

(a) ラセミ・メソ混合物の合成

(b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

10 (b) 触媒成分の調製

以上については、第1関連発明の製造例1と同様である。

(i i i) プロピレンの重合

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソ
15 ブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12mol), 及び水素
(3NL) を導入し、オートクレーブ内を70°Cに昇温した。

その後、上記固体触媒成分(1.7g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存
20 ガス成分をパージすることで、14.1kgのポリマーを得た。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

また、このポリマーはMFR (メルトフローレート) が10g/10分、アイソタクチックトリアッド分率が99.7%、DSC法 (但し、30°Cから10°C/分の速度で昇温) で測定した融点が146°Cであり、上記要件(d)
25 及び(e) を満たしている。さらに、2, 1-挿入に基づく位置不規則単位

の割合が1.32%, 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.08%であり, 上記要件(b)を満たしている。

以下, ここで得られたポリマーを「ポリマー1」と称する。

(iv) 水蒸気透過度の測定

- 5 上記で得られたポリマー1を厚み25ミクロンのフィルムに成形し, JIS K7129に記載の方法に従って, 水蒸気透過度Yを測定した(以下の製造例も同じ)結果, 10.5(g/m²/24hr)であった。

10 なお, このポリマー1は, 融点T_mが146°Cであるため, 上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ, その範囲内に入っているため, 上記要件(c)を満足している。

製造例2(プロピレン単独重合)

- 15 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後, 十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに, トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol), 及び水素(3NL)を導入し, オートクレーブ内を40°Cに昇温した。

その後, 上記固体触媒成分(3.0g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ, 3時間重合反応を行った。

その後, 反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ, 残存ガス成分をパージすることで, 4.4kgのポリマーを得た。

- 20 このポリマーは, プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり, 即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

また, このポリマーは, MFRが2g/10分, アイソタクチックトリアド分率が99.8%, DSC法(但し, 30°Cから10°C/分の速度で昇温)で測定した融点が152°Cであり, 上記要件(d)及び(e)を満たしている。さらに, 2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.89%, 25 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005%であり, 上記要

件 (b) を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー 2」と称する。

また、上記ポリマー 2 について、上記ポリマー 1 と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度 Y を調べたところ、 9.5 ($\text{g}/\text{m}^2/24 \text{ h}$
5 r) であった。

なお、ポリマー 2 は、上記のように融点 T_m が 152°C であるため、上記式 (1) から Y は $4.6 \leq Y \leq 9.8$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件 (c) を満足している。

製造例 3 (プロピレン/エチレン共重合)

10 内容積 200 L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n -ヘプタン 60 L を導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500 mL (0.12 mol) を添加し、オートクレーブ内を 70°C に昇温した。その後、上記固体触媒成分 (9.0 g) を添加し、プロ
15 ピレンとエチレンの混合ガス (プロピレン:エチレン= $97.5:2.5$; 但し重量比) を圧力が 0.7 MPa となるように導入して重合を開始させ、本条件下に 3 時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール 100 mL を圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、 9.3 kg のポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が 97.0 モル%、
20 エチレンから得られる構造単位が 3.0 モル%存在している。これは上記要件 (a) を満足する。

また、このポリマーは、MFR が $14 \text{ g}/10$ 分、アイソタクチックトリ
アッド分率が 99.2% 、DSC 法 (但し、 30°C から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で
昇温) で測定した融点が 141°C であり、上記要件 (d) 及び (e) を満た
25 している。さらに、 $2,1$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 1.06% 、 $1,3$ -挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.16% であり、上記要件

(b) を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー3」と称する。

また、ポリマー3について、上記ポリマー1及び2と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度 Y を調べたところ、 12.0 ($\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$) であった。

なお、このポリマー3は、融点 T_m が 141°C であるため、上記式(1)から Y は $6.8 \leq Y \leq 13.5$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例4 (プロピレン/1-ブテン共重合)

10 内容積 200L の攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n -ヘプタン 60L を導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 500mL (0.12mol) を添加し、オートクレーブ内を 70°C に昇温した。その後、上記固体触媒成分 (9.0g) を添加し、プロピレンと1-ブテンの混合ガス (プロピレン:1-ブテン= $90:10$) を
15 圧力が 0.6MPa となるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール 100mL を圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、 8.6kg のポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が 95.4% 、
20 1-ブテンから得られる構造単位が 4.6% 存在している。これは、上記要件(a)を満たしている。

また、このポリマーはMFRが $6\text{g}/10\text{分}$ 、DSC法(但し、 30°C から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温)で測定した融点が 142°C 、アイソタクチックトリアド分率が 99.3% であり、上記要件(d)及び(e)を満たして
25 いる。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 1.23% 、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が 0.09% であり、上記要件

(b) を満たしている。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー4」と称する。

また、ポリマー4について、上記ポリマー1～3と同様に、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、 $11.5 \text{ (g/m}^2/24 \text{ hr)}$

5 であつた。

なお、このポリマー4は、融点 T_m が 142°C であるため、上記式(1)からYは $6.6 \leq Y \leq 13.1$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例5 (プロピレン系重合体Bの製造、プロピレン単独重合)

10 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(45g)、丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒11.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 65°C にて、プロピレンを 9 kg/hr の速度にて4時間
15 にわたり、オートクレーブ内に導入した。

プロピレン導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、30kgのポリマーを得た。

このポリマーは、プロピレンから得られる構造単位が100モル%であり、
20 即ちプロピレン単独重合体である。これは上記要件(a)を満たす。

このポリマーは、MFRが 7 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から 10°C/分 の速度で昇温)で測定した融点が 165°C 、アイソタクチックトリアド分率が97.6%であつた。

また、このポリマーにおいては、2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の
25 割合が0%、1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であつた。
即ち、このものは上記要件(b)を満足しない。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー5」と称する。

このポリマー5について、上記ポリマー1～4と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、 $7.8 \text{ (g/m}^2/24 \text{ hr)}$ であった。

- 5 なお、このポリマー5は、融点 T_m が 165°C であるため、上記式(1)からYは $2.0 \leq Y \leq 5.6$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー5は、上記要件(c)を満足しないものである。

製造例6 (プロピレン系重合体[B]の製造、プロピレン/エチレン共重合)

- 10 内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(40g)、丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒7.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 60°C にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン:
15 エチレン=97.5:2.5;但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、32kgのポリマーを得た。

- 20 このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が96.4モル%、エチレンから得られる構造単位が3.6モル%存在している。これは上記要件(a)を満足する。

- また、このポリマーはMFRが 12 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から 10°C/分 の速度で昇温)で測定した融点が 146°C 、アイソタクチック
25 クトリアッド分率が96.0%であった。

また、このポリマーは、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、

1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、このものは上記要件(b)を満足しない。

以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー6」と称する。

また、上記ポリマー6について、上記ポリマー1~5と同様にして、フィルムに成形したときの水蒸気透過度Yを調べたところ、15.0 (g/m²/24hr)であった。

なお、このポリマー6は、融点T_mが146℃であるため、上記式(1)からYは5.8 ≤ Y ≤ 11.8の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

10 即ち、このものは上記要件(c)を満足しないものである。

以上の製造例1~6の結果を表14に示す。

(表 1 4)

プロピレン系重合体の種類	ポリマー1 (プロピレン系重合体A)	ポリマー2 (プロピレン系重合体A)	ポリマー3 (プロピレン系重合体A)	ポリマー4 (プロピレン系重合体A)	ポリマー5 (プロピレン系重合体B)	ポリマー6 (プロピレン系重合体B)
製造例	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
プロピレン (モル%)	100.0	100.0	97.0	95.4	100.0	96.4
エチレン (モル%)	-	-	3.0	-	-	3.6
1-ブテン (モル%)	-	-	-	4.6	-	-
位置不規則単位の割合 (%)	[2, 1] 挿入	1.32	1.06	1.23	0	0
	[1, 3] 挿入	0.08	0.005	0.16	0.09	0
融点 T _m (°C)	146	152	141	142	165	146
水蒸気透過度 (g/m ² 24hr)	10.5	9.5	12.0	11.5	7.8	15.0
[mm] 分率 (%)	99.7	99.8	99.2	99.3	97.6	96.0
MFR (g/10分)	10	2	14	6	7	12

表中、「エチレン」及び「1-ブテン」の項における「-」は、「エチレン」または「1-ブテン」を用いることなしに重合を行って重合体を得たことを示す。

表 1 4 からも知られるごとく、ポリマー 1 ~ ポリマー 4 は、上記要件 (a) ~ (c) を満たし、上記プロピレン系重合体 [A] に相当するものである。

また、ポリマー1～ポリマー4は、上記要件(d)及び(e)をも満足する。

一方、ポリマー5及びポリマー6は、上記要件(a)を満たしているが、上記要件(b)及び(c)を満足していない。即ち、ポリマー5及びポリマー6は、上記プロピレン系重合体[B]に相当するものである

- 5 次に、上記製造例1～6により得たポリマー1～6を用いて、衝撃吸収材を製造した実施例61～66につき説明する。

実施例61

第5関連発明で示した図2及び図3に示すごとく、本例の衝撃吸収材1は
10 その長手方向と垂直な面での断面形状が略コの字状で、自動車バンパーの芯材用に成形したものである。

また、衝撃吸収材1は、その表面を被覆するように高密度の表皮層15を有している。

以下、衝撃吸収材1の製造方法につき、説明する。

- 15 まず、衝撃吸収材の材料となる発泡粒子を以下のようにして作製する。

上記製造例1で得たポリマー1（プロピレン系重合体[A]に相当）と、上記製造例5で得たポリマー5（プロピレン系重合体[B]に相当）とを90：10（重量比）で混合し、この混合物に酸化防止剤（吉富製薬（株）製商品名「ヨシノックスBHT」0.05wt%、及びチバガイギー製商品名「イルガノックス1010」0.10wt%）を加えて65mmφ単軸押出機で直径1mmのストランド状に押し出し、水槽にて冷却後、長さ2mmに
20 カットして細粒ペレットを得た。

こうして得られたペレットのDSC測定を行ったところ、一つの吸熱ピークを示し、ピーク温度は153℃であった。

- 25 このペレット1000gを水2500g、第三リン酸カルシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2gと共に内容積5リットルの

オートクレーブに入れ、更にイソブタン120gを加えて、140°C迄60分間で昇温した後、この温度で30分間保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を2.3MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を
5 大気下へ放出した。

以上の操作により得られた発泡粒子を乾燥後、嵩密度を測定したところ、42g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は、平均250 μ であり、非常に均一であった。

なお、上記発泡粒子の平均気泡径は、無作為に選んだ発泡粒子のほぼ中心
10 部を通るように切断した発泡粒子の断面を顕微鏡にて観察して得られる顕微鏡写真（又はこの断面を画面上に映し出したもの）にて、無作為に50点の気泡を選び、その径の平均値を示したものである。

次いで、上記で得られた発泡粒子を成形して、衝撃吸収材1を作製した。

具体的には、アルミニウム製の金型のキャビティー内に発泡粒子を充填し
15 た後、金型のチャンバにゲージ圧0.30MPaのスチームを通じて加熱成形し、図2に示す衝撃吸収材1を得た。

このとき、発泡粒子が金型と接触する部分においては、発泡粒子が部分的に熔融することにより互いに融着し、図2及び図3に示すごとく、衝撃吸収材1の表面には、内部よりも高密度の表皮層15が形成されていた。

20 衝撃吸収材1は、その内部（表皮層以外の部分）の密度が0.06g/cm³であり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れたものであった。

また、衝撃吸収材1を中央部より破断し、その断面の融着度を測定したところ、90%であった。

なお、上記融着度は、上記衝撃吸収材を割断し、その断面における粒子破
25 壊の数と粒子間破壊の数とを目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊の数の割合で表した。

また、同一成形条件で成形した別の衝撃吸収材 1 の内部部分（表皮層以外の部分）から、縦 50 mm、横 50 mm、厚さ 25 mm の試験片を作成し、J I S K 6 7 6 7 に準じて圧縮試験を実施した。ここで得られた結果に基づき、応力-歪線図（その一例を図 4 に示す）を作成した。この図から、50% 圧縮時の応力を求めたところ、本実施例においては、0.75 MPa であった。

また、エネルギー吸収効率（%）は、下記式により求めた。

$$\text{エネルギー吸収効率（\%）} = \{ (\text{OAB 面積}) / (\text{OABC 面積}) \} \times 100$$

すなわち、エネルギー吸収効率（%）は、図 4 に示されるような応力-歪線図において、点 O、A、B を結ぶ線で囲まれる部分の面積（図中斜線で示す部分の面積）を、点 O、A、B、C を頂点とする図形の面積で除した値を百分比で示したものである。

更に、同じ大きさの試験片を用い、同じく J I S K 6 7 6 7 に記載の方法により、圧縮永久歪を測定したところ、11% であった。

その結果を後述する表 15 に示す。なお、表 15 における成形蒸気圧とは、融着度が 80% の成形体（衝撃吸収材）を与える水蒸気圧を意味する。

（実施例 62～67）及び（比較例 61～62）

基材樹脂として表 15 に記載のものを使用した以外は、実施例 61 と同様に実施した。

その結果を下記の表 15 及び表 16 に示した。

(表 15)

実施例		実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
発泡粒子	基材樹脂の組成	ポリマー1/ ポリマー5 =90/10	ポリマー1/ ポリマー5 =50/50	ポリマー1/ ポリマー5 =10/90	ポリマー2/ ポリマー5 =95/5	ポリマー3/ ポリマー5 =30/70	ポリマー4/ ポリマー5 =50/50	ポリマー2/ ポリマー6 =90/10
	基材樹脂の融点	153	158	161	157	159	156	156
	発泡温度 (°C)	140	145	150	145	150	145	146
	嵩密度 (g/L)	42	45	47	40	45	45	45
	平均気泡径 (μ)	250	220	250	300	250	220	250
衝撃吸収材	気泡の状態	非常に 均一	非常に 均一	非常に 均一	非常に 均一	非常に 均一	非常に 均一	非常に 均一
	成形蒸気圧 (MPa)	0.30	0.30	0.35	0.30	0.35	0.35	0.35
	密度 (g/cm ³)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	圧縮応力 (MPa)	0.75	0.83	0.91	0.84	0.88	0.85	0.81
	エネルギー吸収効率 (%)	74.2	75.1	76.4	75.7	76.1	75.8	74.9
圧縮永久歪 (%)	11	12	13	12	13	12	11	

(表 16)

(表16)

		比較例 6 1	比較例 6 2
発 泡 粒 子	基材樹脂の組成	ポリマー1 (単独使用)	ポリマー5 (単独使用)
	基材樹脂の融点	146	165
	発泡温度 (°C)	135	150
	嵩密度 (g/L)	48	48
	平均気泡径 (μ)	310	200
	気泡の状態	均一	ばらつき大
衝 撃 吸 収 材	成形蒸気圧 (MPa)	0.28	0.40
	密度 (g/L)	60	60
	圧縮応力 (MPa)	0.73	0.52
	エネルギー吸収効率 (%)	73.1	67.3
	圧縮永久歪 (%)	11	16

表 15 より知られるごとく、上記プロピレン系重合体 [A] に相当するポ
 5 リマー 1～4 と、プロピレン系重合体 [B] に相当するポリマー 5 又は 6 と
 を基材樹脂として用いた場合（実施例 6 1～6 7）には、得られた発泡粒子
 の気泡は非常に均一で、それらを用いた衝撃吸収材は、低い成形蒸気圧で充
 分な融着を示すものであった。

さらに、実施例 6 1～6 7 の衝撃吸収材は、エネルギー吸収効率及び圧縮
 10 応力が高く、圧縮永久歪も小さいものであった。そのため、実施例 6 1～6
 7 の衝撃吸収材は、自動車バンパーの優れた芯材等として利用することがで
 きる。

また、第 5 関連発明で示した図 2 及び図 3 に示すごとく、実施例 6 1～6
 7 の衝撃吸収材 1 は、その表面に表皮層 15 を有している。これらの衝撃吸

収材 1 は、自動車バンパー等として利用することもできる。

これに対し、表 1 6 より知られるごとく、上記プロピレン系重合体 [A] に相当するポリマー 1 を単独で基材樹脂として用いた場合（比較例 6 1）には、得られた発泡粒子は、気泡の均一性が充分ではなく、衝撃吸収体のエネルギー吸収効率も充分ではなかった。

また、上記プロピレン系重合体 [B] に相当するポリマー 5 を単独で基材樹脂として用いた場合（比較例 6 2）には、得られた発泡粒子は、気泡のバラツキが大きく、これら発泡粒子を用いて満足できる融着度を示す衝撃吸収材を得るためには、高い成形蒸気圧が必要であった。また、比較例 6 2 の衝撃吸収材は、エネルギー吸収効率が低く、衝撃吸収材としての性能は不満足なものであり、更に圧縮永久歪も大きいものであった。

（実施例 6 8）

本例は、衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけてなる衝撃吸収体を製造する例である。

本例の衝撃吸収体は、第 5 関連発明で示した図 5 及び図 6 に示すごとく、自動車のダッシュボードである。

また、図 5 及び図 6 に示すごとく、衝撃吸収体 3 は、複数の凹凸形状に成形された衝撃吸収材 3 5 の片側表面を被覆するように、表皮材 3 7 を有している。この衝撃吸収体 3 において、衝撃吸収材 3 5 は発泡ポリプロピレンよりなり、表皮材 3 7 は、ポリオレフィン系エラストマーシートよりなる。

次に、本例の衝撃吸収体の製造方法につき、説明する。

まず、上記実施例 6 1 と同様の発泡粒子を準備した。この発泡粒子の作製方法は、上述した実施例 6 1 と同様である。即ち、本例における発泡粒子は、上記プロピレン系重合体 [A] としてポリマー 1 を、上記プロピレン系重合体 [B] としてポリマー 5 を基材樹脂として含有する。

次に、成形型を構成する2つの金型に取り付けられた中型のうち、図6に示す衝撃吸収体において、表皮材37側を形成する型（凹型）に、表皮材を形成するためのシートを配置し、型締めをおこない、さらに、上記成形型内に発泡粒子を充填した。

- 5 その後、金型のチャンバにゲージ圧0.30MPaのスチームを通じて加熱成形し、図5及び図6に示す衝撃吸収体3を得た。

衝撃吸収体3は、その内部の衝撃吸収材35の密度が 0.06 g/cm^3 であり、表面の間隙も少なく、凹凸も無い表面外観が優れたものであった。

- 10 図5及び図6に示すごとく、衝撃吸収体3は、上記実施例61と同様の衝撃吸収材35の表面を被覆するように、表皮材37をもうけてなる。

そのため、上記衝撃吸収体3においては、上記衝撃吸収材35が、上述のように衝撃時のエネルギーを吸収し、上記衝撃吸収材35の表面に設けられた表皮材37が、上記衝撃吸収体3の強度を向上させると共に、該衝撃吸収体の表面を美麗にするという効果を示す。

15

次に、第7関連発明の実施例につき説明する。

[基材樹脂の製造]

まず、基材樹脂としてのプロピレン系重合体は、次の製造例1～4に示す方法で合成した。

20 製造例1

(i) [ジメチルシリレンビス {1, 1' - (2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル)} ジルコニウムジクロリド] の合成

以下の反応は全て不活性ガス雰囲気で行い、また、反応には予め乾燥精製した溶媒を用いた。

- 25 (a) ラセミ・メソ混合物の合成

(b) ラセミ体の分離

(i i) 触媒の合成

(a) 触媒担体の処理

(b) 触媒成分の調製

5 以上については、第1関連発明の製造例1と同様である。

(i i i) プロピレンの重合

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。これに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL(0.12mol), 及び水素
10 (3NL)を導入し、オートクレーブ内を70℃に昇温した。

その後、上記固体触媒成分(1.7g)をアルゴンで圧入して重合を開始させ、3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、14.1kgのポリマーを得た。

15 このポリマーは、プロピレンに由来する構造単位が100モル%であり、即ちプロピレン単独重合体である。これは上記プロピレン系重合体に関する、上記要件(a)を満たす。

また、このポリマーはMFR(メルトフローレート)が10g/10分、アイソタクチックトリアッド分率が99.7%、DSC法(但し、30℃から10℃/分の速度で昇温)で測定した融点が146℃であり、上記プロピレン系重合体に関する要件(e)及び(f)を満たしている。さらに、2,
20 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.32%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.08%であり、上記プロピレン系重合体に関する要件(b)を満たしている。

25 以下、ここで得られたプロピレン系重合体を「ポリマー1」と称する。

(i v) 水蒸気透過度の測定

上記で得られたポリマー1を厚み25ミクロンのフィルムに成形し、JISK7129に記載の方法に従って水蒸気透過度Aを測定した（以下の製造例も同じ）結果、 $10.5 \text{ (g/m}^2\text{/24hr)}$ であった。

なお、このポリマー1は、融点 T_m が 146°C であるため、上記式(1)からAは $5.8 \leq A \leq 11.8$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記要件(c)を満足している。

製造例2（プロピレン/エチレン共重合）

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL（ 0.12 mol ）を添加し、オートクレーブ内を 70°C に昇温した。その後、上記固体触媒成分（ 9.0 g ）を添加し、プロピレンとエチレンの混合ガス（プロピレン：エチレン=97.5：2.5；但し重量比）を圧力が 0.7 MPa となるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、 9.3 kg のポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が97.0モル%、エチレンから得られる構造単位が3.0モル%存在している。これは、上記要件(a)を満たす。

また、このポリマーはMFRが 14 g/10分 、アイソタクチックトリアド分率が99.2%、DSC法（但し、 30°C から 10°C/分 の速度で昇温）で測定した融点が 141°C であり、上記要件(e)及び(f)を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.06%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.16%であり、上記(b)要件を満たしている。以下、ここで得られた重合体を「ポリマー2」と称する。

また、ポリマー2について、上記ポリマー1と同様にして、フィルムに成形した後の水蒸気透過度Aは $12.0 \text{ (g/m}^2/24 \text{ hr)}$ であった。

なお、このポリマー2は、融点 T_m が 141°C であるため、上記式(1)からAは $6.8 \leq A \leq 13.5$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入

5 っているので、上記要件(c)を満足している。

製造例3 (プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液500mL (0.12 mol)を添加し、オートクレーブ内を

10 70°C に昇温した。その後、上記固体触媒成分(9.0g)を添加し、プロピレンと1-ブテンの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10)を圧力が 0.6 MPa となるように導入して重合を開始させ、本条件下に3時間重合反応を行った。

その後、反応系にエタノール100mLを圧入して反応を停止させ、残存

15 ガス成分をパージすることで、8.6kgのポリマーを得た。

このポリマーには、プロピレンから得られる構造単位が95.4モル%、1-ブテンから得られる構造単位が4.6モル%存在している。これは、プロピレン系重合体に対する上記要件(a)を満たしている。

また、このポリマーはMFRが 6 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から

20 10°C/分 の速度で昇温)で測定した融点 142°C 、アイソタクチックトリアド分率が99.3%であり、プロピレン系重合体に対する上記要件(e)及び(f)を満たしている。さらに、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が1.23%、1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.09%であり、上記プロピレン系重合体に関する要件(b)を満たしている。

25 ここで得られた重合体を「ポリマー3」と称する。

また、このポリマー3を上記ポリマー1及び2と同様にしてフィルムに成

形し、水蒸気透過度Aを調べたところ、 $11.5 \text{ (g/m}^2\text{/24hr)}$ であった。

なお、このポリマー3は、上記のように融点 T_m が 142°C であるため、上記式(1)から水蒸気透過度Aは $6.6 \leq A \leq 13.1$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っているため、上記プロピレン系重合体に関する要件(c)を満足している。

製造例4 (プロピレン系重合体の製造、プロピレン単独重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド
10 45g、丸紅ソルベ社製の三塩化チタン触媒11.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。さらに気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 65°C にて、プロピレンを 9 kg/hr の速度にて4時間にわたり、オートクレーブ内に導入した。

混合ガスの導入を停止した後、さらに1時間反応を継続し、反応系にブタ
15 ノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、30kgのポリマーを得た。以下ここで得られたポリマーを「ポリマー4」と称する。

このポリマー4は、プロピレンから得られる構造単位を100モル%含有し、即ちプロピレン単独重合体である。これは、プロピレン系重合体に対する上記要件(a)を満たしている。

また、ポリマー4は、MFRが 7 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から 10°C/分 の速度で昇温)で測定した融点が 160°C 、アイソタクチックトリアッド分率が97.0%であった。

また、ポリマー4は、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%、
25 1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、ポリマー4は、上記プロピレン系重合体に関する要件(b)を満足しないものである。

った。

また、ポリマー1～3と同様に、ポリマー4をフィルムに成形したときの水蒸気透過度Aを調べたところ、 $10.0 \text{ (g/m}^2\text{/24hr)}$ であった。

5 なお、ポリマー4は、融点 T_m が 160°C であるため、上記式(1)から水蒸気透過度Aは、 $3.0 \leq A \leq 7.2$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー4は、上記要件(c)を満足しないものである。

製造例5 (プロピレン系重合体の製造、プロピレン/エチレン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した
10 後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド(40g)、丸紅ソルベール社製三塩化チタン触媒7.5gをプロピレン雰囲気下に導入した。更に気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、オートクレーブ内温 60°C にて、プロピレンとエチレンの混合ガス(プロピレン：エチレン=97.5：2.5；但し重量比)を圧力が0.7MPaとなるよ
15 うに導入した。

混合ガス導入を停止した後、更に1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、32kgのポリマーを得た。以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー5」と称する。

20 このポリマー5には、プロピレンから得られる構造単位が96.4モル%、エチレンから得られる構造単位が3.6モル%存在している。これは、プロピレン系重合体に対する上記要件(a)を満たしている。

また、ポリマー5はMFRが 12 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から 10°C/分 の速度で昇温)で測定した融点が 146°C 、アイソタクチック
25 トリアッド分率が96.0%であった。

またポリマー5は、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%，

1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、ポリマー5は、上記プロピレン系重合体に関する要件(b)を満足しないものであった。

また、ポリマー1~4と同様に、ポリマー5をフィルムに成形したときの
5 水蒸気透過度Aを調べたところ、 $15.0 \text{ (g/m}^2\text{/24hr)}$ であった。

なお、ポリマー5は、融点 T_m が 146°C であるため、上記式(1)から水蒸気透過度Aは $5.8 \leq A \leq 11.8$ の範囲内にあるべきところ、その範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー5は、上記要件(c)を満足しないものである。

10 製造例6 (プロピレン系重合体の製造, プロピレン/1-ブテン共重合)

内容積200Lの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製したn-ヘプタン60Lを導入し、ジエチルアルミニウムクロリド45g、丸紅ソルベール社製の三塩化チタン触媒15.0gをプロピレン雰囲気下に導入した。さらに気相部の水素濃度を7.0容量%に保持しながら、
15 オートクレーブ内温 60°C にて、プロピレンと1-ブテンとの混合ガス(プロピレン:1-ブテン=90:10、但し重量比)を圧力が0.6MPaとなるように導入した。

混合ガス導入を停止した後、さらに1時間反応を継続し、反応系にブタノール100mLを添加して反応を停止させ、残存ガス成分をパージすることで、24kgのポリマーを得た。以下、ここで得られたポリマーを「ポリマー6」と称する。
20

このポリマー6には、プロピレンから得られる構造単位が96.9モル%、1-ブテンから得られる構造単位が3.1モル%存在している。これは、プロピレン系重合体に対する上記要件(a)を満たしている。

25 また、ポリマー6は、MFRが 8 g/10分 、DSC法(但し、 30°C から 10°C/10分 の速度で昇温)で測定した融点が 150°C 、アイソタクチ

ックトリアッド分率95.4%であった。

またポリマー6は、2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%,
1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0%であった。即ち、ポリマ
ー6は、上記プロピレン系重合体に関する要件(b)を満足しないものであ
5 った。

また、ポリマー1~5と同様に、ポリマー6をフィルムに成形したときの
水蒸気透過度Aを調べたところ、16.2(g/m²/24hr)であった。

なお、ポリマー6は、融点T_mが150℃であるため、上記式(1)から
水蒸気透過度Aは、5.0 ≤ A ≤ 10.5の範囲内にあるべきところ、その
10 範囲内に入っていない。

即ち、ポリマー6は、上記要件(c)を満足しないものである。

[発泡粒子の製造]

次に、上記製造例1~6により得たポリマー1~6を基材樹脂に用いて、
発泡粒子を製造した実施例につき説明する。

15

実施例71

製造例1で得た、ポリマー1に酸化防止剤(吉富製薬(株)製 商品名「ヨ
シノックスBHT」0.05wt%,及びチバガイギー製 商品名「イルガ
ノックス1010」0.10wt%)を加えて65mmφ単軸押出機で直径
20 1mmのストランド状に押し出し、水槽にて冷却後、長さ2mmにカットし
て細粒ペレットを得た。

このペレット1000gを水2500g,第三リン酸カルシウム200g,
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2gと共に内容積5リットルの
オートクレーブに入れ、更にイソブタン130gを加えて、137℃迄60
25 分間で昇温した後、この温度で30分間保持した。

その後、オートクレーブ内の圧力を2.3MPaに保持するために外部より圧縮窒素ガスを加えながら、オートクレーブ底部のバルブを開き内容物を大気下へ放出した。

5 以上の操作により得られた発泡粒子を乾燥後、嵩密度を測定したところ、
21g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は、平均310 μ であり、非常に均一であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子A」と称する。

10 なお、上記発泡粒子の平均気泡径は、無作為に選んだ発泡粒子のほぼ中心部を通るように切断した発泡粒子の断面を顕微鏡にて観察して得られる顕微鏡写真（又はこの断面を画面上に映し出したもの）にて、無作為に50点の
気泡を選び、その径の平均値を示したものである。

実施例72

15 製造例1で得たポリマー1を用い、発泡温度を135 $^{\circ}$ Cとし、またイソブタンの添加量を118gとした他は、上記実施例71と同様に実施して、発泡粒子を作製した。

この発泡粒子の嵩密度は48g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は、平均280 μ であり、非常に均一であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子B」と称する。

20 実施例73

製造例2で得たポリマー2を用い、発泡温度を130 $^{\circ}$ Cとし、イソブタンの添加量を118gとした他は、上記実施例1と同様に実施して、発泡粒子を作製した。

25 この発泡粒子の嵩密度は48g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は、平均300 μ であり、非常に均一であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子C」と称する。

実施例 7 4

製造例 3 で得たポリマー 3 を用い、発泡温度を 1 3 2 °C とし、イソブタンの添加量を 1 2 0 g とした他は、上記実施例 1 と同様に実施して、発泡粒子
5 を作製した。

この発泡粒子の嵩密度は 2 2 g / L であった。また、発泡粒子の気泡は、平均 3 0 0 μ であり、非常に均一であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子 D」と称する。

10 比較例 7 1

製造例 4 で得たポリマー 4 を用い、発泡温度を 1 5 0 °C とした他は、上記実施例 7 1 と同様に実施して、発泡粒子を得た。

この発泡粒子の嵩密度は 2 2 g / L であった。また、発泡粒子の気泡は、平均 2 0 0 μ であり、ばらつきが大であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子 E」と称する。
15

比較例 7 2

製造例 5 で得たポリマー 5 を用い、発泡温度を 1 3 5 °C とした他は、上記比較例 7 1 と同様に実施して、発泡粒子を作製した。

この発泡粒子の嵩密度は 2 1 g / L であった。また、発泡粒子の気泡は、平均 1 8 0 μ であり、ばらつきが大であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子 F」と称する。
20

比較例 7 3

イソブタンの添加量を 1 1 8 g とした他は、上記比較例 2 と同様に実施して、発泡粒子を作製した。
25

この発泡粒子の嵩密度は48 g/Lであった。また、発泡粒子の気泡は平均200 μ であり、ばらつきが大であった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子G」と称する。

5 比較例74

製造例6で得たポリマー6を用い、発泡温度を140℃とした他は、上記実施例71と同様に実施して、発泡粒子を得た。

この発泡粒子の嵩密度は、22 g/Lであった。以下、本発泡粒子を「発泡粒子H」と称する。

10 以上の結果を表17及び表18に示す。

(表 17)

発泡粒子の種類		実施例71	実施例72	実施例73	実施例74
発泡粒子の種類		発泡粒子A	発泡粒子B	発泡粒子C	発泡粒子D
基材樹脂	基材樹脂 (製造例)	ポリマー1 (製造例1)	ポリマー1 (製造例1)	ポリマー2 (製造例2)	ポリマー3 (製造例3)
	MFR (g/10分)	10	10	14	6
	コモノマー種	-	-	エチレン	1-ブテン
	コモノマー含量 (モル%)	-	-	3.0	4.6
	融点 (°C)	146	146	141	142
	水蒸気透過度 (g/m ² /24hr)	10.5	10.5	12.0	11.5
	[mm]分率 (%)	99.7	99.7	99.2	99.3
	[2,1]挿入 (%)	1.32	1.32	1.06	1.23
	[1,3]挿入 (%)	0.08	0.08	0.16	0.09
	発泡温度 (°C)	137	135	130	132
嵩密度 (g/L)	21	48	48	22	
平均気泡径 (μ)	310	280	300	300	
気泡状態	非常に均一	非常に均一	非常に均一	非常に均一	

表中, [コモノマー種]及び[コモノマー含量]の項における[ー]は, モノマーを添加することなしに重合を行ったことを示す。

(表 18)

発泡粒子の種類		比較例71	比較例72	比較例73	比較例74
基材樹脂	基材樹脂 (製造例)	ポリマー4 (製造例4)	ポリマー5 (製造例5)	ポリマー5 (製造例5)	ポリマー6 (製造例6)
	MFR (g/10分)	7	12	12	8
	コモノマー種	—	エチレン	エチレン	1-ブテン
	コモノマー含量 (モル%)	—	3.6	3.6	3.1
	融点 (°C)	160	146	146	150
	水蒸気透過度 (g/m ² /24hr)	10.0	15.0	15.0	16.2
	[mm]分率 (%)	97.0	96.0	96.0	95.4
	[2,1]挿入 (%)	0	0	0	0
	[1,3]挿入 (%)	0	0	0	0
	発泡粒子	発泡温度 (°C)	150	135	135
嵩密度 (g/L)	22	21	48	22	
平均気泡径 (μ)	200	180	200	180	
気泡状態	ばらつき大	ばらつき大	ばらつき大	ばらつき大	

表中、[コモノマー種]及び[コモノマー含量]の項における「—」は、モノマーを添加することなしに重合を行ったことを示す。

[ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造]

- 次に、上記実施例71～74及び比較例71～74で得られた上記発泡粒子A～Hを用いて、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体を作製する。

実施例 7 5

上記実施例 7 1 で得られた発泡粒子 A をホッパーにより圧縮空気を用いて逐次的にアルミニウム製の成形用金型に圧縮率を 24% として圧縮しながら充填した後、金型のチャンバにゲージ圧 0.28 MPa のスチームを通じて

5 加熱成形し、密度 0.028 g/cm^3 のポリプロピレン系樹脂発泡成形体を作製した。

また、このポリプロピレン系樹脂発泡成形体から、縦 290 mm、横 290 mm、厚さ 10 mm の試験片を作製し、ASTM E96 に準じて透湿度を測定した。

10 また、同一成形条件で成形した別の成形体から、縦 50 mm、横 50 mm、厚さ 25 mm の試験片を作製し、JIS K7220 に準じて圧縮試験を実施して、50% 圧縮時の応力を測定した。

さらに、同一成形条件にて成形した別の成形体から、縦 200 mm、横 300 mm、厚さ 12.5 mm の試験片を作製し、JIS K6767 に準じて

15 耐熱試験を実施して、110°C における加熱寸法収縮率を測定し、下記の基準にて耐熱性を判定した。

○：寸法収縮率が 3% 未満である。

△：寸法収縮率が 3% 以上、6% 以下である。

×：寸法収縮率が 6% を越える。

20 以上の結果を表 19 に示す。

(実施例 7 6 ~ 8 6) 及び (比較例 7 3 ~ 8 6)

発泡粒子の種類及び成形条件を、後述する表 19 ~ 表 22 に示すごとく変更し、他は上記実施例 5 と同様にして、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体

25 作製した。

また、上記実施例 5 と同様に、これらのポリプロピレン系樹脂発泡成形体

から試験片を作製し、透湿度を測定し、さらに圧縮試験及び耐熱試験を行った。

その結果を表19～表22に示す。

下記の表19～表22における成形蒸気圧とは、融着度が80%の成形体
5 を与える水蒸気圧を意味する。

ここで、融着度とは、成形体から作製した試験片を割断し、その断面における粒子破壊の数と粒子間破壊の数とを目視にて計測し、両者の合計数に対する粒子破壊の割合（%）を表したものである。

(表19)

		実施例75	実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80
成形条件	発泡粒子の種類	発泡粒子A	発泡粒子A	発泡粒子A	発泡粒子B	発泡粒子B	発泡粒子B
	圧縮率(%)	24	48	75	13	21	35
評価結果	成形蒸気圧 (MPa)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
	成形体密度 (g/cm ³)	0.028	0.035	0.040	0.056	0.060	0.070
	透湿度 (g/m ² /hr)	0.054	0.041	0.035	0.033	0.032	0.030
	圧縮試験 (MPa)	0.28	0.40	0.43	0.60	0.73	0.95
	耐熱試験	○	○	○	○	○	○

(表 20)

成形条件	実施例81		実施例82		実施例83		実施例84		実施例85		実施例86	
	発泡粒子の種類	発泡粒子C	発泡粒子C	発泡粒子C	発泡粒子C	発泡粒子C	発泡粒子D	発泡粒子D	発泡粒子D	発泡粒子D	発泡粒子D	発泡粒子D
圧縮率(%)	13	21	35	20	48	70						
成形蒸気圧 (MPa)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26						
成形体密度 (g/cm ³)	0.056	0.060	0.070	0.028	0.035	0.040						
透湿度 (g/m ² /hr)	0.033	0.031	0.029	0.053	0.041	0.035						
圧縮試験 (MPa)	0.57	0.69	0.90	0.29	0.42	0.45						
耐熱試験	○	○	○	○	○	○						

(表20)

評価結果

(表 2 1)

成形条件		比較例75	比較例76	比較例77	比較例78	比較例79	比較例80
		発泡粒子E	発泡粒子E	発泡粒子E	発泡粒子F	発泡粒子F	発泡粒子F
発泡粒子の種類							
圧縮率(%)		20	48	70	24	48	75
成形蒸気圧 (MPa)		0.40	0.40	0.40	0.35	0.35	0.35
成形体密度 (g/cm ³)		0.028	0.035	0.040	0.028	0.035	0.040
透湿度 (g/m ² /hr)		0.059	0.049	0.042	0.059	0.051	0.045
圧縮試験 (MPa)		0.24	0.33	0.36	0.23	0.31	0.34
耐熱試験		△	△	△	△	△	△
評価結果							

(表21)

(表 2 2)

		比較例81	比較例82	比較例83	比較例84	比較例85	比較例86
成 形 条 件	発泡粒子の種類	発泡粒子G	発泡粒子G	発泡粒子G	発泡粒子H	発泡粒子H	発泡粒子H
	圧縮率(%)	13	21	35	20	48	70
評 価 結 果	成形蒸気圧 (MPa)	0.35	0.35	0.35	0.30	0.30	0.30
	成形体密度 (g/cm ³)	0.056	0.060	0.070	0.028	0.035	0.040
	透湿度 (g/m ² /hr)	0.051	0.051	0.050	0.059	0.048	0.043
	圧縮試験 (MPa)	0.48	0.59	0.76	0.27	0.37	0.40
	耐熱試験	△	△ ;	△	○	○	○

表19～表22より知られるごとく、実施例75～実施例86より得られたポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、透湿度 Y ($g/m^2/hr$) と密度 X (g/cm^3) との関係が上記式(2)の関係を満たしており、透湿度が低く、防湿性に優れるものであった。また、耐熱性及び強度にも優れていた。そのため、建築用部材や車両用構造部材等として優れたものであった。

さらに、実施例75～80のポリプロピレン系樹脂発泡成形体と、比較例75～77のものとを比較すると、これらはいずれもポリプロピレンの単体重合体を基材樹脂として含有しているが、比較例75～77のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、透湿度 Y ($g/m^2/hr$) と密度 X (g/cm^3) との関係が上記式(2)の関係を満たしていない。そして、実施例75～80と比較例75～77とを成形条件が略同一のもの同士でそれぞれ比較すると、実施例75～80のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、耐熱性及び強度に優れると共に、比較例75～77に比べて、透湿度が高く防湿性により優れるものであった。

また、実施例81～83のポリプロピレン系樹脂発泡成形体を、比較例78～83のものと比較すると、これらはいずれも、プロピレンとエチレンとの共重合体を基材樹脂として含有しているが、比較例78～83のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、透湿度 Y ($g/m^2/hr$) と密度 X (g/cm^3) との関係が上記式(2)の関係を満たしていない。そして、実施例81～83と比較例78～83とを成形条件が略同一のもの同士でそれぞれ比較すると、実施例81～83のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、耐熱性及び強度に優れると共に、比較例78～83に比べて、透湿度が高く防湿性により優れるものであった。

また、実施例84～86のポリプロピレン系樹脂発泡成形体を、比較例84～86のものと比較すると、これらはいずれも、ポリプロピレンと1-ブテンとの共重合体を基材樹脂として含有しているが、比較例84～86のポ

リプロピレン系樹脂発泡成形体は、透湿度 Y ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h r}$) と密度 X (g/cm^3) との関係が上記式(2)の関係を満たしていない。そして、実施例84～86と比較例84～86とを成形条件が略同一のもの同士でそれぞれ比較すると、実施例84～86のポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、耐熱

5 性及び強度に優れると共に、比較例84～86に比べて、透湿度が高く防湿性により優れるものであった。

請求の範囲

1. 下記の要件 (a) ~ (c) を有する、プロピレン系重合体を基材樹脂としてなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。
- 5 (a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%, エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%存在すること
- (b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%で
- 10 あり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%であること
- (c) 融点を T_m [$^{\circ}\text{C}$], フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$] とした場合に、 T_m と Y が下記式(1)
- $$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$
- 15 を満足すること。
2. 請求項1において、上記プロピレン系重合体は、更に以下の要件を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。
- (d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。
- 20 3. 請求項1又は2において、上記プロピレン系重合体は、更に以下の要件を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。
- (e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。
4. 請求項1~3のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の要件を満足する発泡剤を含有していることを特徴とするポリブ
- 25 ロピレン系樹脂発泡粒子。
- (f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [$^{\circ}\text{C}$] とした場合に、 T_c が下記式(2)

$$-90 \leq T_c \leq 400 \quad \text{式 (2)}$$

を満足すること。

5. ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり、密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であって、

5 かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記請求項 1～4 のいずれかに記載のものを用いてなることを特徴とする型内成形体。

6. 結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層と、これを被覆する熱可塑性樹脂からなる被覆層とから構成されている樹脂発泡粒子において、

10 上記芯層は、下記の要件 (a)～(c) を有する、プロピレン系重合体であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(a) プロピレンから得られる構造単位が $100 \sim 85$ モル%、エチレン及び/又は炭素数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンから得られる構造単位が $0 \sim 15$ モル%存在すること

15 (b) $^{13}\text{C-NMR}$ で測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の 2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が $0.5 \sim 2.0\%$ であり、かつプロピレンモノマー単位の 1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が $0.005 \sim 0.4\%$ であること

(c) 融点を T_m [$^{\circ}\text{C}$]、フィルムにした場合の水蒸気透過度を Y [$\text{g/m}^2/24 \text{ hr}$] とした場合に、 T_m と Y が下記式 (1)

$$20 \quad (-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式 (1)}$$

を満足すること。

7. 請求項 6 において、上記被覆層は、上記芯層を形成する熱可塑性樹脂よりも融点が低いか、または実質的に融点を示さないオレフィン系重合体からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

25 8. 請求項 6 又は 7 において、芯層のプロピレン系重合体は、更に以下の要件を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

9. 請求項6~8のいずれか一項において、上記芯層のプロピレン系重合体は、更に以下の要件を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。
- 5 子。

(e) メルトフローレートが $0.5\sim 100\text{ g}/10\text{分}$ であること。

10. 請求項6~9のいずれか一項において、上記被覆層は、オレフィン系重合体100重量部に対して芯層と同一の樹脂を1~100重量部ブレンドした組成物であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

- 10 11. 請求項6~10のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の要件を満足する発泡剤を用いて発泡してなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [$^{\circ}\text{C}$]とした場合に、 T_c が下記式(2)

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式(2)}$$

- 15 を満足すること。

12. ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり、密度 $0.5\sim 0.008\text{ g}/\text{cm}^3$ を有する型内成形体であって、

かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記請求項6~11のいずれかに記載のものを用いてなることを特徴とする型内成形体。

- 20 13. 下記のプロピレン系重合体[A] 5~95重量%と、下記のプロピレン系重合体[B] 95~5重量%(ただし、プロピレン系重合体(A)とプロピレン系重合体[B]との合計量は100重量%である)とを含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

プロピレン系重合体[A]: 下記の要件(a)~(c)を有する、プロピレン系重合体。

25

(a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%, エチレン及

び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること（ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である）

- 5 (b) ^{13}C -NMRにて測定したときの、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

- (c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [g/m²/24hr] とした場合に、 T_m と Y は下記の式(1)を満足すること。

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

プロピレン系重合体[B]:上記要件(a)～(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体。

14. 請求項13において、上記プロピレン系重合体[A]は、更に下記の要件(d)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部における、 ^{13}C -NMRで測定したときのアイソタクチックトリアド分率は97%以上であること。

15. 請求項13又は14において、上記プロピレン系重合体[A]は、更に下記の要件(e)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

- 20 (e) メルトフローレートが0.5～100g/10分であること。

16. 請求項13～15のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂組成物は、示差走査熱量計による測定で、実質上単独の融解ピークを示すことを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

17. 請求項13～16のいずれか一項に記載のポリプロピレン系樹脂組成物を基材樹脂として含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

18. 請求項17において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、下記の要件(f)を満足する発泡剤を用いて発泡していることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C]とした場合に、 T_c が下記の式(2)を満足すること。

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式(2)}$$

19. ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり、密度 $0.008 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であって、

かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記請求項17又は18に記載のものを用いてなることを特徴とする型内成形体。

20. 結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層と、これを被覆する熱可塑性樹脂からなる被覆層とから構成されているポリプロピレン系樹脂発泡粒子において、

上記芯層は、下記のプロピレン系重合体[A] 5~95重量%と、下記のプロピレン系重合体[B] 95~5重量%(ただし、プロピレン系重合体[A]とプロピレン系重合体[B]との合計量は100重量%である)とを含有する樹脂組成物を基材樹脂として含有してなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

プロピレン系重合体[A]: 下記の要件(a)~(c)を有する、プロピレン系重合体。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%存在すること(ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)

(b) ^{13}C -NMRで測定したときの、全プロピレン挿入中のプロピレン

モノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり, かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%であること

(c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [g/m²/24hr]とした場合に, T_m と Y が下記式(1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

を満足すること。

プロピレン系重合体[B]:上記要件(a)~(c)のうち要件(a)だけを有するプロピレン系重合体。

10 21. 請求項20において, 上記被覆層は, 上記芯層を形成するプロピレン系重合体[A]及び[B]のいずれよりも融点が低いか, または実質的に融点を示さないオレフィン系重合体からなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

15 22. 請求項20又は21において, 上記プロピレン系重合体[A]は, 更に下記の要件(d)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の¹³C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

20 23. 請求項20~22のいずれか一項において, 上記プロピレン系重合体[A]は, 更に下記の要件(e)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(e) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

25 24. 請求項20~23のいずれか一項において, 上記芯層の上記樹脂組成物は, 示差走査熱量計による測定で, 実質上単独の融解ピークを示すことを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

25 25. 請求項20~24のいずれか一項において, 上記被覆層は, オレフィ

ン系重合体100重量部に対して、上記プロピレン系重合体 [A] 及び/又は上記プロピレン系重合体 [B] を1~100重量部ブレンドしてなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

26. 請求項20~25のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、次の要件 (f) を満足する発泡剤を用いて発泡してなることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [°C] とした場合に、 T_c が下記式 (2)

$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 40^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (2)}$$

を満足すること。

- 10 27. ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内において成形してなり、密度 $0.5 \sim 0.008 \text{ g/cm}^3$ を有する型内成形体であって、

かつ上記ポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、上記請求項20~26のいずれかに記載のものを用いてなることを特徴とする型内成形体。

28. 発泡粒子を成形型内に入れて成形してなる衝撃吸収材であって、

- 15 上記発泡粒子は、下記の要件 (a) ~ (c) を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有していることを特徴とする衝撃吸収材。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100~85モル%, エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位が0~15モル%存在すること (ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4~20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)

(b) $^{13}\text{C-NMR}$ で測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5~2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005~0.4%であること

(c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [g/

$m^2/24hr]$ とした場合に、 T_m と Y が下記式(1)

$$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$

を満足すること。

29. 請求項28において、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件(d)
5 を有することを特徴とする衝撃吸収材。

(d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の $^{13}C-NMR$ で測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

30. 請求項28又は29において、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件(e)を有することを特徴とする衝撃吸収材。

- 10 (e) メルトフローレートが $0.5 \sim 100 g/10分$ であること。

31. 請求項28～30のいずれか一項において、上記発泡粒子は、次の要件(f)を満足する発泡剤を用いて発泡してなることを特徴とする衝撃吸収材。

- 15 (f) 上記発泡剤の臨界温度を $T_c [^{\circ}C]$ とした場合に、 T_c が下記式(2)を満足すること。

$$-90^{\circ}C \leq T_c \leq 400^{\circ}C \quad \text{式(2)}$$

32. 請求項28～31のいずれか一項において、上記衝撃吸収材は、該衝撃吸収材から切り出した試験片 $2 \sim 4 mg$ を示差走査熱量計により $10^{\circ}C/分$ の速度で $220^{\circ}C$ まで昇温したときに得られる第1回目のDSC曲線に、
20 吸熱ピークとして固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたものであることを特徴とする衝撃吸収材。

33. 請求項28～32のいずれか一項において、上記衝撃吸収材の密度は、 $0.02 \sim 0.45 g/cm^3$ であることを特徴とする衝撃吸収材。

34. 請求項28～33のいずれか一項において、上記衝撃吸収材は、その
25 表面に内部よりも高密度の表皮層を有することを特徴とする衝撃吸収材。

35. 請求項28～34のいずれか一項において、上記衝撃吸収材は、自動

車バンパーの芯材であることを特徴とする衝撃吸収材。

36. 請求項28～35のいずれか一項に記載の衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけてなることを特徴とする衝撃吸収体。

37. 請求項36において、上記衝撃吸収体は自動車バンパーであることを特徴とする衝撃吸収体。

38. 発泡粒子を成形型内に入れて成形してなる衝撃吸収材であって、

上記発泡粒子は、基材樹脂として下記のプロピレン系重合体 [A] 5～95重量%と、下記のプロピレン系重合体 [B] 95～5重量% (ただし、プロピレン系重合体 [A] とプロピレン系重合体 [B] との合計量は100重量%である) とを含有する樹脂組成物を含有してなる樹脂を用いてなることを特徴とする衝撃吸収材。

プロピレン系重合体 [A]: 下記の要件 (a) ~ (c) を有する、プロピレン系重合体。

(a) プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%, エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること (ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)

(b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること

(c) 融点を T_m [°C], フィルムに成形したときの水蒸気透過度を Y [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$] とした場合に、 T_m と Y が下記式 (1)

(-0.20) $\cdot T_m + 35 \leq Y \leq (-0.33) \cdot T_m + 60$ 式 (1)

を満足すること。

プロピレン系重合体 [B]: 上記要件 (a) ~ (c) のうち要件 (a) だけを有するプロピレン系重合体。

39. 請求項 38 において, 上記プロピレン系重合体 [A] は, 更に下記の要件 (d) を有することを特徴とする衝撃吸収材。

- 5 (d) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の ^{13}C -NMR で測定したアイソタクチックトリアッド分率が 97% 以上であること。

40. 請求項 38 又は 39 において, 上記プロピレン系重合体 [A] は, 更に下記の要件 (e) を有することを特徴とする衝撃吸収材。

(e) メルトフローレートが $0.5 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であること。

- 10 41. 請求項 38 ~ 40 のいずれか一項において, 上記発泡粒子は, 次の要件 (f) を満足する発泡剤を用いて発泡してなることを特徴とする衝撃吸収材。

(f) 上記発泡剤の臨界温度を T_c [$^{\circ}\text{C}$] とした場合に, T_c が下記式 (2) を満足すること。

15
$$-90^{\circ}\text{C} \leq T_c \leq 400^{\circ}\text{C} \quad \text{式 (2)}$$

42. 請求項 38 ~ 41 のいずれか一項において, 上記衝撃吸収材は, 該衝撃吸収材から切り出した試験片 $2 \sim 4 \text{ mg}$ を示差走査熱量計により $10^{\circ}\text{C} / \text{分}$ の速度で 220°C まで昇温したときに得られる第 1 回目の DSC 曲線に, 吸熱ピークとして固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたもの
20 であることを特徴とする衝撃吸収材。

43. 請求項 42 において, 上記固有ピークは, 実質上単独であることを特徴とする衝撃吸収材。

44. 請求項 38 ~ 43 のいずれか一項において, 上記衝撃吸収材の密度は, $0.02 \sim 0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ であることを特徴とする衝撃吸収材。

- 25 45. 請求項 38 ~ 44 のいずれか一項において, 上記衝撃吸収材は, その表面に内部よりも高密度の表皮層を有することを特徴とする衝撃吸収材。

46. 請求項38～45のいずれか一項において、上記衝撃吸収材は、自動車バンパーの芯材であることを特徴とする衝撃吸収材。
47. 請求項38～46のいずれか一項に記載の衝撃吸収材の表面に、表皮材をもうけてなることを特徴とする衝撃吸収体。
- 5 48. 請求項47において、上記衝撃吸収体は自動車バンパーであることを特徴とする衝撃吸収体。
49. 下記の要件(a)～(c)を有するプロピレン系重合体を基材樹脂として含有する発泡粒子を加熱成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡成形体であって、
- 10 該ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、下記の要件(d)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体。
- (a) プロピレンから得られる構造単位が100～85モル%、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～15モル%存在すること(ただし、プロピレンから得られる構造単位と、エチレン及び/又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位との合計量は100モル%である)
- 15 (b) ^{13}C -NMRで測定した、全プロピレン挿入中のプロピレンモノマー単位の2, 1-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.5～2.0%であり、かつプロピレンモノマー単位の1, 3-挿入に基づく位置不規則単位の割合が0.005～0.4%であること
- 20 (c) 融点を T_m [°C]、フィルムに成形したときの水蒸気透過度を A [$\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$]とした場合に、 T_m と A が下記式(1)
- $$(-0.20) \cdot T_m + 35 \leq A \leq (-0.33) \cdot T_m + 60 \quad \text{式(1)}$$
- を満足すること
- 25 (d) ASTM E-96に準拠して測定した透湿度 Y [$\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$]と、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の密度 X [g/cm^3]が下記式(2)

を満足すること

$$Y \leq (43.6) \cdot X^2 - (4.5) \cdot X + 0.15 \quad \text{式(2)}$$

50. 請求項49において、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件(e)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体。

- 5 (e) 頭-尾結合からなるプロピレン単位連鎖部の¹³C-NMRで測定したアイソタクチックトリアッド分率が97%以上であること。

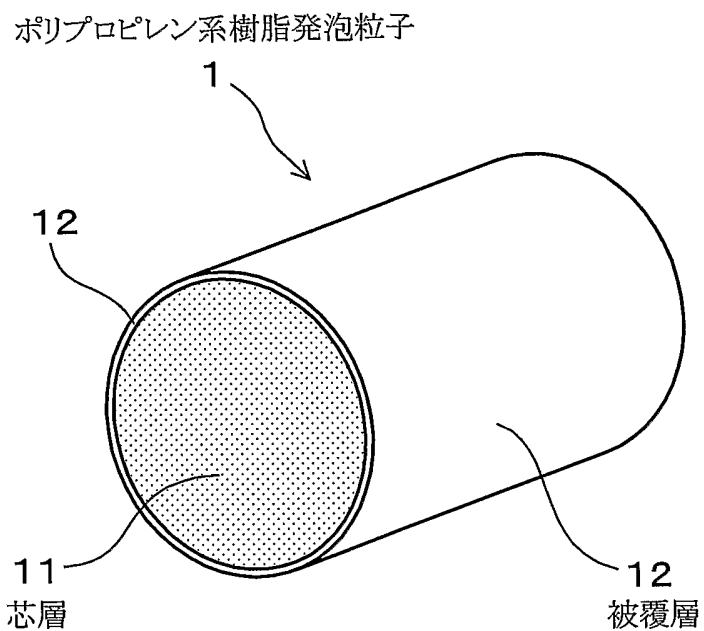
51. 請求項49又は50において、上記プロピレン系重合体は、更に下記の要件(f)を有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体。

(f) メルトフローレートが0.5~100g/10分であること。

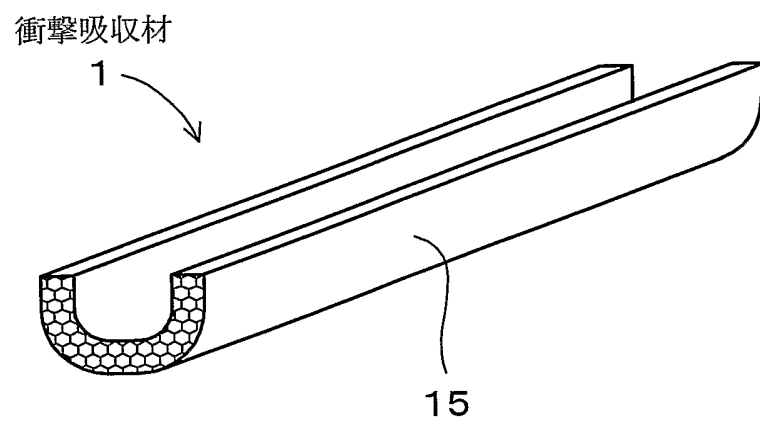
- 10 52. 請求項49~51のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体は、該ポリプロピレン系樹脂発泡成形体から切り出した試験片2~4mgを示差走査熱量計により10°C/分の速度で220°Cまで昇温したときに得られる第1回目のDSC曲線に、吸熱ピークとして、固有ピークと高温ピークとが現れる結晶構造を備えたものであることを特徴とするポリ
- 15 プロピレン系樹脂発泡成形体。

53. 請求項49~52のいずれか一項において、上記ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の密度は、0.020~0.080g/cm³であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体。

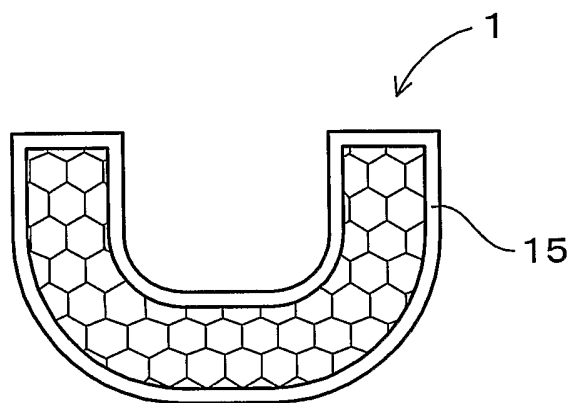
(図1)



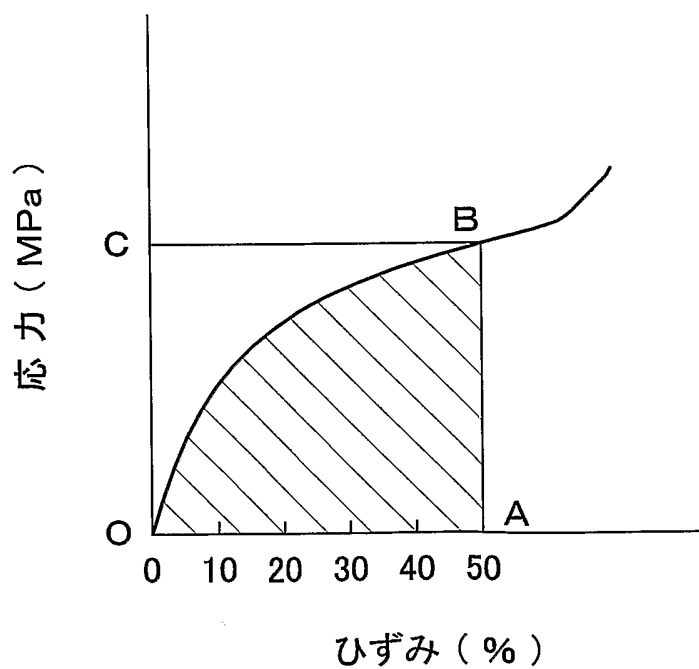
(図2)



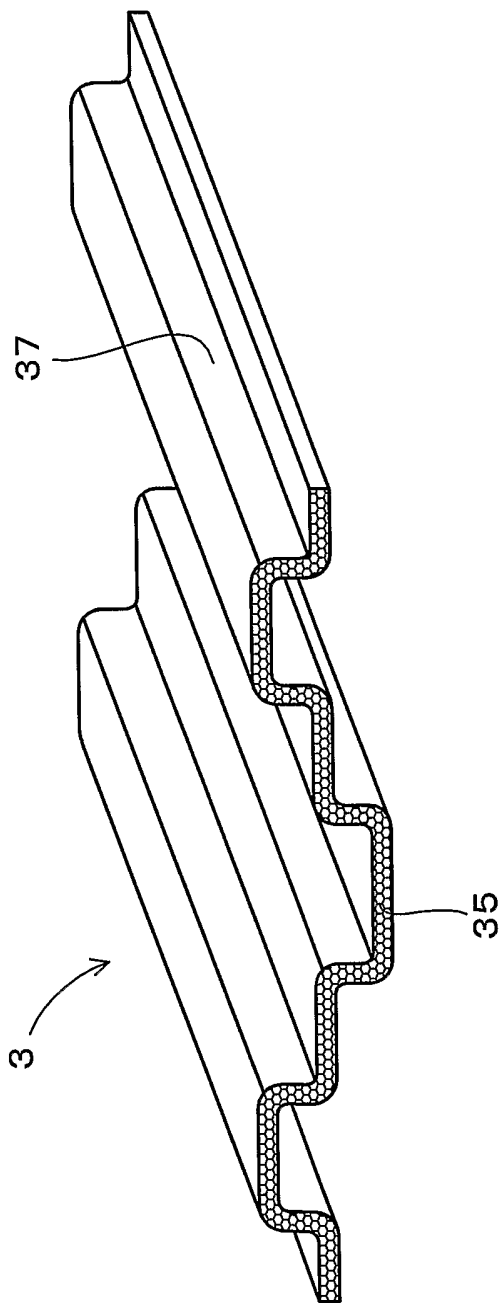
(図 3)



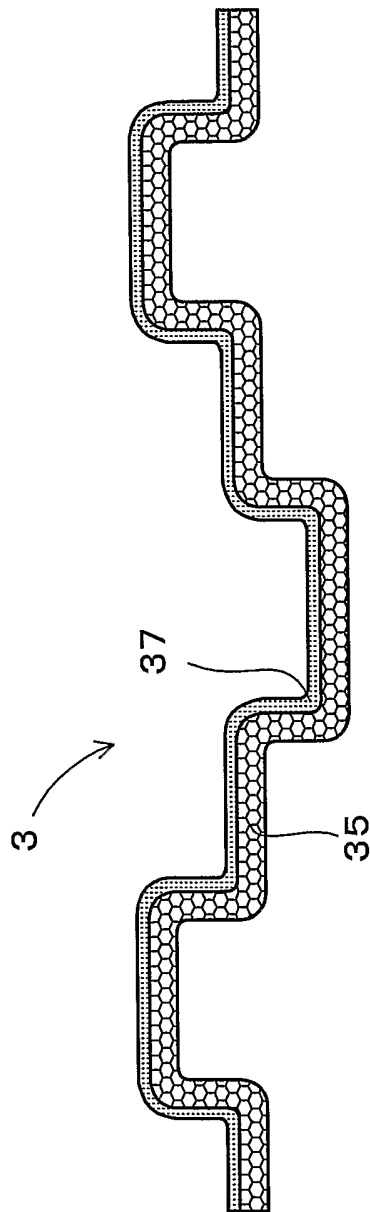
(図 4)



(図 5)



(図 6)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05794

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ C08J9/16, 9/22, C08L23/10, B60R19/22</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁷ C08J9/16, 9/22, C08L23/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1926-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2003</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2003</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2003</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003																						
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003																													
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003																													
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 99/28374 A1 (JSP Corp.), 10 June, 1999 (10.06.99), Full text & EP 1036814 A</td> <td>1-53</td> </tr> <tr> <td>P,A</td> <td>JP 2002-275325 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)</td> <td>1-53</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-240041 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Full text & EP 611795 A</td> <td>1-53</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 16 July, 2003 (16.07.03)</td> <td>Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 99/28374 A1 (JSP Corp.), 10 June, 1999 (10.06.99), Full text & EP 1036814 A	1-53	P,A	JP 2002-275325 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)	1-53	A	JP 6-240041 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Full text & EP 611795 A	1-53	* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"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)	"&" document member of the same patent family	"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		Date of the actual completion of the international search 16 July, 2003 (16.07.03)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
A	WO 99/28374 A1 (JSP Corp.), 10 June, 1999 (10.06.99), Full text & EP 1036814 A	1-53																														
P,A	JP 2002-275325 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 25 September, 2002 (25.09.02), Full text (Family: none)	1-53																														
A	JP 6-240041 A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Full text & EP 611795 A	1-53																														
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																															
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																															
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																															
"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)	"&" document member of the same patent family																															
"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																																
Date of the actual completion of the international search 16 July, 2003 (16.07.03)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)																															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																															
Facsimile No.	Telephone No.																															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-272942 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 September, 1992 (29.09.92), Full text (Family: none)	1-53
A	JP 2001-172452 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text (Family: none)	1-53

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/16, 9/22, C08L23/10, B60R19/22

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. Cl⁷ C08J9/16, 9/22, C08L23/10

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 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2003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 請求の範囲の番号
A	WO 99/28374 A1 (株式会社ジェイエスピー) 1999.06.10, 全文 &EP 1036814 A	1-53
PA	JP 2002-275325 A (三井化学株式会社) 2002.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-53
A	JP 6-240041 A (三菱油化バーディッシュェ株式会社) 1994.08.30, 全文 &EP 611795 A	1-53

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
16.07.03

国際調査報告の発送日
05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
内田 靖恵
4J 9553
電話番号 03-3581-1101 内線 3455



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 請求の範囲の番号
A	JP 4-272942 A (日立化成工業株式会社) 1992.09.29, 全文 (ファミリーなし)	1-53
A	JP 2001-172452 A (三井化学株式会社) 2001.06.26, 全文 (ファミリーなし)	1-53