

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-68776

(P2011-68776A)

(43) 公開日 平成23年4月7日(2011.4.7)

(51) Int.Cl.
C08J 9/228 (2006.01)

F I
C08J 9/228

テーマコード (参考)
4F074

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-221006 (P2009-221006)
(22) 出願日 平成21年9月25日 (2009.9.25)

(71) 出願人 000002440
積水化成品工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(74) 代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎
(72) 発明者 森本 誠一
滋賀県甲賀市水口町泉1259番地 積水
化成品工業株式会社内
(72) 発明者 森 浩司
奈良県天理市森本町670番地 積水化
成品工業株式会社内
(72) 発明者 小林 英一
奈良県天理市森本町670番地 積水化
成品工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】 特別な装置・金型または複雑な操作を必要とせずかつ製造コストの増加を伴わずに製造され、表層の十分な硬度が確保され、加熱後寸法変化率の少ない樹脂発泡成形体を提供することを課題とする。

【解決手段】 同一種類の発泡樹脂粒子に由来する発泡成形体であり、前記発泡成形体の表層の嵩発泡倍率 S_f と内部の嵩発泡倍率 I_f との比率が、 $1.1 \leq I_f / S_f \leq 1.8$ を有する発泡体であることを特徴とする発泡成形体により上記課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

同一種類の発泡樹脂粒子に由来する発泡成形体であり、前記発泡成形体の表層の嵩発泡倍率 S_f と内部の嵩発泡倍率 I_f との比率が、 $1.1 \leq I_f / S_f \leq 1.8$ を有する発泡体であることを特徴とする発泡成形体。

【請求項 2】

前記比率 I_f / S_f が、 $1.15 \sim 1.7$ である請求項 1 に記載の発泡成形体。

【請求項 3】

前記発泡樹脂粒子が、ポリプロピレン系樹脂 100 質量部に対して、ポリスチレン系樹脂を 100 質量部以上 400 質量部未満含有する発泡樹脂粒子である請求項 1 または 2 に記載の発泡成形体。

10

【請求項 4】

前記発泡成形体が、その全体において 15 ~ 60 倍の嵩発泡倍率を有し、下記式 (1)

$$-0.95X + 90 \leq Y \leq 100 \quad (1)$$

(式中、 Y は表面硬度 (CS 硬度)、 X は嵩発泡倍率である)

を満たす請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の発泡成形体。

【請求項 5】

前記表面硬度 Y と前記嵩発泡倍率 X とが、下記式 (2)

$$-0.90X + 90 \leq Y \leq 95 \quad (2)$$

を満たす請求項 4 に記載の発泡成形体。

20

【請求項 6】

JIS K 6767 : 1999 K の B 法により測定された 80、168 時間での加熱後寸法変化率が絶対値で 1.0 % 以下を満たす請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡成形体に関する。更に詳しくは、本発明は、発泡成形体の表層の嵩発泡倍率が内部の嵩発泡倍率より低い発泡成形体に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、軽量化や低コスト化の要望から、樹脂発泡成形体の嵩発泡倍率をより高倍化することが望まれている。しかしながら、一般的に樹脂発泡成形体の嵩発泡倍率をより高倍化させると、樹脂発泡成形体の表面の硬度が低くなり、用途によっては硬度の要求値を満たせないという課題があった。

そこで、樹脂発泡成形体表面の硬度を上げるために、成形体の表面部の略全面に均一かつ高密度で硬いスキン層を有する成形体が知られている (特許文献 1)。

また、発泡成形体の表面に一定厚みの無発泡層 (スキン層) を形成させ、剛性の向上、表面加飾を可能にする発泡成形体が知られている (特許文献 2)。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 3859330 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 285141 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献 1 および 2 に記載の樹脂発泡成形体は、前述のように成形体表面に高密度のスキン層や一定厚みの無発泡層を形成させる特殊な成形方法によってのみ得られるものであるため、特別な装置・金型または複雑な操作を必要としかつ製造コストが増加す

50

る問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、発泡成形体の表層の高発泡倍率を内部の高発泡倍率より低くすれば、スキン層を設けなくても、所望の表面硬度を確保できることを見出して、本発明を完成した。

【0006】

かくして本発明によれば、同一種類の発泡樹脂粒子に由来する発泡成形体であり、前記発泡成形体の表層の高発泡倍率 S_f と内部の高発泡倍率 I_f との比率が、 $1.1 < I_f / S_f < 1.8$ を有する発泡体であることを特徴とする発泡成形体が提供される。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、硬度の良好な樹脂発泡成形体を提供することができ、さらに、加熱後寸法変化率の小さい樹脂発泡成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の発泡成形体は、同一種類の発泡樹脂粒子に由来する発泡成形体であり、前記発泡成形体の表層の高発泡倍率 S_f と内部の高発泡倍率 I_f との比率が、 $1.1 < I_f / S_f < 1.8$ を有する発泡体である。

【0009】

20

<発泡樹脂粒子>

本発明の発泡樹脂粒子とは、樹脂粒子に発泡剤を含浸させ、それを所定の嵩密度に発泡させた粒子である。

【0010】

(樹脂粒子)

樹脂粒子には、同一種類の樹脂粒子が使用される。

樹脂粒子としては、ポリオレフィン系樹脂粒子、ポリスチレン系樹脂粒子、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂の複合樹脂粒子が挙げられる。

【0011】

上記ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂の複合樹脂粒子としては、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂とを混合した樹脂粒子、ポリオレフィン系樹脂からなる種粒子(マイクロペレット)にスチレン系モノマーを含浸(吸収)させた後、重合させることで得られる樹脂粒子(以下、改質樹脂粒子または改質ポリスチレン系樹脂粒子ともいう)が挙げられる。複合樹脂粒子を構成するポリオレフィン系樹脂はポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。

30

【0012】

上記樹脂粒子の内、ポリスチレン系樹脂とポリオレフィン系樹脂の性質を粒子レベルで兼ね備えた複合樹脂粒子が好ましい。特に、改質樹脂粒子が好ましい。以下、改質樹脂粒子について説明する。

【0013】

40

前記改質樹脂粒子の樹脂材料の1つであるポリオレフィン系樹脂としては、特に限定されず、公知の重合方法で得られた樹脂が使用できるが、中でもポリプロピレン系樹脂が好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂は、架橋していてもよい。

ポリプロピレン系樹脂としては、特に限定されず、例えば、プロピレン-エチレン共重合体が用いられる。該プロピレン-エチレン共重合体は、エチレンとプロピレンの共重合体を主成分とするものであるが、エチレンまたはプロピレンと共重合し得る他のモノマーを分子内に含有するものであってもよい。そのようなモノマーとしては、 α -オレフィン、環状オレフィン、ジエン系モノマーから選択された一種または二種以上のものが挙げられる。

【0014】

50

前記ポリプロピレン系樹脂としては、120～145 の範囲の融点を有するものが好ましい。ポリプロピレン系樹脂の融点が120 より低いと耐熱性が乏しく、改質ポリスチレン系樹脂粒子を用いて製造される改質ポリスチレン系樹脂発泡成形体の耐熱性が低くなることがある。また、融点が145 より高いと、重合温度が高くなり、良好な重合ができなくなることがある。

【0015】

前記ポリプロピレン系樹脂には、必要に応じて、難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤等の添加剤が含まれていてもよい。

改質ポリスチレン系樹脂粒子においては、着色剤は、無機系の顔料であっても、有機系の顔料であってもよい。

無機系の顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、バリウム黄等のクロム酸塩、紺青等のフェロシアン化合物、カドミウムイエロー、カドミウムレッド等の硫化物、鉄黒、紅殻等の酸化物、群青等のケイ酸塩、酸化チタン等が挙げられる。

また、有形系の顔料としては、例えば、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾレーキ、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等の多環式顔料が挙げられる。

【0016】

前記改質ポリスチレン系樹脂粒子の樹脂材料の1つであるポリスチレン系樹脂としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン等のスチレン系モノマーを重合させて得られる樹脂が挙げられる。さらに、ポリスチレン系樹脂は、スチレン系モノマーと、該スチレン系モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。他のモノマーとしては、ジビニルベンゼンのような多官能性モノマーや、(メタ)アクリル酸ブチルのような構造中にベンゼン環を含まない(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどが例示される。これら他のモノマーは、実質的にポリスチレン系樹脂に対して5質量%を超えない範囲で使用してもよい。なお、本明細書では、スチレンおよびスチレンと共重合可能なモノマーもスチレン系モノマーと称している。

【0017】

改質ポリスチレン系樹脂粒子は、例えば、ポリオレフィン系樹脂粒子が分散保持された水性媒体中にスチレン系モノマーを加えて重合させることで得られる。改質ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法を以下で説明する。

【0018】

ポリオレフィン系樹脂粒子は、公知の方法で得ることができる。例えば、まず、押出機を使用してポリオレフィン系樹脂を溶融押出した後、水中カット、ストランドカット等により造粒することや、粉碎機で直接樹脂粒子を粉碎することで、ポリオレフィン系樹脂粒子を作製できる。通常、使用するポリオレフィン系樹脂粒子の形状は、例えば、真球状、楕円球状(卵状)、円柱状、角柱状、ペレット状又はグラニューラ状である。以下では、ポリオレフィン系樹脂粒子をマイクロペレットとも記す。このポリオレフィン系樹脂粒子の好ましい樹脂粒径は、0.5mm～1.5mmの範囲であり、より好ましくは、0.6mm～1.0mmの範囲である。

また、ポリオレフィン系樹脂としては、下記(A)工程において、融点が100～150であるものが好ましく、120～145であるものがさらに好ましい。

【0019】

ポリオレフィン系樹脂粒子は、タルク、珪酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、合成あるいは天然に産出される二酸化ケイ素、エチレンビスステアリン酸アミド、メタクリル酸エステル系共重合体等の気泡調整剤、トリアリルイソシアヌレート6臭素化物等の難燃剤、カーボンブラック、酸化鉄、グラファイト等の着色剤等を含んでいてもよい。

【0020】

次に、ポリオレフィン系樹脂粒子を用い、次の(A)～(D)の各工程を備えた製造方法により、改質樹脂粒子を効率よく、また歩留まりよく製造することができる。

10

20

30

40

50

(A) 分散剤を含む水性懸濁液中に、ポリオレフィン系樹脂粒子と、スチレン系モノマーと、重合開始剤とを分散させる工程、

(B) 得られた分散液を前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記ポリオレフィン系樹脂粒子に含浸させる工程、

(C) 前記ポリオレフィン系樹脂粒子の融点を T としたとき、 $(T - 10)$ ~ $(T + 20)$ の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行う工程、

(D) 前記第1の重合工程に続いて、スチレン系モノマーと、重合開始剤とを加え、かつ、前記ポリオレフィン系樹脂粒子の融点を T としたとき、 $(T - 25)$ ~ $(T + 10)$ の温度とすることにより、前記ポリオレフィン系樹脂粒子への前記スチレン系モノマーの含浸および第2の重合を行う工程。

10

【0021】

なお、この(A) ~ (D)の各工程は、スチレン系モノマーを原料としてビーズ状のポリスチレン系樹脂粒子を製造するポリスチレン系樹脂の懸濁重合またはシード重合法の周知の重合方法を行う際に用いられるオートクレーブ重合装置等を用いて行うことができるが、使用する製造装置はこれに限定されない。

【0022】

前記(A)工程で用いられる分散剤としては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の有機系分散剤、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の無機系分散剤が挙げられる。この内、無機系分散剤が好ましい。無機系分散剤を用いる場合、界面活性剤を併用することが好ましい。このような界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ等が挙げられる。

20

【0023】

また、重合開始剤としては、スチレン系モノマーの重合に汎用されている周知の重合開始剤を使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、 t -アミルパーオキシオクトエート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、 t -アミルパーオキシベンゾエート、 t -ブチルパーオキシビバレート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノエート、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、2,2-ジ- t -ブチルパーオキシブタン、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。なお、重合開始剤は、単独で用いられても併用されてもよい。

30

【0024】

また、架橋剤を添加する場合、その添加方法としては、例えば、架橋剤をポリオレフィン系樹脂に直接添加する方法、溶剤、可塑剤またはスチレン系モノマーに架橋剤を溶解させた上で添加する方法、架橋剤を水に分散させた上で添加する方法等が挙げられる。この内、スチレン系モノマーに架橋剤を溶解させた上で添加する方法が好ましい。

【0025】

スチレン系モノマーは、ポリオレフィン系樹脂粒子に含浸させるために、水性媒体に、連続的にまたは断続的に添加できる。スチレン系モノマーは、水性媒体中に徐々に添加していくのが好ましい。水性媒体としては、水、水と水溶性媒体(例えば、アルコール)との混合媒体が挙げられる。

40

【0026】

前記(B)工程において、(A)工程で得られた分散液を、スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱し、スチレン系モノマーをポリオレフィン系樹脂粒子に含浸させる際の温度は、45 ~ 70 の範囲、好ましくは50 ~ 65 の範囲とする。

この含浸温度が45より低いと、スチレン系モノマーの含浸が不十分となってポリスチレンの重合粉末が生成されることがあり、好ましくない。一方、含浸温度が70より

50

高いと、スチレン系モノマーがポリオレフィン系樹脂粒子に十分含浸される前に重合してしまうことがあり好ましくない。

【0027】

前記(C)工程、および(D)工程において、重合温度は重要な因子であり、ポリオレフィン系樹脂の融点を T としたとき、(C)工程(第1の重合)では、 $(T - 10)$ ~ $(T + 20)$ の温度範囲とし、(D)工程(第2の重合)では、 $(T - 25)$ ~ $(T + 10)$ の温度範囲とする。

前記温度範囲で重合を行うことにより、樹脂粒子の中心部は、ポリスチレン系樹脂の存在量が多く(つまり、表層にポリオレフィン系樹脂の存在量が多い)、その結果として、ポリオレフィン系樹脂とポリスチレン系樹脂のそれぞれの長所が生かされ、剛性、発泡成形性、耐薬品性および耐熱性に優れた改質ポリスチレン系樹脂粒子が得られる。

10

【0028】

重合容器の形状及び構造としては、従来からスチレン系モノマーの懸濁重合に用いられているものであれば、特に限定されない。

また、攪拌翼の形状についても特に限定はなく、具体的には、V型パドル翼、ファードラー翼、傾斜パドル翼、平パドル翼、プルマージン翼等のパドル翼、タービン翼、ファンタービン翼等のタービン翼、マリンプロペラ翼のようなプロペラ翼等が挙げられる。これら攪拌翼の内では、パドル翼が好ましい。攪拌翼は、単段翼であっても多段翼であってもよい。重合容器に邪魔板(バッフル)を設けてもよい。

得られる改質樹脂粒子の粒子径は、 $0.2 \sim 2$ mm程度が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 1.8$ mmである。

20

【0029】

ポリスチレン系樹脂は、改質樹脂粒子中に、ポリオレフィン系樹脂(好ましくはポリプロピレン系樹脂)100質量部に対して、100質量部以上400質量部未満含まれるのが好ましく、120質量部以上300質量部未満含まれるのがより好ましく、150質量部以上250質量部未満含まれるのがさらに好ましい。また、ポリオレフィン系樹脂粒子(好ましくはポリプロピレン系樹脂粒子)100質量部に対するポリスチレン系樹脂の原料のスチレン系モノマーの配合量も、ポリスチレン系樹脂と同じ、100質量部以上400質量部未満である。

ポリスチレン系樹脂の含有量が400質量部より多いと、予備発泡粒子を二次発泡させて得られる発泡成形体の耐薬品性および耐熱性が低下することがあり好ましくない。一方100質量部より少ないと、予備発泡粒子を二次発泡させて得られる発泡成形体の剛性が低下することがあり好ましくない。

30

【0030】

得られる改質樹脂粒子中には、難燃剤、難燃助剤等の添加剤が配合されていてもよい。

難燃剤としては、トリ(2,3-ジボロモプロピル)イソシアネート等が挙げられる。

難燃助剤としては、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等が挙げられる。

【0031】

(発泡剤含浸)

発泡剤の含浸は、加圧下又は常圧下、それ自体公知の方法により行うことができる。改質ポリスチレン系樹脂粒子中に発泡剤を含浸させる方法は、発泡剤の種類に応じて適宜変更可能である。例えば、改質ポリスチレン系樹脂粒子が分散している水性媒体中に発泡剤を圧入して、該樹脂中に発泡剤を含浸させる方法、改質ポリスチレン系樹脂粒子を回転混合機に供給し、この回転混合機内に発泡剤を圧入して該樹脂粒子に発泡剤を含浸させる方法などが挙げられる。なお、改質ポリスチレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させる温度は、通常、 $50 \sim 140$ とすることが好ましい。

40

【0032】

発泡剤としては、沸点が重合体の軟化温度以下であり易揮発性を有するもの、例えば、プロパン、 n -ブタン、 i -ブタン、 n -ペンタン、 i -ペンタン、シクロペンタン、炭酸ガス、窒素が挙げられ、これらの発泡剤は、単独もしくは2種以上を併用して用いるこ

50

とができる。易揮発性発泡剤の使用量は、改質ポリスチレン系樹脂粒子 100 質量部に対して 5 ~ 25 質量部の範囲とすることが好ましい。

【0033】

さらに、発泡助剤を発泡剤と共に用いてもよい。このような発泡助剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、D-リモネンなどの溶剤、ジイソブチルアジペート、ジアセチル化モノラウレート、やし油などの可塑剤（高沸点溶剤）が挙げられる。なお、発泡助剤の添加量としては、改質ポリスチレン系樹脂粒子 100 質量部に対して 0.1 ~ 2.5 質量部が好ましい。

【0034】

また、発泡性改質ポリスチレン系樹脂粒子には、結合防止剤、融着促進剤、帯電防止剤、展着剤などの表面処理剤を添加してもよい。

結合防止剤は、発泡性改質ポリスチレン系樹脂粒子を予備発泡させる際の予備発泡粒子同士の合着を防止する役割を果たす。ここで、合着とは、予備発泡粒子の複数個が合一して一体化することをいう。具体例としては、タルク、炭酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、水酸化アルミニウム、エチレンビスステアリン酸アミド、第三リン酸カルシウム、ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0035】

融着促進剤は、予備発泡粒子を二次発泡成形する際の予備発泡粒子同士の融着を促進させる役割を果たす。具体例としては、ステアリン酸、ステアリン酸トリグリセリド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸ソルビタンエステルなどが挙げられる。

帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ステアリン酸モノグリセリド等が挙げられる。展着剤としては、ポリブテン、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどが挙げられる。なお、前記表面処理剤の総添加量は、改質ポリスチレン系樹脂粒子 100 質量部に対して 0.01 ~ 2.0 質量部が好ましい。

【0036】

（発泡樹脂粒子製造）

発泡剤が含浸された樹脂粒子（発泡性樹脂粒子）を、必要に応じて、水蒸気等の加熱媒体を用いて加熱して所定の嵩密度に予備発泡させることで、発泡樹脂粒子を得ることができる。

前記以外の発泡樹脂粒子の製造方法として、発泡樹脂粒子は、押出發泡法でも得ることができる。ここで、押出發泡法とは、樹脂を押出機に供給し、押出機内で樹脂を溶融し、溶融した樹脂に発泡剤を含ませ、発泡剤含有の溶融樹脂を押出機から低圧領域へ押し出して、押し出すと同時に樹脂を発泡させて発泡樹脂粒子とする方法である。また、押出機に供給する樹脂は 2 種類以上でもよい。

【0037】

発泡樹脂粒子は、嵩倍数 5 ~ 60 倍（嵩密度 0.016 ~ 0.2 g/cm³）を有していることが好ましい。嵩倍数が 60 倍より大きいと、発泡粒子の独立気泡率が低下して、発泡樹脂粒子を発泡させて得られる発泡成形体の強度が低下することがある。一方、5 倍より小さいと、発泡樹脂粒子を発泡させて得られる発泡成形体の重量が増加することがある。

【0038】

発泡樹脂粒子の形態は、その後の型内発泡成形に影響を与えないものであれば、特に限定されない。例えば、真球状、楕円球状（卵状）、円柱状、角柱状などが挙げられる。この内、成形型のキャビティ内への充填が容易である真球状、楕円球状が好ましい。

【0039】

この発泡樹脂粒子は、添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、タルク、珪酸カルシウム、エチレンビスステアリン酸アミド、メタクリル酸エステル系共重合体などの発泡核剤、合成あるいは天然に産出される二酸化ケイ素などの充填剤、ヘキサプロモシクロドデカン、トリアリルイソシアヌレート 6 臭素化合物などの難燃剤、ジイソブチルアジペー

10

20

30

40

50

ト、流動パラフィン、グリセリンジアセトモノラウレート、やし油などの可塑剤、カーボンブラック、グラファイトなどの着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが挙げられる。

【0040】

<発泡成形体>

更に、発泡樹脂粒子は通常24時間程度保管し熟成させる。その後、金型内に発泡樹脂粒子を充填し、再度加熱して発泡樹脂粒子を型内発泡させて粒子同士を熱融着させ、冷却を行うことで発泡成形体を得ることができる。加熱用の媒体は、ゲージ圧力0.05~0.45MPaの水蒸気が好適に使用され、水蒸気を導入する時間は10~180秒が好ましい。

【0041】

発泡成形体は、嵩倍数5~60倍(嵩密度0.016~0.2g/cm³)を有していることが好ましい。嵩倍数が60倍より大きいと、発泡成形体の強度が低下することがある。一方、5倍より小さいと、発泡成形体の重量が増加することがある。

【0042】

本発明において、発泡成形体の表層および内部とは、発泡成形体の厚みが少なくとも20mm以上あり、表皮を含む30mm×30mm以上の水平な面を有する任意の部分から、厚みの1/3の長さを一変とする立方体を厚み方向に3等分に分割したときに、その3等分した立方体のうちの、発泡成形体の表皮を含む上下の分割片を表層、表皮を含まない前記表層に挟まれた分割片を内部という。

【0043】

得られる発泡成形体の表層の嵩発泡倍率Aと内部の嵩発泡倍率Bの比率は、 $1.1 \leq B/A \leq 1.8$ であり、好ましくは $1.15 \leq B/A \leq 1.7$ である。

【0044】

さらに、得られる発泡成形体は、見かけの嵩発泡倍率(全体における嵩発泡倍率)が15~60倍の範囲にあり、その表面硬度(CS硬度)Yと嵩発泡倍率Xとの関係が下記式(1)：

$$-0.95X + 90 \leq Y \leq 100 \quad \dots (1)$$

を満たすものが好ましく、下記式(2)：

$$-0.90X + 90 \leq Y \leq 95 \quad \dots (2)$$

を満たすものがさらに好ましい。

【0045】

得られた発泡成形体は、家電製品等の緩衝材(クッション材)、電子部品、各種工業資材、食品等の搬送容器、自動車関連部品(例えば、車輛用バンパーの芯材、ドア内装緩衝材等の衝撃エネルギー吸収材等)等に用いることができる。特に、自動車内装材(例えば、下肢部衝撃吸収材やフロア嵩上げ材、ツールボックス等)に好適に用いることができる。

【実施例】

【0046】

以下、実施例を挙げて更に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。実施例に記載した各種測定法及び製造条件を以下で説明する。

<予備発泡条件>

スチームで予熱したPSX40予備発泡機(笠原工業社製)に発泡剤を含浸させた樹脂粒子(発泡性樹脂粒子)を0.5~1.5kg投入し、攪拌しながらゲージ圧力0.05~0.09MPaの設定でスチームを導入し、20~180秒間で所定の嵩密度(嵩倍数)まで発泡させて発泡樹脂粒子を得る。

【0047】

<発泡樹脂粒子の嵩密度及び嵩倍数>

約5gの発泡樹脂粒子の重量(a)を小数以下2位まで秤量する。次に、最小メモリ単位が5cm³である500cm³メスシリンダーに秤量した発泡樹脂粒子を入れ、これにメスシリンダーの口径よりやや小さい円形の樹脂板であって、その中心に巾約1.5cm、

10

20

30

40

50

長さ約30cmの棒状の樹脂板が直立して固定された押圧具をあてて、発泡樹脂粒子の体積(b)を読み取り、式(a)/(b)により発泡樹脂粒子の嵩密度(g/cm^3)を求める。なお、嵩倍数は嵩密度の逆数、すなわち式(b)/(a)とする。

【0048】

<発泡成形体の嵩密度及び嵩倍数>

発泡成形体の嵩密度は、発泡成形後に得られる発泡成形体の見かけの体積(cm^3)(c)と、その重量(g)(d)を測定し、式(d)/(c)により発泡樹脂粒子の嵩密度(g/cm^3)を求める。発泡成形体の見かけの体積は成形後の収縮を考慮しなければ、例えば発泡成形体が多量に得られた時点での金型キャピティ内の体積に等しく、金型図面寸法から算出できる。なお、嵩倍数は嵩密度の逆数、すなわち式(c)/(d)とする。

10

【0049】

<発泡成形体の表面硬度>

測定装置として、高分子計器(株)製アスカーゴム硬度計CS型(押針形状:高さ2.54mm、10mm円筒形)を用い、発泡成形体の表面硬度を測定する。

発泡成形体の厚みが少なくとも20mm以上あり、表皮を含む30mm×30mm以上の水平な面から任意に選択した部分にCS硬度計を設置し、垂直に荷重がかかるように荷重5kgのおもりを用いて試験体表面に対し、5秒間CS硬度計を押し付けることにより発泡成形体の表面硬度を測定した。同様に計20点分の測定を行い、平均値を発泡成形体の表面硬度とする。

ただし、発泡成形体の厚みが20mm未満の場合や、表皮を含む水平な面が30mm×30mm未満の場合はこれらの数値を測定に支障なき程度まで減らすことができる。

20

また、発泡成形体の形状により計20点分の測定が困難な場合は、測定可能な数まで測定数を減らすことができる。

【0050】

<発泡成形体の表層、内部の嵩発泡倍率>

発泡成形体の厚みが少なくとも20mm以上あり、表皮を含む30mm×30mm以上の水平な面を有する任意の部分から、厚みの1/3の長さを1辺とする立方体を厚み方向に3等分して切削する。3等分した立方体のうち、発泡成形体の表皮を含む、厚み方向から見て上または下の試験片を試験片A、中央の試験片を試験片Bとする。例えば、発泡成形体から任意に選択した部分の厚みが30mmの場合、試験片Aは発泡成形体の表皮を含む1辺10mmの立方体となり、試験片Bは発泡成形体の表皮を含まない1辺10mmの立方体となる。

30

この試験片Aの嵩発泡倍率の測定を行い、同様に測定した計10点分の平均値を発泡成形体の表層の嵩発泡倍率(Sf)とした。また、試験片Bの嵩発泡倍率の測定を行い、同様に測定した計10点分の平均値を発泡成形体の内部の嵩発泡倍率(I f)とする。

ただし、発泡成形体の厚みが20mm未満の場合や、表皮を含む水平な面が30mm×30mm未満の場合はこれらの数値を測定に支障なき程度まで減らすことができる。

また、発泡成形体の形状により計10点分の測定が困難な場合は、測定可能な数まで測定数を減らすことができる。

測定した発泡成形体の表層および内部の嵩発泡倍率から内部/表層(I f / S f)の比を算出する。

40

【0051】

<発泡成形体の加熱後寸法変化率>

JIS K 6767:1999K「発泡プラスチック-ポリエチレン-試験方法」記載のB法により測定した。尚、試験片は、150mm×150mm×30mm(厚さ)としてその中央部に縦及び横方向にそれぞれ互いに平行に3本の直線を50mm間隔になるよう記入し、80の熱風循環式乾燥機の中に168時間置いた後に取り出し、標準状態の場所に1時間放置後、縦及び横線の寸法を下記式によって測定する。

$$S = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

式中、Sは加熱後寸法変化率(%), L1は加熱後の平均寸法(mm)、L0は初めの平

50

均寸法 (mm) をそれぞれ表す。

【0052】

[実施例1]

ポリプロピレン系樹脂 (プライムポリマー社製、商品名「F-744NP」、融点: 140) 2000g を押出機に供給して溶融混練してストランドカットにより造粒ペレット化することにより、球状 (卵状) のポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

このときのポリプロピレン系樹脂粒子を100粒あたり60mg、平均粒子径約1mmに調整した。

次に、攪拌機付5Lオートクレーブに、前記ポリプロピレン系樹脂粒子800gを入れ、水性媒体として純水2kg、ピロリン酸マグネシウム20g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5gを加え、攪拌して水性媒体中に懸濁させ、10分間保持し、その後60に昇温して水系懸濁液とした。

次に、この懸濁液中にジクミルパーオキサイド0.7gを溶解させたスチレンモノマー340gを30分で滴下した。滴下後30分保持し、ポリプロピレン系樹脂粒子にスチレンモノマーを吸収させた。

次に、反応系の温度をポリプロピレン系樹脂粒子の融点と同じ140に昇温して2時間保持し、スチレンモノマーをポリプロピレン系樹脂粒子中で重合 (第1の重合) させた。

次に、第1の重合の反応液をポリプロピレン系樹脂粒子の融点より20低い120にして、この懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.5gを加えた後、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド3.6gを溶解したスチレンモノマー体860gを4時間かけて滴下し、ポリプロピレン系樹脂粒子に吸収させながら重合 (第2の重合) を行った。

この滴下終了後、120で1時間保持した後に140に昇温し、3時間保持して重合を完結し、改質樹脂粒子を得た。

【0053】

その後、反応系の温度を60にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリ(2,3-ジプロモプロピル)イソシアネート (日本化成社製) 20gと、難燃助剤として2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン (化薬アクゾ社製) 10gとを投入し、投入後、反応系の温度を130に昇温し、2時間攪拌を続け、次に、常温まで冷却し、改質樹脂粒子を5Lオートクレーブから取り出した。取り出し後の改質樹脂粒子2kgと水2Lを再び攪拌機付5Lオートクレーブに投入し、発泡剤としてブタン300gを攪拌機付5Lオートクレーブに注入した。注入後、70に昇温し、4時間攪拌を続けた。

その後、常温まで冷却して5Lオートクレーブから取り出し、脱水乾燥した後に発泡剤が含浸された樹脂粒子 (発泡性樹脂粒子) を得た。

【0054】

次に、得られた発泡性樹脂粒子を高発泡倍数20倍に予備発泡させ、発泡樹脂粒子を得た。

さらに、得られた発泡樹脂粒子を1日間室温に放置した後、400mm x 300mm x 30mmの大きさのキャビティを有する成形型の該キャビティ内に充填し、成形型に0.25MPaの水蒸気を50秒間導入して加熱し、その後、発泡成形体の最高面圧が0.001MPaに低下するまで冷却して、発泡成形体を得た。

この成形条件により外観、融着とも良好な発泡成形体を得た。

そして、得られた発泡成形体を用いて、発泡成形体全体、表層および内部における見かけの高発泡倍率、CS硬度、加熱後寸法変化率の測定を行った。

各種測定結果を表1に示す。

【0055】

[実施例2]

実施例1と同様にして形成した発泡性樹脂粒子を、高発泡倍数40倍に予備発泡したこと以外は実施例1と同様にして、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして形成した発泡性樹脂粒子を、嵩発泡倍数 5 0 倍に予備発泡したことと、成形型に 0 . 2 0 M P a の水蒸気を 5 0 秒間導入して成形を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

[実施例 4]

ポリプロピレン系樹脂（プライムポリマー社製、商品名「F - 7 4 4 N P」、融点：1 4 0 ） 2 0 0 0 g を押出機に供給して溶融混練してストランドカットにより造粒ペレット化することにより、球状（卵状）のポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

このときのポリプロピレン系樹脂粒子を 1 0 0 粒あたり 6 0 m g、平均粒子径約 1 m m に調整した。

前記ポリプロピレン系樹脂粒子 6 0 0 g を攪拌機付 5 L オートクレープに入れ、水性媒体として純水 2 k g、ピロリン酸マグネシウム 2 0 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0 . 5 g を加え、攪拌して水性媒体中に懸濁させ、1 0 分間保持し、その後 6 0 に昇温して水系懸濁液とした。

この懸濁液中に、ジクミルパーオキサイド 0 . 5 g を溶解させたスチレンモノマー 2 5 0 g を 3 0 分で滴下した。滴下後 3 0 分保持し、ポリプロピレン系樹脂粒子にスチレンモノマーを吸収させた。

次に、反応系の温度をポリプロピレン系樹脂粒子の融点と同じ 1 4 0 に昇温して 2 時間保持し、スチレンモノマーをポリプロピレン系樹脂粒子中で重合（第 1 の重合）させた。

第 1 重合段階の反応液をポリプロピレン系樹脂粒子の融点より 2 0 低い 1 2 0 にして、この懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1 . 5 g を加えた後、ジクミルパーオキサイド 4 . 2 g を溶解したスチレンモノマー 1 1 5 0 g を 5 . 5 時間かけて滴下し、ポリプロピレン系樹脂粒子に吸収させながら重合を行った。

この滴下終了後、1 2 0 で 1 時間保持した後に 1 4 0 に昇温し、3 時間保持して重合を完結し（第 2 重合段階）、改質樹脂粒子を得た。

【 0 0 5 8 】

その後、反応系の温度を 6 0 にして、この懸濁液中に、トリ（2 , 3 - ジブロモプロピル）イソシアネート（日本化成社製） 2 0 g と、2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ジフェニルブタン（化薬アクゾ社製） 1 0 g を投入し、投入後、反応系の温度を 1 3 0 に昇温し、2 時間攪拌を続け、次に、常温まで冷却し、改質樹脂粒子を 5 L オートクレープから取り出した。取り出し後の改質樹脂粒子 2 k g と水 2 L を再び攪拌機付 5 L オートクレープに投入し、発泡剤としてブタン 3 0 0 g を攪拌機付 5 L オートクレープに注入した。注入後、7 0 に昇温し、4 時間攪拌を続けた。

その後、常温まで冷却して 5 L オートクレープから取り出し、脱水乾燥した後に発泡性樹脂粒子を得た。

この発泡性樹脂粒子を、嵩発泡倍数 4 0 倍に予備発泡したこと以外は、実施例 1 と同様にして、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

[実施例 5]

ポリプロピレン系樹脂（プライムポリマー社製、商品名「F - 7 4 4 N P」、融点：1 4 0 ） 2 0 0 0 g を押出機に供給して溶融混練してストランドカットにより造粒ペレット化することにより、球状（卵状）のポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

このときのポリプロピレン系樹脂粒子を 1 0 0 粒あたり 6 0 m g、平均粒子径約 1 m m に調整した。

10

20

30

40

50

前記ポリプロピレン系樹脂粒子1000gを攪拌機付5Lオートクレーブに入れ、水性媒体として純水2kg、ピロリン酸マグネシウム20g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5gを加え、攪拌して水性媒体中に懸濁させ、10分間保持し、その後60に昇温して水系懸濁液とした。

この懸濁液中に、ジクミルパーオキサイド0.8gを溶解させたスチレンモノマー420gを30分で滴下した。滴下後30分保持し、ポリプロピレン系樹脂粒子にスチレンモノマーを吸収させた。

次に、反応系の温度をポリプロピレン系樹脂粒子の融点と同じ140に昇温して2時間保持し、スチレンモノマーをポリプロピレン系樹脂粒子中で重合(第1の重合)させた。

第1重合段階の反応液をポリプロピレン系樹脂粒子の融点より20低い120にして、この懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1.5gを加えた後、ジクミルパーオキサイド3gを溶解したスチレンモノマー580gを2.75時間かけて滴下し、ポリプロピレン系樹脂粒子に吸収させながら重合を行った。

この滴下終了後、120で1時間保持した後に140に昇温し、3時間保持して重合を完結し(第2重合段階)、改質樹脂粒子を得た。

【0060】

その後、反応系の温度を60にして、この懸濁液中に、トリ(2,3-ジブロモプロピル)イソシアネート(日本化成社製)20gと、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(化薬アクゾ社製)10gを投入し、投入後、反応系の温度を130に昇温し、2時間攪拌を続け、次に、常温まで冷却し、改質樹脂粒子を5Lオートクレーブから取り出した。取り出し後の改質樹脂粒子2kgと水2Lを再び攪拌機付5Lオートクレーブに投入し、発泡剤としてブタン300gを攪拌機付5Lオートクレーブに注入した。注入後、70に昇温し、4時間攪拌を続けた。

その後、常温まで冷却して5Lオートクレーブから取り出し、脱水乾燥した後に発泡性樹脂粒子を得た。

この発泡性樹脂粒子を、嵩発泡倍数30倍に予備発泡したこと以外は、実施例1と同様に、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表1に示す。

【0061】

[実施例6]

実施例2と同様にして得られた嵩発泡倍数40倍の発泡樹脂粒子を1日間室温に放置した後、400mm×300mm×50mmの大きさのキャビティを有する成形型の該キャビティ内に充填し、成形型に0.25MPaの水蒸気を50秒間導入して加熱し、その後、発泡成形体の最高面圧が0.001MPaに低下するまで冷却して、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表1に示す。

【0062】

[実施例7]

実施例6と同様にして得られた嵩発泡倍数40倍の発泡樹脂粒子を1日間室温に放置した後、400mm×300mm×100mmの大きさのキャビティを有する成形型の該キャビティ内に充填し、成形型に0.25MPaの水蒸気を50秒間導入して加熱し、その後、発泡成形体の最高面圧が0.001MPaに低下するまで冷却して、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表1に示す。

【0063】

[比較例1]

実施例1と同様にして形成した発泡性樹脂粒子を、嵩発泡倍数50倍に予備発泡したことと、成形型に0.15MPaの水蒸気を50秒間導入して成形を行ったこと以外は実施例1と同様に、発泡成形体を作製した。

10

20

30

40

50

各種測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

[比較例 2]

実施例 1 と同様にして形成した発泡性樹脂粒子を、嵩発泡倍数 30 倍に予備発泡したごとと、成形型に 0.13 MPa の水蒸気を 50 秒間導入して成形を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして、発泡成形体を作製した。

各種測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

	樹脂比率	発泡成形体の厚み (mm)	発泡成形体の見かけの嵩発泡倍率				CS 硬度	加熱後寸法変化率 (%)
			全体 (倍)	表層 (倍)	内部 (倍)	内部/表層		
実施例 1	PP:PS=40:60	30	19.5	18.0	22.7	1.26	86	-0.32
実施例 2	PP:PS=40:60	30	43.9	35.9	54.8	1.53	55	-0.50
実施例 3	PP:PS=40:60	30	50.9	43.1	52.5	1.22	53	-0.98
実施例 4	PP:PS=30:70	30	37.2	33.8	42.2	1.25	65	-0.60
実施例 5	PP:PS=50:50	30	28.0	26.0	30.7	1.18	68	-0.30
実施例 6	PP:PS=40:60	50	40.5	32.5	45.4	1.40	57	-0.48
実施例 7	PP:PS=40:60	100	40.7	36.6	45.7	1.25	56	-0.50
比較例 1	PP:PS=40:60	30	50.0	53.6	48.9	0.91	44	-1.23
比較例 2	PP:PS=40:60	30	33.1	35.9	30.7	0.86	54	-1.30

10

20

30

【 0 0 6 6 】

表 1 に記した結果より、発泡成形体の内部と表層の見かけの嵩発泡倍率の比 (内部/表層) が大きくなった実施例 1 ~ 7 は、加熱後寸法変化率の小さい、良好な発泡成形体を得ることができ、得られた発泡成形体の表面の CS 硬度も良好な結果が得られた。

一方、発泡成形体の内部と表層の見かけの嵩発泡倍率の比 (内部/表層) が、小さくなった比較例 1 は、発泡成形体全体の見かけの嵩発泡倍率がほぼ同等の実施例 3 と比較して、発泡成形体の表面の CS 硬度が低くなった。

また、比較例 1 と同様、発泡成形体の内部と表層の見かけの嵩発泡倍率の比 (内部/表層) が小さくなった比較例 2 は、実施例 2 と比較して発泡成形体全体の見かけの嵩発泡倍率が 10 以上低いにも関わらず、同程度の CS 硬度しか発揮することができなかった。

【 0 0 6 7 】

以上のことから、表層と内部の嵩発泡倍率の比率が 1.1 内部/表層 1.8、好ましくは 1.15 内部/表層 1.7 である発泡成形体は、その表面の硬度が良好で加熱後寸法変化率が小さいので、優れていることが判る。

フロントページの続き

(72)発明者 山地 慶尚

滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 番地 積水化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA24 AA32 AA32K AD01 AD13 AG10 BA37 BA39 BA40 CA23
CA32 CA49 CC06 DA02 DA23