

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月26日 (26.05.2006)

PCT

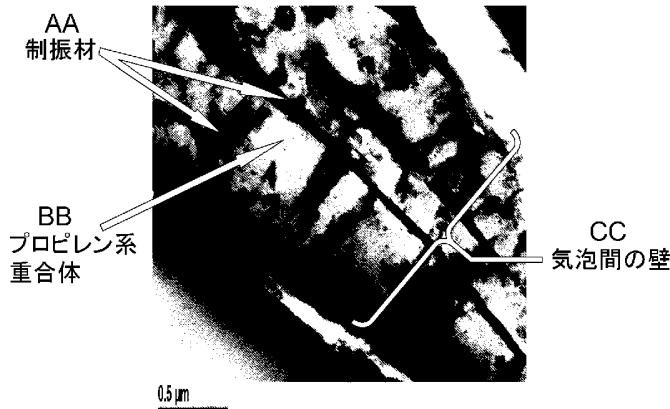
(10) 国際公開番号
WO 2006/054716 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/04 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021283
- (22) 国際出願日: 2005年11月18日 (18.11.2005)
- (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:
特願 2004-336681
2004年11月19日 (19.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 稔 (SUGAWARA, Minoru) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 大槻 安彦 (OTSUKI, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 山田 材 (YAMADA, Motoki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 津兼 良一 (TSUNORI, Ryoichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 木下 實三, 外 (KINOSHITA, Jitsuzo et al.); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目2番13号 荻窪TMビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: EXTRUDED PROPYLENE RESIN FOAM

(54) 発明の名称: プロピレン系樹脂押出発泡体



AA... VIBRATION DAMPER
 BB... PROPYLENE POLYMER
 CC... WALL BETWEEN CELLS

(57) Abstract: An extruded propylene resin foam which can have a reduced average cell diameter while retaining a heightened expansion ratio and which hence has excellent heat-insulating performance and satisfactory vibration-damping performance. The extruded propylene resin foam is obtained by extrusion-foaming a propylene resin. The propylene resin constituting the extruded foam comprises an olefin polymer whose loss tangent ($\tan \delta$) as determined at a temperature of 298 K and a frequency of 10 Hz is 0.04-100. The foam has an expansion ratio of 10 or higher and an average cell diameter smaller than 400 μm . Due to the constitution, the extruded propylene resin foam combines excellent heat-insulating performance with excellent vibration-damping performance.

(57) 要約: 発泡倍率を高くさせた状態で平均セル径を小さくすることができるため断熱性能に優れるとともに、制振性能も良好なプロピレン系樹脂押出発泡体を提供する。本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、プロピレン系樹脂を押

[続葉有]



WO 2006/054716 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

出発泡させてなり、かかる押出発泡体を構成するプロピレン系樹脂が度298K、周波数10Hzにおける損失正接(tanδ)が0.04~100であるオレフィン系重合体を含み、発泡倍率が10倍以上であり、平均セル径が400μm未満である。このような構成を採用することにより、優れた断熱性能と制振性能を兼ね備えたプロピレン系樹脂押出発泡体となる。

明 細 書

プロピレン系樹脂押出発泡体

技術分野

[0001] 本発明は、断熱性能と制振性能を兼ね備えたプロピレン系樹脂押出発泡体に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂を押出発泡成形した押出発泡体や、多数の小孔を有するダイからこれらの熱可塑性樹脂を押し出し、押し出された樹脂の細条を集束してその外面を融着させて発泡させる、いわゆるストランド押出により成形された押出発泡細条集束体は、軽量でありながら機械的特性に優れることから、建築・土木分野や自動車分野等の各分野における構造材料として幅広く利用されており、特に、断熱材料として適用されている。このような熱可塑性樹脂の押出発泡体としては、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂からなる押出発泡体が知られている。

[0003] しかし、ポリウレタン系樹脂やポリスチレン樹脂は、リサイクル特性には必ずしも優れない材料であるため、建築リサイクル法（建設工事に係る資材の再資源化等に関する法律）に十分に対応することができないといった問題があった。加えて、ポリスチレン系樹脂は、耐熱性や耐薬品性に劣ることから、これらに代わる熱可塑性樹脂による押出発泡体の提供が望まれていた。

[0004] 一方、ポリプロピレン系樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐薬品性、電気特性などに優れ、更には低コスト材料であることから、各成形分野に広く用いられており、ポリプロピレン系樹脂の押出発泡体も、その工業的有用性が高く期待できるものである。しかし、直鎖状の樹脂であるポリプロピレンは、熔融時にあつては急激な粘度の低下を起こして強度が低下してしまい、発泡した気泡を保持できずに破泡されやすいため、従来使用していた熱可塑性樹脂と同等の、独立気泡率が高く発泡倍率の高い押出発泡体を得ることは困難であった。加えて、得られる押出成形体の発泡セル（気泡）の平均セル径の大きさを均一かつ緻密にすることも難しく、成形性の向上が望まれていた。

- [0005] 更には、建築・土木分野や自動車分野等にあつては、断熱性能のほか、制振性能も要求され、例えば、自動車のドアパネル、フェンダーパネル、天井パネルあるいはトランクリッドなどの振動基板面に対して押出發泡体を適用できれば、軽量化を図ることもできて好都合である。
- [0006] ここで、押出發泡体を断熱材料として使用する場合における断熱性能は、ある程度の発泡倍率(例えば10倍以上)にあつては、発泡倍率とセル径に依存する。すなわち、発泡倍率は、押出發泡体における材料壁が薄くなれば伝熱量が小さくなることより、発泡倍率が高い方が断熱性能は良好となる。同様に、同じ発泡倍率でセル径が小さくなると、輻射熱を遮断する気泡壁数が多くなって伝熱しにくくなり、断熱性が向上するため、セル径は小さい方が好ましい。このように発泡倍率を高くさせた状態で、平均セル径を小さくさせて断熱性能が向上すると成形体の厚さを薄くでき、コスト削減となるという派生効果もあるため、プロピレン系樹脂押出發泡体においても、前記した成形性の困難さが存在する一方で、ポリプロピレン系樹脂押出發泡体について、発泡倍率を向上させ、かつ、セル径を小さくする検討が実施されていた(例えば、特許文献1及び特許文献2)。
- [0007] 特許文献1:特開平9-25354号公報
特許文献2:特開2001-1384号公報
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0008] しかしながら、前記した特許文献に開示されるような従来のプロピレン系樹脂押出發泡体は、発泡倍率の向上はある程度達成できるものの、平均セル径を400 μ mより小さくすることが困難であるため、断熱性能を更に向上させることへの妨げとなっていた。そして、断熱性能を向上させようとしたこれらのプロピレン系樹脂押出發泡体については、制振性能は十分なものではなかったため、断熱性能と制振性能を併せ持ったプロピレン系樹脂押出發泡体の提供が望まれていた。
- [0009] 従つて、本発明の目的は、発泡倍率を高くさせた状態で平均セル径を小さくすることができるため断熱性能に優れるとともに、制振性能も良好なプロピレン系樹脂押出發泡体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記した目的を達するために、本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、プロピレン系樹脂を押出発泡させてなるプロピレン系樹脂押出発泡体であって、押出発泡体を構成するプロピレン系樹脂が、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100であるオレフィン系重合体を含み、発泡倍率が10倍以上であり、平均セル径が400 μ m未満であることを特徴とする。

[0011] この本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、発泡倍率が10倍以上であり、平均セル径(気泡径)が400 μ m未満であるため、押出発泡体中における気泡壁を多数形成することができ、外部からの輻射熱を効率よく遮断することが可能となる。この結果、断熱性能に優れた押出発泡体を提供することができる。

[0012] 更に、本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、構成材料であるプロピレン系樹脂に対して、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100以下であるオレフィン系重合体(以下、「特定のオレフィン系重合体」とする場合もある)を添加するようにしている。

この特定のオレフィン系重合体は構成材料であるプロピレン系樹脂とは結合しないため、結晶性高分子であるポリプロピレンの結晶から排除されて、その結果、押出発泡体の気泡セルの表面に粘性物質である当該特定のオレフィン系重合体を一様に存在させることとなる。

[0013] すなわち、剛直部分であるプロピレン系樹脂は、エネルギーを伝搬する性質を有する一方、室温付近で粘性を有する物質(特定のオレフィン系重合体)は、振動エネルギーを内部の分子運動の熱エネルギーとして使用するため、振動エネルギーを吸収する性質を有する。また、振動を吸収するためには、振動面に一様に粘着性物質を分散させることが望ましく、振動面であるポリプロピレン系樹脂と分子構造に近い前記の特定のオレフィン系重合体は、ポリプロピレン系樹脂とある程度の相溶性を有するため、セルの壁面の表面に一様に分散して、効率よく振動を吸収することになり、制振性能に優れた押出発泡体を提供することができる。

このように、本発明は、断熱性能と制振性能を兼ね備えたプロピレン系樹脂押出発泡体を好適に提供できるものである。

[0014] また、構成材料であるプロピレン系樹脂は、リサイクル性能にも優れ、また、耐薬品性や耐熱性等も良好であることから、本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体も、これらの諸性能(リサイクル性能、耐薬品性、耐熱性等)を享受することになる。更には、低コスト材料であるプロピレン系樹脂を使用することにより、前記した効果を有する押出發泡体を低コストで提供することが可能となる。

[0015] 本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、前記特定のオレフィン系重合体(a)と前記プロピレン系樹脂(b)の重量比(a/b)が1/100~80/100であることが好ましい。

この本発明によれば、構成材料に対して、重量比(a/b)が1/100~80/100となるように特定のオレフィン系重合体を含むことにより、ポリプロピレン系樹脂からなる発泡成形体において発泡セルの壁面にオレフィン系重合体が適度に分散されて、制振性能を向上させることができる。

[0016] また、本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、前記オレフィン系重合体として、下記の第1態様または第2態様の1-ブテン系共重合体を使用することが好ましく、このような1-ブテン系重合体を使用することにより、押出發泡体に制振性能を確実に付与することができる。

[0017] 第1態様:下記の(1)~(3)の要件を具備する1-ブテン系重合体。

(1) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~0.5dL/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rmmr)}が30以下

[0018] 第2態様:下記の(1)、(2)及び(3')を具備する1-ブテン系重合体。

(1') 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25~0.5dL/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶

性樹脂

(3')¹³C-核磁気共鳴(NMR)スペクトルから求めたメソペンタッド分率(mmmm)が73%以下

[0019] 本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、独立気泡率が40%以上であることが好ましい。

この本発明によれば、プロピレン系樹脂押出発泡体の独立発泡率が40%以上であるので、独立した多数の気泡が熱を伝えにくくするため、断熱性能が更に向上するとともに、衝撃強度等の機械的強度や耐湿性が優れた押出発泡体となる。

[0020] 本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体において、前記平均セル径が200 μm以下であることが好ましい。

この本発明によれば、プロピレン系樹脂押出発泡体の平均セル径が200 μm以下と更に小さいので、押出発泡体中における気泡壁を更に多く形成することができるため、断熱性能により一層優れた押出発泡体となる。

[0021] 本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、押出発泡された細条が多数集束された押出発泡細条集束体であることが好ましい。

この本発明によれば、プロピレン系樹脂押出発泡体が、細条の押出発泡体が多数集束された押出発泡細条集束体からなるようにしているので、押出発泡体の発泡倍率を高くすることができ、発泡倍率が高く、十分な厚みを有する発泡成形体を、種々の形状で容易に成形することができることとなる。

[0022] 本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体は、発泡体を構成するプロピレン系樹脂が下記(A)及び(B)からなるプロピレン系多段重合体であることが好ましい。

(A) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[η]が10dL/g超のプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8のα-オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に5~20質量%含有する

(B) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[η]が0.5~3.0dL/gのプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8のα-オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に80~95質量%含有する

[0023] このプロピレン系多段重合体は、成分(A)、すなわち、超高分子量プロピレン系重

合体の付与により、高溶融張力化を達成し、また、分子量分布の調整により粘弾性特性が調整され、優れた粘弾性特性を備えた直鎖状のプロピレン系重合体である。

従って、かかる粘弾性特性に優れたプロピレン系多段重合体を構成材料とすることにより、発泡倍率が10倍以上、平均セル径が400 μmより小さい(好ましくは200 μm以下)プロピレン系樹脂押出發泡体を確実に得ることができる。また、かかるプロピレン系多段重合体によれば、押出發泡体中の独立気泡の割合を高めることもでき、例えば、独立気泡率を40%以上とすることも確実に実施することができる。

[0024] 本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、前記プロピレン系多段重合体の230℃におけるメルトフローレート(MFR)と、230℃における溶融張力(MT)との関係が、下記式(I)を具備することが好ましい。

[0025] [数1]

$$\log (MT) > -1.33 \log (MFR) + 1.2 \dots\dots (I)$$

[0026] この本発明によれば、230℃におけるメルトフローレート(MFR)と、230℃における溶融張力(MT)との関係が、前記式(I)を具備するので、高倍率の発泡成形の実施が容易となり、発泡倍率を10倍以上とした押出發泡体を容易かつ確実に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の実施例2において、気泡の周りに選択的に成分(b)が層状に構成されたモルフォロジーを示す模式図である。

[図2]前記実施例2において、成分(a)の中に成分(b)が分散するモルフォロジーを示す模式図である。

[図3]前記実施例2の発泡体の断面について、気泡間の壁部を透過型電子顕微鏡(TEM)により13000倍に拡大して撮影した画像である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体(以下、押出發泡体)は、構成材料であるプロピレン系樹脂が温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~1.00であるオレフィン系重合体(特定のオレフィン系重合体)を含み、この特定のオレフ

イン系樹脂を含んだプロピレン系樹脂を押出發泡させてなるものであり、發泡倍率が10倍以上、平均セル径が400 μ m未満とされている。このような構成により、優れた断熱性能と制振性能を併せ持った押出發泡体を提供することができる。

[0029] また、押出發泡体の独立發泡率を40%以上、好ましくは60%以上とすれば、独立した多数の気泡が熱を伝えにくくするため、断熱性能が更に向上するとともに、衝撃強度等の機械的強度や耐湿性が優れるものとなる。

[0030] このような構成を有する本発明の押出發泡体を形成するプロピレン系樹脂としては、熔融時の熔融張力を高くしたプロピレン系樹脂、例えば、特開平10-279632号、特開2000-309670、特開2000-336198、特開2002-12717、特表2002-542360、特表2002-509575等に記載のプロピレン系樹脂を使用することができる。

[0031] また、本発明の押出發泡体を得るには、前記したように、プロピレン系樹脂として、熔融時の熔融張力を高くすることが望ましく、粘弾性特性に優れた樹脂材料を使用することが好ましい。

このような粘弾性特性に優れたプロピレン系樹脂としては、例えば、發泡体を構成するプロピレン系樹脂として、下記成分(A)及び成分(B)からなるプロピレン系多段重合体であることが好ましい。

(A) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10dL/g超のプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に5~20質量%含有する

(B) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.0dL/gのプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に80~95質量%含有する

[0032] このプロピレン系多段重合体は、成分(A)、すなわち、超高分子量プロピレン系重合体の付与により、高熔融張力化を達成し、また、分子量分布の調整により粘弾性特性が調整された直鎖状のプロピレン系重合体である。このような粘弾性特性に優れたプロピレン系多段重合体を構成材料として使用することにより、前記した本発明の要件(發泡倍率が10倍以上、平均セル径が400 μ mより小さい(好ましくは200 μ

m以下)、独立気泡率を60%以上)を具備したプロピレン系樹脂押出発泡体を確実に得ることができるので好ましい。

[0033] ここで、成分(A)の極限粘度が10dL/g以下では、溶融張力が不十分となり、所望の発泡性能を得ることができない場合がある。

また、成分(A)の質量分率が5質量%より小さいと、溶融張力が不十分となり、所望の発泡性能を得ることができない場合があり、一方、質量分率が20質量%を超えると、いわゆるメルトフラクチャーが激しくなる場合があり、押出発泡体の肌荒れ等の原因となり、製品品質が低下する。

[0034] 成分(A)の極限粘度は、前記したように10dL/g超であることが好ましいが、12~20dL/gの範囲内であることがより好ましく、13~18dL/gの範囲内であることが特に好ましい。

また、成分(A)の質量分率は、8~18質量%の範囲内であることが好ましく、10~16質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0035] 成分(B)の極限粘度が0.5dL/gより小さいと、溶融張力が不十分となり、所望の発泡性能を得ることができない場合があり、一方、3.0dL/gを超えると、粘度が高すぎ、好適な押出成形を実施することができない場合がある。

また、成分(B)の質量分率が80質量%より小さいと、好適な押出成形の実施が困難となる場合があり、質量分率が95質量%を超えると、溶融張力が低くなり、これも好適な押出成形の実施が困難となる場合がある。

[0036] 成分(B)の極限粘度は、前記したように0.5~3.0dL/gの範囲内であることが好ましいが、0.8~2.0dL/gの範囲内であることが好ましく、1.0~1.5dL/gの範囲内であることが特に好ましい。

また、成分(B)の質量分率は、82~92質量%の範囲内であることが好ましく、84~90質量%の範囲内であることが特に好ましい。

[0037] このプロピレン系多段重合体において、共重合体成分を構成する炭素数2~8の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン以外の α -オレフィンであるエチレン、1-ブテン等が挙げられる。このうち、エチレンを使用することが好ましい。

また、プロピレン系多段重合体は、230°Cにおけるメルトフローレート(MFR)が10

0g/10分以下であることが好ましく、20g/10分以下であることが特に好ましい。MFRが100g/10分を超えると、多段重合体の溶融張力及び粘度が低くなり、成形が困難となる場合がある。

[0038] プロピレン系多段重合体は、230℃におけるメルトフローレート(MFR)と、230℃における溶融張力(MT)との関係が、下記式(I)を具備することが好ましい。

[0039] [数2]

$$\log(MT) > -1.33 \log(MFR) + 1.2 \dots\dots (I)$$

[0040] ここで、230℃におけるメルトフローレート(MFR)と、230℃における溶融張力(MT)との関係が、前記式(I)を具備しない場合にあつては、高倍率の発泡成形の実施が困難となり、発泡倍率が10倍以上とした押出發泡体を得ることができない場合がある。前記した定数(1.2)は、1.3以上とすることが好ましく、1.4以上とすることが特に好ましい。

なお、プロピレン系多段重合体が前記した式(I)の関係を具備するようにするには、成分(A)を5質量%含有させるようにすればよい。

[0041] プロピレン系多段重合体は、溶融状態の動的粘弾性(角周波数 ω と貯蔵弾性率 G' との関係)として、高周波数側での貯蔵弾性率の傾きが一定量以上の大きさであることが好ましく、具体的には、角周波数が10rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(10)$ と、角周波数が1rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(1)$ との比である $G'(10)/G'(1)$ が2.0以上であることが好ましく、2.5以上であることが特に好ましい。かかる比 $G'(10)/G'(1)$ が2.0より小さいと、押出發泡体に延伸等の外的変化を加えた際の安定性が低下する場合がある。

[0042] 同様に、プロピレン系多段重合体は、溶融状態の動的粘弾性として、低周波数側での貯蔵弾性率の傾きが、一定量以下の大きさであることが好ましく、具体的には、角周波数が0.1rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(0.1)$ と、角周波数が0.01rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(0.01)$ との比である $G'(0.1)/G'(0.01)$ が6.0以下であることが好ましく、4.0以下であることが特に好ましい。かかる比 $G'(0.1)/G'(0.01)$ が6.0を越えると、押出發泡体の発泡倍率を高くすることが困難となる場合が

ある。

[0043] このようなプロピレン系多段重合体は、下記成分(a)及び(b)、または下記成分(a)、(b)及び(c)からなるオレフィン重合用触媒を用い、2段階以上の重合工程で、プロピレンを重合またはプロピレンと炭素数2~8の α -オレフィンとを共重合させて製造することができる。

(a) 四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元して得られる三塩化チタンを、エーテル化合物及び電子受容体で処理して得られる固体触媒成分

(b) 有機アルミニウム化合物

(c) 環状エステル化合物

[0044] ここで、(a) 四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元して得られる三塩化チタンを、エーテル化合物及び電子受容体で処理して得られる固体触媒成分(以下、単に「(a) 固体触媒成分」とする場合もある)において、四塩化チタンを還元する有機アルミニウム化合物としては、例えば、(イ)アルキルアルミニウムジハライド、具体的には、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、及びn-プロピルアルミニウムジクロライド、(ロ)アルキルアルミニウムセスキハライド、具体的には、エチルアルミニウムセスキクロライド、(ハ)ジアルキルアルミニウムハライド、具体的には、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、及びジエチルアルミニウムブロマイド、(ニ)トリアルキルアルミニウム、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリイソブチルアルミニウム、(ホ)ジアルキルアルミニウムハイドライド、具体的には、ジエチルアルミニウムハイドライド等を挙げることができる。ここで、「アルキル」とは、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルである。また、「ハライド」とは、クロライドまたはブロマイドであり、特に前者が通常である。

[0045] また、三塩化チタンを得るための、有機アルミニウム化合物による還元反応は、-60~60°C、好ましくは-30~30°Cの温度範囲で実施することが通常である。還元反応における温度が-60°Cより低いと、還元反応に長時間が必要となり、一方、還元反応における温度が60°Cを超えると、部分的に過還元が生じる場合があり好ましくない。還元反応は、ペンタン、ヘプタン、オクタン及びデカン等の不活性炭化水素溶媒

下において実施することが好ましい。

[0046] なお、四塩化チタンの有機アルミニウム化合物による還元反応によって得られた三塩化チタンに対して、更にエーテル処理及び電子受容体処理を施すことが好ましい。

前記三塩化チタンのエーテル処理で好ましく用いられるエーテル化合物としては、例えば、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、メチル-n-ブチルエーテル及びエチル-イソブチルエーテル等の各炭化水素残基が炭素数2~8の鎖状炭化水素であるエーテル化合物が挙げられ、これらの中でも特に、ジ-n-ブチルエーテルを用いることが好適である。

[0047] 三塩化チタンの処理で用いられる電子受容体としては、周期律表第III族~第IV族及び第VIII族の元素のハロゲン化合物を使用することが好ましく、具体的には、四塩化チタン、四塩化ケイ素、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、五塩化アンチモン、三塩化ガリウム、三塩化鉄、二塩化テルル、四塩化スズ、三塩化リン、五塩化リン、四塩化バナジウム及び四塩化ジルコニウム等を挙げることができる。

[0048] 固体触媒成分(a)を調製する際に、三塩化チタンのエーテル化合物及び電子受容体による処理は、両処理剤の混合物を用いて行ってもよく、また、一方の処理剤による処理後に、他方の処理剤による処理を行うようにしてもよい。なお、これらのうちでは、後者が好ましく、エーテル処理後に電子受容体で処理を行うことが更に好ましい。

[0049] エーテル化合物及び電子受容体による処理の前に、三塩化チタンを炭化水素で洗浄することが好ましい。前記した三塩化チタンによりエーテル処理は、三塩化チタンとエーテル化合物を接触させることによって行われ、また、エーテル化合物による三塩化チタンの処理は、希釈剤の存在下で両者を接触させることによって行うのが有利である。このような希釈剤には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ベンゼン及びトルエン等の不活性炭化水素化合物を使用することが好適である。なお、エーテル処理における処理温度は、0~100℃であることが好ましい。また、処理時間につ

いては特に制限されないが、通常20分～5時間の範囲で行われる。

- [0050] エーテル化合物の使用量は、三塩化チタン1モルあたり、一般に0.05～3.0モル、好ましくは0.5～1.5モルの範囲とすればよい。エーテル化合物の使用量が0.05モルより小さいと、生成される重合体の立体規則性を十分に向上させることができなくなるので好ましくない。一方、エーテル化合物の使用量が3.0モルを越えると、生成される重合体の立体規則性は向上するものの、収率が低下することとなるので好ましくない。なお、有機アルミニウム化合物やエーテル化合物で処理した三塩化チタンは、厳密に言えば、三塩化チタンを主成分とする組成物である。

なお、このような固体触媒成分(a)としては、Solvay型三塩化チタンを好適に用いることができる。

- [0051] 有機アルミニウム化合物(b)としては、前記した有機アルミニウム化合物と同様なものを使用すればよい。

環状エステル化合物(c)としては、例えば、 γ -ラクトン、 δ -ラクトン、 ϵ -ラクトン等が挙げられるが、 ϵ -ラクトンを使用することが好ましい。

また、プロピレン系多段重合体を製造するために用いられるオレフィン重合用触媒は、前記した成分(a)～(c)を混合することにより得ることができる。

- [0052] プロピレン系多段重合体を得るには、2段階の重合方法のうち、水素不存在下でプロピレンを重合またはプロピレンと炭素数2～8の α -オレフィンを共重合させることが好ましい。ここで、「水素不存在下」とは、実質的に水素不存在下という意味であり、水素が全く存在しない場合だけでなく、水素が極微量存在する場合(例えば、10molppm程度)も含まれる。要は、135℃テトラリン溶媒中で測定した、1段階目のプロピレン系重合体またはプロピレン系共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が10dL/g以下とならない程度に水素を含む場合でも、「水素不存在下」の意味には含まれる。

- [0053] このような水素不存在下でプロピレンの重合またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体を行うことにより、超高分子量プロピレン系重合体、すなわち、プロピレン系多段重合体の成分(A)を製造することができる。成分(A)は、水素不存在下で、原料モノマーを重合温度として、好ましくは20～80℃、より好ましくは40～70℃、重合圧力として、一般に、常圧～1.47MPa、好ましくは0.39～1.18MPaの条件下で

スラリー重合して製造することが好ましい。

[0054] また、この製造方法では、プロピレン系多段重合体の成分(B)を、2段階目以降に製造することが好ましい。成分(B)の製造条件としては、前記したオレフィン重合用触媒を使用すること以外は特に制限はないが、原料モノマーを、重合温度として、好ましくは20～80℃、より好ましくは60～70℃、重合圧力として、一般に、常圧～1.47 MPa、好ましくは0.19～1.18MPa、分子量調整剤としての水素が存在する条件下で重合して製造することが好ましい。

[0055] なお、前記した製造方法では、本重合を実施する前に、予備重合を行うようにしてもよい。予備重合を実施すると、パウダーモルフォロジーを良好に維持することができる。予備重合は、一般的に、重合温度として、好ましくは0～80℃、より好ましくは10～60℃、重合量として、固体触媒成分1gあたり、好ましくは0.001～100g、より好ましくは0.1～10gのプロピレンを重合またはプロピレンと炭素数2～8の α -オレフィンを共重合させることが好ましい。

[0056] また、押出発泡体の構成材料であるプロピレン系樹脂をプロピレン系樹脂組成物として、前記したプロピレン系多段重合体と、230℃におけるメルトフローレート(MFR)が30g/10分以下、かつ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比である M_w/M_n が5.0以下のプロピレン系重合体を含むようにしてもよい。前記したプロピレン系多段重合体と他の材料をブレンドして樹脂組成物とすることにより、押出発泡体の成形性改善と高機能化、低コスト化等を図ることができる。

この樹脂組成物を使用することにより、押出発泡体は、溶融張力が高く、優れた粘弾性特性を有することとなり、押出発泡体に高発泡倍率、良好な表面外観、シート成形時の延伸切れを防止するといった効果を付与することができる。

[0057] この樹脂組成物は、プロピレン系多段重合体に対する、プロピレン系重合体の重量比が6倍以上、より好ましくは10倍以上である。重量比が8倍より小さいと、押出発泡体の表面外観が不良となる場合がある。

プロピレン系重合体のメルトフローレート(MFR)は、30g/10分以下であることが好ましく、15g/10分以下であることがより好ましく、10g/10分以下であることが特に好ましい。MFRが30g/10分を超えると、押出発泡体の成形不良が生じる場合が

ある。

[0058] プロピレン系重合体の M_w/M_n は、5.0以下であることが好ましく、4.5以下であることが特に好ましい。 M_w/M_n が5.0を超えると、押出發泡体の表面外観が悪くなる場合がある。

なお、プロピレン系重合体は、チーグラール・ナッタ触媒や、メタロセン触媒等の公知の触媒を用いた重合方法により製造することができる。

[0059] この樹脂組成物は、熔融状態の動的粘弾性(角周波数 ω と貯蔵弾性率 G' との関係)として、高周波数側での貯蔵弾性率の傾きが一定量以上の大きさであることが好ましく、また、低周波数側での貯蔵弾性率の傾きが、一定量以下の大きさであることが好ましい。

具体的には、角周波数が10rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(10)$ と、角周波数が1rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(1)$ との比である $G'(10)/G'(1)$ が5.0以上であることが好ましく、5.5以上であることが特に好ましい。かかる比である $G'(10)/G'(1)$ が5.0より小さいと、押出發泡体に延伸等の外的変化を加えた際の安定性が低下する場合がある。

[0060] また、角周波数が0.1rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(0.1)$ と、角周波数が0.01rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(0.01)$ との比である $G'(0.1)/G'(0.01)$ が14.0以下であることが好ましく、12.0以下であることが特に好ましい。かかる比 $G'(0.1)/G'(0.01)$ が14.0を越えると、押出發泡体の発泡倍率を高くすることが困難となる場合がある。

[0061] ここで、押出發泡体が延伸される場合では、緩和時間が1~10sの範囲における成分が、押出發泡体の延伸特性の悪化をもたらすのが一般的である。この領域の緩和時間の寄与が大きいほど、角周波数 ω が1rad/s付近での貯蔵弾性率 $G'(1)$ の傾きが小さくなる。そこで、この傾きの指標として、角周波数 ω が10rad/sのときの貯蔵弾性率 $G'(10)$ との比である $G'(10)/G'(1)$ を設けると、数値シミュレーション及び実験解析の結果から、この値が小さいほど、押出發泡における延伸時の破気が大きくなることを見出された。従って、前記した樹脂組成物では、 $G'(10)/G'(1)$ を5.0以上とすることが好ましい。

- [0062] また、気泡成長の最終段階での破泡や、押出發泡成形におけるダイリップ近傍での高速伸長変形に伴う破泡に対しては、ある程度の歪み硬化性が要求されるため、適切な緩和時間領域での適量な高分子量成分が必要となり、そのためには、低周波数領域での貯蔵弾性率 G' がある程度大きくなければならない。そこで、その指標として、角周波数 ω が 0.1 rad/s の場合の貯蔵弾性率 $G'(0.1)$ と、角周波数が 0.01 rad/s の場合の貯蔵弾性率 $G'(0.01)$ との比である $G'(0.1)/G'(0.01)$ を設けると、数値シミュレーション及び実験解析の結果から、この値が大きくなると、破泡による発泡倍率の低下が顕著になることが見出された。よって、前記した樹脂組成物では、 $G'(0.1)/G'(0.01)$ を14.0以下とすることが好ましい。
- [0063] なお、この樹脂組成物を含め、本発明の押出發泡体を構成するプロピレン系樹脂には、必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲内で、酸化防止剤、中和剤、結晶核剤、金属不活性剤、燐系加工安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、蛍光増白剤、金属石鹼、制酸吸収剤などの安定剤または架橋剤、連鎖移動剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填剤、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。これらの添加剤の添加量は、成形する押出發泡体に要求される諸特性や成形条件に応じて、適宜決定すればよい。
- [0064] また、プロピレン系樹脂として、前記した熔融粘弾性に優れたプロピレン系多段重合体を使用する場合にあつては、必要により前記した添加剤を添加した状態で、前もって公知の熔融混練機を用いて熔融混練してペレット形状とした後に、所望の押出發泡体を成形するようにしてもよい。
- [0065] そして、本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、構成材料であるプロピレン系樹脂が、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100であるオレフィン系重合体(特定のオレフィン系重合体)を含むことを特徴とする。かかる特定のオレフィン系重合体を構成材料としてプロピレン系樹脂に添加することにより、プロピレン系樹脂で構成された押出發泡体の発泡セルの壁面に対して、粘性物質である特定のオレフィン系重合体を一様に分散して存在させることになるので、制振性に優れた押出發泡体となる。
- [0066] 特定のオレフィン系重合体は、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接(\tan

$n \delta$)が0.04~100であるが、0.04~10であることが特に好ましい。当該損失正接が0.04~100であれば、粘性挙動を示し、プロピレン系樹脂に含ませて押出發泡体とした場合にあっては優れた制振性能を発揮することができる。一方、損失正接が0.04より小さいと、十分な制振性能を得ることができず、損失正接が100より大きいと、固体的性質を示し、内部にエネルギー吸収されず、剛直なプロピレン系樹脂と一緒に振動してしまうため、これも制振性能を発揮することができない。

なお、かかる損失正接は、例えば、市販されている固体粘弾性測定装置(例えば、DMS 6100:セイコーインスツルメンツ(株)製など)により測定すればよい。

[0067] また、このような特定のオレフィン系重合体(a)は、ポリプロピレン系樹脂(b)に対して、重量比(a/b)が、1/100~80/100となるように添加することが好ましく、5/100~60/100となるように添加することが特に好ましい。重量比が1/100~80/100となるようにオレフィン系重合体を含むことにより、ポリプロピレン系樹脂からなる発泡成形体において発泡セルの壁面にオレフィン系重合体が適度に分散されて、制振性能を向上させることができる。

[0068] この特定のオレフィン系重合体としては、例えば、WO 03/070788やWO 03/070790に開示される樹脂材料や、特許3255697号等を開示される樹脂材料等を使用することができる。また、具体的には、WO 03/070788に開示される高流動1-ブテン系共重合体、またはそれに類した1-ブテン系重合体が挙げられる。

[0069] この1-ブテン系共重合体は、具体的には、下記の第1態様または第2態様に示すものを使用することができる。これらを使用することにより、押出發泡体に制振性能を確実に付与することができる。

まず、第1態様として、下記の(1)~(3)の要件を具備するものである。

(1) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~0.5dL/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rmmr)}が30以下

[0070] また、この1-ブテン重合体は、第2形態として、下記の(1')、(2)及び(3')を具備するものである。

(1') 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25~0.5dL/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶性樹脂

(3') ^{13}C -核磁気共鳴(NMR)スペクトルから求めたメソペンタッド分率(mmmm)が73%以下

[0071] このうち、第1態様の1-ブテン系重合体は、135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~0.5dL/gであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.1~0.5dLである。極限粘度 $[\eta]$ が0.01dL/gより小さいと、物性(強度)が低下する場合があります。一方、0.5dLを超えると、流動性が悪くなる場合がある。

[0072] また、第2態様の1-ブテン系重合体は、135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25~0.5dL/gであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.3~0.5dL/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が0.25dL/gより小さいと、結晶間を結びつける分子が不足して靱性(引張り破断伸び)が低下し、0.5dL/gを超えると、粘度が上昇しすぎるため、流動性が低下して成形不良が発生する場合がある。

前記した第1態様及び第2態様の1-ブテン系重合体は、融点($T_m - D$)が軟質性の点から示差走査熱量計(DSC)で0~100°Cの結晶性樹脂であることを必要とするものであり、好ましくは0~80°Cである。

[0073] なお、融点($T_m - D$)は、DSC(Differential Scanning Calorimetryの略)測定により求められる。すなわち、示差走査熱量計(DSC-7:パーキン・エルマー社製)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融点吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップが、測定対象の融点($T_m - D$)となる。ここで、本明細書における「結晶性樹脂」とは、この $T_m - D$ が観測される樹脂のことをいう。

[0074] また、このような第1態様の1-ブテン系重合体において、立体規則性指数 $\{(mm\ mm) / (mmrr + rmmr)\}$ が30以下であり、好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。この立体規則性指数が30を超えると、粘性物質の柔軟性が低下したり、振動吸収効果が低下する場合がある。

ここで、メソペンタッド分率(mmmm)は90%以下であることが好ましく、85%であることが更に好ましく、80%以下であることが特に好ましい。メソペンタッド分率(mmmm)が90%を超えると、柔軟性の低下や二次加工性の低下が生じる場合がある。

[0075] 第2態様の1-ブテン系重合体は、メソペンタッド分率(mmmm)が73%以下である。メソペンタッド分率(mmmm)が73%を超えると、物理的架橋点が過剰になりすぎるため、柔軟性が低下する場合がある。

[0076] なお、このような1-ブテン系重合体において、メソペンタッド分率(mmmm)は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717(1984)」、J. Randallらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201(1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257(1997)」で提案された方法に準拠して求めた。すなわち、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率を求めた。

[0077] なお、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行えばよい。

装置: 日本電子(株)製JNM-EX400型 ^{13}C -NMR装置

方法: プロトン完全デカップリング法

濃度: 230mg/ミリリットル

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)混合溶媒

温度: 130°C

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 4秒

演算: 10000回

[0078] また、このような1-ブテン系重合体において、立体規則性指数 $\{(mmmm) / (mmrr + rmmr)\}$ は、前記した方法により、(mmmm)、(mmrr)及び(rmmr)を測定し

た値から算出すればよい。

- [0079] また、第1態様及び第2態様の1-ブテン系重合体は、前記の要件の他に、GPC法により測定した重量平均分子量(M_w)が10,000~100,000であることが好ましい。 M_w が10,000未満では、物性(強度)が低下することがある。一方、 M_w が100,000を超えると、流動性が低下するため加工性が不良となることがある。

なお、前記した M_w/M_n は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定した、ポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)より算出した値である。

- [0080] (GPC測定装置)

カラム :TOSO GMHHR-H(S)HT

検出器 :液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 1500C測定条件

- [0081] (50C測定条件)

溶媒 :1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 :145°C

流速 :1.0ミリリットル/分

試料濃度 :2.2mg/ミリリットル

注入量 :160マイクロリットル

検量線 :Universal Calibration

解析プログラム:HT-GPC(Ver. 1.0)

- [0082] 第1態様の1-ブテン系重合体は、JIS K7113に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が500MPa以下であることが好ましく、300MPa以下であることが更に好ましい。引張弾性率が500MPaを超えると、十分な軟質性が得られない場合がある。

- [0083] 1-ブテン系重合体が共重合体である場合には、ランダム共重合体であることが好ましい。また、1-ブテンから得られる構造単位は50%モル以上であることが好ましく、より好ましくは70%モル以上である。このような1-ブテンに由来する構造単位が50%モル%より小さいと、二次加工性の悪化が生じる可能性がある。

また、1-ブテン系重合体が共重合体である場合、 α -オレフィン連鎖より下記式(

V)により得られるランダム性指数Rが1以下であることが好ましい。

[0084] [数3]

$$R = 4 [\alpha \alpha] [BB] / [\alpha B]^2 \quad \dots\dots (V)$$

($[\alpha \alpha]$ は α -オレフィン連鎖分率、 $[BB]$ はブテン連鎖分率、 $[\alpha B]$ は α -オレフィン-ブテン連鎖分率、をそれぞれ示す)

[0085] ここで、Rはランダム性を表す指標であって、Rが小さいほど α -オレフィン(コモノマー)の孤立性が高く、組成が均一になる。このRは0.5以下が好ましく、0.2以下が更に好ましい。

なお、Rが0の場合には、 $\alpha \alpha$ 連鎖はなくなり、 α -オレフィン連鎖は完全に孤立連鎖のみになる。

[0086] なお、1-ブテン系重合体がプロピレン・ブテン共重合体である場合のブテン含有量、及びRは下記のようにして測定すればよい。

具体的には、ブテン含有量及びRは、日本電子(株)製のJNM-EX400型NMR装置を用いて、下記の測定条件で ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、下記の方法により算出すればよい。

[0087] (測定条件)

試料濃度: 220mg/NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆ (90/10vol%)

測定温度: 130°C

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 10秒

積算回数: 4000回

[0088] 前記測定条件で、PP、PB、BB連鎖は、J. C. Randall, *Macromolecules*, 1978, 11, 592で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルのS $\alpha \alpha$ 炭素のシグナルを測定し、共重合体分子鎖中のPP、PB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。

得られた各ダイアッド連鎖分率(モル%)より、下記の式(W)、式(X)よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

[0089] [数4]

$$\text{ブテン含有量 (モル\%)} = [\text{BB}] + [\text{PB}] / 2 \quad \dots\dots (W)$$

[0090] [数5]

$$\text{ランダム性指数} R = 4 [\text{PP}] [\text{BB}] / [\text{PB}]^2 \quad \dots\dots (X)$$

(式 (W)、式 (X) 中、[PP] はプロピレン連鎖分率、[BB] はブテン連鎖分率、[PB] はプロピレン-ブテン連鎖分率を表す)

[0091] また、1-ブテン系重合体がオクチン・ブテン共重合体である場合のブテン含有量及びRは下記のようにして測定すればよい。具体的には、ブテン含有量及びRは、日本電子(株)製のJNM-EX400型NMR装置を用いて、下記の測定条件で¹³C-NMRスペクトルを測定し、下記の方法により算出すればよい。

[0092] (測定条件)

試料濃度: 220mg/NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆ (90/10vol%)

測定温度: 130°C

パルス幅: 45°

パルス繰り返し時間: 10秒

積算回数: 4000回

[0093] 前記測定条件で、¹³C-核磁気共鳴スペクトルのS_{αα}炭素のシグナルを測定し、40.8~40.0ppmに観測されるBB連鎖、41.3~40.8ppmに観測されるOB連鎖、42.5~41.3ppmに観測されるOO連鎖由来のピーク強度から共重合分子鎖中のOO、OB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。

得られた各ダイアッド連鎖分率(モル%)より、下記の式(Y)、式(Z)よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

[0094] [数6]

$$\text{ブテン含有量 (モル\%)} = [\text{BB}] + [\text{OB}] / 2 \quad \dots\dots (Y)$$

[0095] [数7]

$$\text{ランダム性指数 } R = 4 [\text{OO}] [\text{BB}] / [\text{OB}]^2 \dots\dots (Z)$$

(式 (Y)、式 (Z) 中、[OO] はオクテン連鎖分率、[BB] はブテン連鎖分率、[OB] はオクテン-ブテン連鎖分率を表す)

[0096] なお、前記の1-ブテン系共重合体は、WO 03/070788に開示される1-ブテン系共重合体の製造方法により、簡便に得ることができる。

[0097] 本発明の押出發泡体は、前記したプロピレン系樹脂及び特定のオレフィン系重合体の混合材料を押出發泡することにより得ることができるが、製造装置としては、プロピレン系樹脂を熔融状態に加熱し、適度のせん断応力を付与しながら混練し、発泡押出することができる公知の押出發泡成形装置を使用することができる。また、製造装置を構成する押出機も、単軸押出機または二軸押出機のいずれのものも採用することができる。このような押出發泡成形装置としては、例えば、特開2004-237729に開示された、2台の押出機が接続されたタンデム型押出發泡成形装置を使用するようにしてもよい。

[0098] また、成形体を発泡させる発泡手段としては、成形時に熔融状態の樹脂材料に流体(ガス)を注入する物理発泡や、樹脂材料に発泡剤を混合させる化学発泡を採用することができる。

物理発泡としては、注入する流体としては、不活性ガス、例えば、二酸化炭素(炭酸ガス)、窒素ガス等が挙げられる。また、化学発泡としては、使用できる発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

[0099] なお、前記した物理発泡にあつては、熔融状態の樹脂材料に対して、超臨界状態の炭酸ガスや窒素ガスを注入するようになれば、平均セル径が400 μm 未満、好ましくは200 μm 以下の微細な発泡セルを多数形成させることが確実に実施することができるので好ましい。

ここで、超臨界状態とは、気体と液体が共存できる限界の温度及び圧力を超えることによって、気体と液体の密度が等しくなり2層が区別できなくなった状態をいい、この超臨界状態で生じる流体を超臨界流体という。また、超臨界状態における温度及び圧力が超臨界温度及び超臨界圧力であり、例えば、炭酸ガスでは、例えば、31°C、7.4MPaである。また、超臨界状態の炭酸ガスや窒素ガスは、例えば、樹脂材料

に対して4～15質量%程度注入するようによればよく、シリンダ内において、熔融状態の樹脂材料に対して注入することができる。

[0100] 押出發泡体の形状は、特に制限はなく、構造材料として公知の形状、例えば、板状、円柱状、矩形状等の公知の形状を採用することができ、円柱状、矩形状、凸状、凹状等の公知の形状を採用することができる。

[0101] また、押出發泡体は、例えば、複数個の押出孔が形成された押出用ダイから多数の細条を押出發泡させ、この細条を長手方向に相互に融着させて多数集束してなる押出發泡細条集束体としてもよい。このようにして、細条の押出發泡体を多数集束した押出發泡細条集束体とすることにより、押出發泡体の発泡倍率を高くすることができ、発泡倍率が高く、十分な厚みを有する発泡成形体を、種々の形状で容易に成形することができる。

なお、このような押出發泡細条集束体の製造は、例えば、前記した特許文献1及び特許文献2のほか、特開昭53-1262号公報等によっても公知である。

[0102] このような押出發泡細条集束体を構成する細条の形状は、押出用ダイに形成された押出孔の形状に左右されるが、押出孔の形状は、円形、菱形、スリット状等の任意の形状とすることができる。なお、成形にあたっては、押出用ダイの出口部における圧力損失が3MPaから50MPaとなるようにすることが好ましい。

また、押出用ダイに形成される押出孔の形状は、全てを同じ形状としてもよいし、一つの押出用ダイ中に多種類の形状の押出孔を形成するようにしてもよい。

更には、例えば、円形の押出孔とする場合であっても、その径の大きさとして複数の種類とし、径の異なる円形状の押出孔を多数形成するようにしてもよい。

[0103] このようにして得られる本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体によれば、発泡倍率が10倍以上であり、平均セル径が400 μ m未満であるため、押出發泡体中における気泡壁を多数形成することができるため、外部からの輻射熱を効率よく遮断することが可能となり、断熱性能に優れた押出發泡体を提供することができる。

なお、プロピレン系樹脂押出發泡体の平均セル径は200 μ m以下とすることが好ましく、平均セル径を200 μ m以下と更に小さくすれば、押出發泡体中における気泡壁を更に多く形成することができるため、断熱性能により一層優れたプロピレン系押出

発泡体となる。

[0104] また、構成材料であるプロピレン系樹脂に対して温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100であるオレフィン系重合体を含むようにしているので、発泡成形体を構成する発泡セルの壁面には、粘性物質である当該オレフィン系重合体が一様に分散された状態で存在することとなるため、効率よく振動を吸収することになり、制振性能に優れた押出發泡体を提供することができる。

このように、本発明は、断熱性能と制振性能を兼ね備えたプロピレン系樹脂押出發泡体を好適に提供できるものである。

[0105] そして、本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、構成材料であるプロピレン系樹脂は、リサイクル性能にも優れ、また、耐薬品性や耐熱性も良好であることから、本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体も、これらの諸性能(リサイクル性能、耐薬品性、耐熱性)を享受することになる。更には、低コスト材料であるプロピレン系樹脂を使用することにより、前記した効果を有する押出發泡体を低コストで提供することが可能となる。

本発明の押出發泡体は、このようにして、優れた断熱性能及び制振性能を併せ持つので、自動車分野の構造材料(天井、ドア、フロア、カウル等の構成部材)や、建築・土木分野の構造材料(建材等)等に適用することができる。

[0106] なお、本発明の押出發泡体は、平均セル径が400 μ m未満(好ましくは200 μ m以下)と小さいため、優れた断熱性能とともに、同じ断熱性能とした場合であれば、従来のものよりも厚さを薄くすることができる。そのため、例えば、前記した分野等に適用した場合にあっては、従来の断熱材料より居住空間を大きくとることができるといった副次的な効果も好適に奏することができる。

[0107] なお、以上説明した態様は、本発明の一態様を示したものであって、本発明は、前記した実施形態に限定されるものではなく、本発明の構成を備え、目的及び効果を達成できる範囲内での変形や改良が、本発明の内容に含まれるものであることはいうまでもない。また、本発明を実施する際における具体的な構造及び形状等は、本発明の目的及び効果を達成できる範囲内において、他の構造や形状等としても問題はない。

実施例

[0108] 以下、実施例及び製造例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例等の内容に何ら限定されるものではない。

なお、下記の製造例、実施例における物性値等は、下記の方法で測定した。

[0109] (1) 1段階目のプロピレン重合体成分(成分1)及び二段階目のプロピレン重合体成分(成分2)の質量分率:

重合時に連続的に供給されるプロピレンの流量計積算値を用いた物質収支から求めた。

(2) 極限粘度 $[\eta]$:

135°Cのテトラリン溶媒中で測定した。なお、成分2の極限粘度 $[\eta_2]$ は、下記式(II)により計算した。

[0110] [数8]

$$[\eta_2] = ([\eta_{\text{total}}] \times 100 - [\eta_1] \times W_1) / W_2 \dots \dots \text{(II)}$$

$[\eta_{\text{total}}]$: プロピレン重合体全体の極限粘度 (dL/g)

$[\eta_1]$: 成分1の極限粘度 (dL/g)

W_1 : 成分1の質量分率 (質量%)

W_2 : 成分2の質量分率 (質量%)

[0111] (3) メルトフローレート(MFR):

JIS K7210に準拠し、温度を230°C、加重を2.16kgfとして測定した。

(4) 溶融張力(MT):

キャピログラフ1C(東洋精機(株)製)を使用し、測定温度230°C、押出速度10mm/min、引き取り速度3.1m/分で測定した。なお、測定には、長さが8mm、直径が2.095mmのオリフィスを使用した。

[0112] (5) 粘弾性測定:

下記の仕様の装置で測定した。なお、貯蔵弾性率 G' は、複素弾性率の実数部分により求めることができるものである。

装置 : RMS-800(レオメトリックス社製)

温度 : 190°C
歪み : 30%
周波数 : 100rad/s~0.01rad/s

[0113] [製造例1]

プロピレン系多段重合体の製造:

(i) 予備重合触媒成分の調製:

内容積5リットルの攪拌機付き三つ口フラスコを十分に乾燥させ、窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタンを4リットル、ジエチルアルミニウムクロライド140グラムを加え、市販品のSolvay型三塩化チタン触媒(東ソー・ファインケム(株)製)20gを加えた。これを攪拌しながら20°Cに保持した状態で、プロピレンを連続的に導入した。80分後、攪拌を停止し、三塩化チタン触媒1gあたり0.8gのプロピレンが重合した予備触媒成分を得た。

[0114] (ii) プロピレンの重合(1段階目):

内容積10リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥させ、窒素ガスで置換させた後、脱水処理したヘプタン6リットルを加え、系内の窒素をプロピレンで置換した。その後、攪拌しながらプロピレンを導入して、系内を内温60°C、全圧0.78MPaに安定させた後、前記(i)で得た予備重合触媒成分を固体触媒換算で0.75グラム含んだヘプタンスラリー50ミリリットルを加えて重合開始とした。プロピレンを35分間連続的に供給した場合におけるプロピレン流量積算値から求めた重合体生成量は151gであり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は14.1dL/gであった。その後、内温を40°C以下に降温させ、攪拌を緩め、脱圧した。

[0115] (iii) プロピレンの重合(2段階目):

脱圧後、再び内温を60°Cとして、水素を0.15MPa加えて攪拌しながらプロピレンを導入した。全圧0.78MPaでプロピレンを連続的に供給しながら、60°Cで2.8時間重合を行った。この際、重合体の一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は1.16dL/gであった。

[0116] 重合終了後、50ミリリットルのメタノールを添加し、降温、脱圧した。内容物を全量フィルター付きろ過槽へ移し、1-ブタノールを100ミリリットル加え、85°Cで1時間攪拌

した後に固液分離した。更に、85℃のヘプタン6リットルで固体部を2回洗浄し、真空乾燥してプロピレン重合体3.1kgを得た。

[0117] 以上の結果から、1段階目と2段階目の重合重量比は12.2/87.8であり、2段階目で生成したプロピレン重合成分の極限粘度は1.08dL/gと求められた。

そして、得られたプロピレン系多段重合体粉末100重量部に対して、酸化防止剤としてイルガノックス1010(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)を600ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウムを500ppm加えて混合し、ラブプラストミル単軸押出機(東洋精機(株)製、φ20mm)で温度を230℃として溶融混練してプロピレン重合体ペレットを調製した。

得られたプロピレン系多段重合体の物性及び樹脂特性を表1に示す。

[0118] (プロピレン系多段重合体の物性及び樹脂特性)

[表1]

		製造例1
一段目の プロピレン重合体成分	極限粘度 (dL/g)	14.1
	重量分率(質量%)	12.2
二段目の プロピレン重合体成分	極限粘度 (dL/g)	1.08
	重量分率(質量%)	87.8
プロピレン重合体 (ペレット状)	極限粘度 (dL/g)	2.67
	MFR (g/10分)	3.3
	MT (g)	7.6
粘弾性特性	G'(10)/G'(1)	2.68
	G'(0.1)/G'(0.01)	2.96

[0119] [実施例1]

ポリプロピレン押出発泡成形体(押出発泡細条集束体)の製造:

前記した製造例1で得たペレット状のプロピレン系多段重合体(b)に対して、WO 03/070788の実施例1に開示される1-ブテン系共重合体(a)を、重量比(a/b)を15/85(プロピレン系多段重合体を85質量%、1-ブテン系共重合体を15質量%)として混合して成形材料とした。1-ブテン系共重合体物性値及び樹脂特性を表

2に示す。

なお、表2の測定項目については、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)については、固体粘弾性測定装置(DMS 6100:セイコーインスツルメンツ(株)製)により測定し、それ以外の項目は、WO 03/70788に記載された方法に準拠して測定した。

[0120] (1-ブテン系共重合体の物性値及び樹脂特性)

[表2]

項目	単位	測定結果
損失正接($\tan \delta$)(注1)		1.0
メソヘンタッド分率(mmmm)	モル%	71.2
立体規則性指数(注2)		8
極限粘度 $[\eta]$	dL/g	0.4
重量平均分子量(Mw)		8×10^4
分子量分布(M_w/M_n)		2.0
融点(T_m-D)	℃	67
融解吸熱量(ΔH)	J/g	38
引張弾性率	MPa	270

(注1) 温度 298K、周波数 10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)

(注2) $\{mmmm / (mmrr + rmmr)\}$

・測定方法は、損失正接の測定以外はWO 03/070788の記載に準ずる。

[0121] この成形材料を、特開2004-237729に開示されるタンデム型押出発泡成形装置(スクリュ径が ϕ 50mmの単軸押出機と、スクリュ径が ϕ 35mmの単軸押出機の2台の単軸押出機を備える)を用いて、また、ダイとして、多数の円形押出孔(円管ダイ)が集合したものをを用いて、下記の方法により、押出発泡された細条が多数集束された板状の押出発泡細条集束体であるプロピレン系樹脂押出発泡体を製造した。

なお、発泡は、 ϕ 50mm単軸押出機にて、 CO_2 超臨界流体を注入することにより行った。

[0122] すなわち、 ϕ 50mm単軸押出機により、成形材料を熔融させながら、 CO_2 超臨界流体を注入して、当該流体を熔融状態の成形材料中に均一になるように十分溶解させ

た後、接続されたφ35mm単軸押出機から、φ35mm単軸押出機におけるダイ出口の樹脂温度が180℃となるようにして押し出し、押出發泡体を成形した。製造条件の詳細を下記に示した。

なお、φ35mm単軸押出機のダイ出口における樹脂温度は、熱電対温度計により測定するものであり、この樹脂温度が、発泡しながら押し出された熔融樹脂の温度と考えることができる。

[0123] (製造条件)

CO₂超臨界流体 : 7質量%

押出量 : 8kg/hr

ダイ上流部樹脂圧力 : 8MPa

ダイ出口での押出温度 : 180℃

このようにして得られたプロピレン系樹脂押出發泡体の発泡倍率、平均セル径、独立気泡率を下記の条件に従って測定したところ、順に、28倍、120 μm、50%であった。

[0124] (測定条件)

発泡倍率 : 得られた発泡成形体の重量を水投法を用いて求めた体積により除することにより密度を求め、算出した。

平均セル径: ASTM D3576-3577に準拠して測定した。

独立気泡率: ASTM D 2856に準拠して測定した。

さらに、実施例1の押出發泡体について、常法を用いて断熱性能及び制振性能を評価したところ、いずれも良好な結果を得ることができ、本発明の押出發泡体が優れた耐熱性能及び制振性能を兼ね備えることが確認できた。

[0125] [実施例2, 3]

MuCell射出成形機による評価

(成形方法)

前述した成分(a)および成分(b)を表1の実施例2, 3および比較例1, 2となるように配合し、以下の射出成形機から単純に押出發泡させ、その成形体からテストピースを切り出すことにより、その発泡特性の評価及び制振性の評価を実施した。

成形機 : 日本製鋼製、J180EL-MuCell

射出時間 : 5秒

射出樹脂量 : 100g

シリンダー設定温度 : 180°C

発泡剤 : CO₂ 超臨界流体

ガス量 : 5wt%

なお、前記実施例1のタンデム型押出成形装置による発泡成形性と、本実施例の射出成形機からの単純押出による発泡成形性には相関が確認でき、本実施例の結果は一般の押出發泡成形における発泡成形性を表しているものと判断できる。

[0126] [表3]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
使用材料	成分 (a)	W003/070788 に開示される 樹脂材料	W003/070790 に開示される 樹脂材料	—	W003/070788 に開示される 樹脂材料
	成分 (b)	製造例 1 の プロピレン系 多段重合体	製造例 1 の プロピレン系 多段重合体	製造例 1 の プロピレン系 多段重合体	製造例 1 の プロピレン系 多段重合体
	成分 (a) の損失正接 ($\tan \delta$)	0.35	0.50	—	0.35
	重量比 (a / b)	15/85	5/95	0/100	100/100
発泡倍率		30 倍	29 倍	32 倍	—
平均セル径 (μm)		100	110	80	—
発泡体の 損失正接 ($\tan \delta$)		0.070	0.063	0.053	—
成形性		—	—	—	原料供給部で 溶解によるつま りが発生し、 成形不可

[0127] (発泡体の制振性能)

本実施例の押出發泡体について、常法を用いて断熱制能および制振性能を評価したところ、いずれも良好な評価結果を得ることができ、本発明の押出發泡体が優れた断熱性能および制振性能を兼ね備えることが確認できた。

表3に示すように、固体粘弾性の正接損失 $\tan \delta$ は振動の減衰を表す尺度、即ち制振性能を表す尺度であることは一般的に知られているため、ここでは固体粘弾性の $\tan \delta$ を発泡体の制振性能の指標として評価した。 $\tan \delta$ が大きくなるほど、振動吸収制能も向上する。実施例1の押出發泡体は、製造例1で得たプロピレン系多段重合体(b)単体による押出發泡体と比較して $\tan \delta$ の大きな増加が認められ、本発

明の押出發泡体が優れた制振性能を示すことが確認できた。

[0128] (モルフォロジーと制振性能の関係について)

プロピレン系樹脂(a)に温度298°C、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100であるオレフィン系重合体(b)を混合して発泡させたときのモルフォロジー(結晶形態)について検討した。

発泡体におけるモルフォロジーは、成分(b)の成分(a)に対する相溶性や分子量により異なるが、成分(b)が気泡界面にブリードし易い場合、または成分(b)から優先的に気泡生成が発生する場合においては、図1のように気泡の周りに選択的に成分(b)が層状に構成されるようなモルフォロジーとなると考えられる。一方、上記と異なる場合においては、図2のように成分(a)の中に成分(b)が分散するようなモルフォロジーとなると考えられる。何れの場合においても、成分(a)の振動に伴い成分(b)が同様に振動することになるため、成分(b)の振動減衰効果により制振性能の向上が達成されるが、成分(a)のようなモルフォロジーの場合は気泡壁面の振動に応じた発生歪の大きさがより大きくなることにより、より効果的な制振効果が発現されると考えられる。

[0129] 図3には、実施例2の発泡体の断面について、気泡間の壁部を透過型電子顕微鏡(TEM)により13000倍に拡大して撮影した結果を示す。この画像においては、発泡体を四塩化ルテニウムにより染色することにより、成分(a)からなる部分が黒くなっている。このように、制振効果を持つ成分(a)により、成分(b)を通しての振動の伝播を効果的に遮断できている様相が確認できる。

[0130] (配合比による変化)

上記(b)成分に対する上記(a)成分の配合比を増加させるに従い制振特性は向上するものの、重量比(a/b)が80/100を超えると同一条件での成形が困難となる。表1の比較例2に重量比(a/b)が100/100のときの結果を示すが、この場合、低融点材料である(a)成分の割合が多すぎるため、原料供給部(ホッパー)から射出スクリーンに至るまでの過程で(a)成分の溶解によるつまりが発生し、成形が不可能となった。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、例えば、建築や土木分野、自動車分野

において断熱性能や制振性能を必要とされる構造材料について有利に使用できる。

請求の範囲

- [1] プロピレン系樹脂を押出發泡させてなるプロピレン系樹脂押出發泡体であつて、押出發泡体を構成するプロピレン系樹脂が、温度298K、周波数10Hzにおける損失正接($\tan \delta$)が0.04~100であるオレフィン系重合体を含み、發泡倍率が10倍以上であり、平均セル径が400 μ m未満であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- [2] 請求項1に記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、前記オレフィン系重合体(a)と前記プロピレン系樹脂(b)の重量比(a/b)が1/100~80/100であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- [3] 請求項1または請求項2に記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、前記オレフィン系重合体が、下記(1)、(2)及び(3)を具備する1-ブテン系重合体であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- (1) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~0.5dL/g
- (2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶性樹脂
- (3) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rmmr)}が30以下
- [4] 請求項1または請求項2に記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、前記オレフィン系重合体が、下記(1')、(2)及び(3')を具備する1-ブテン系重合体であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- (1') 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25~0.5dL/g
- (2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのもっとも高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0~100°Cの結晶性樹脂
- (3') ^{13}C -核磁気共鳴(NMR)スペクトルから求めたメソペンタッド分率(mmmm)が73%以下

- [5] 請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、
独立気泡率が40%以上であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- [6] 請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、
前記平均セル径が200 μ m以下であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- [7] 請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、
押出發泡された細条が多数集束された押出發泡細条集束体であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
- [8] 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、
押出發泡体を構成するプロピレン系樹脂が下記(A)及び(B)からなるプロピレン系多段重合体であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。
(A) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10dL/g超のプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に5~15質量%含有する
(B) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.0dL/gのプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に85~95質量%含有する
- [9] 請求項8に記載のプロピレン系樹脂押出發泡体において、
前記プロピレン系多段重合体の230°Cにおけるメルトフローレート(MFR)と、230°Cにおける溶融張力(MT)との関係が、下記式(I)を具備することを特徴とするプロピレン系樹脂押出發泡体。

[数1]

$$\log (MT) > -1.33 \log (MFR) + 1.2 \dots (I)$$

[10] 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載のプロピレン系樹脂押出発泡体において、

押出発泡体を構成するプロピレン系樹脂が下記(A)及び(B)からなるプロピレン系多段重合体であることを特徴とするプロピレン系樹脂押出発泡体。

(A) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10dL/g超のプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に5~20質量%含有する

(B) 135°C、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~3.0dL/gのプロピレン単独重合体成分またはプロピレンと炭素数が2~8の α -オレフィンとの共重合体成分を、全重合体中に80~95質量%含有する

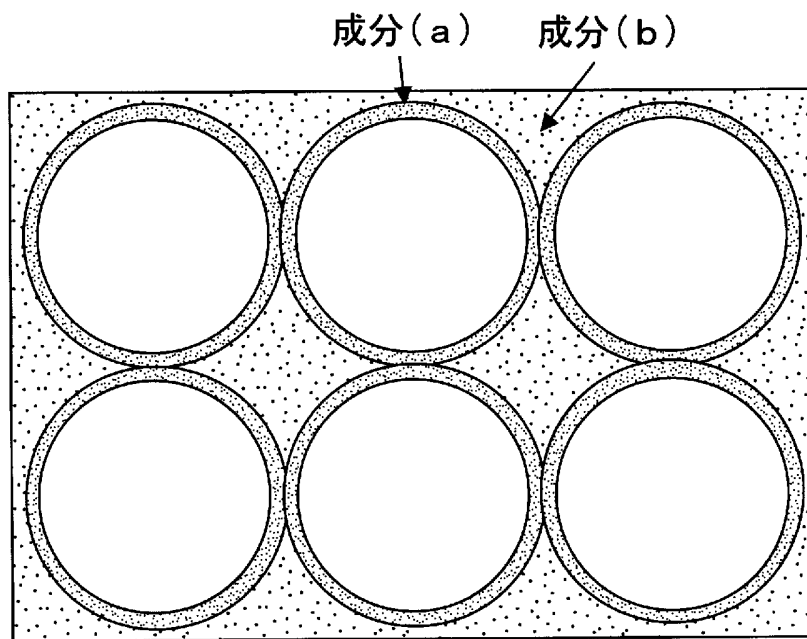
[11] 請求項10に記載のプロピレン系樹脂押出発泡体において、

前記プロピレン系多段重合体の230°Cにおけるメルトフローレート(MFR)と、230°Cにおける溶融張力(MT)との関係が、下記式(I)を具備することを特徴とするプロピレン系樹脂押出発泡体。

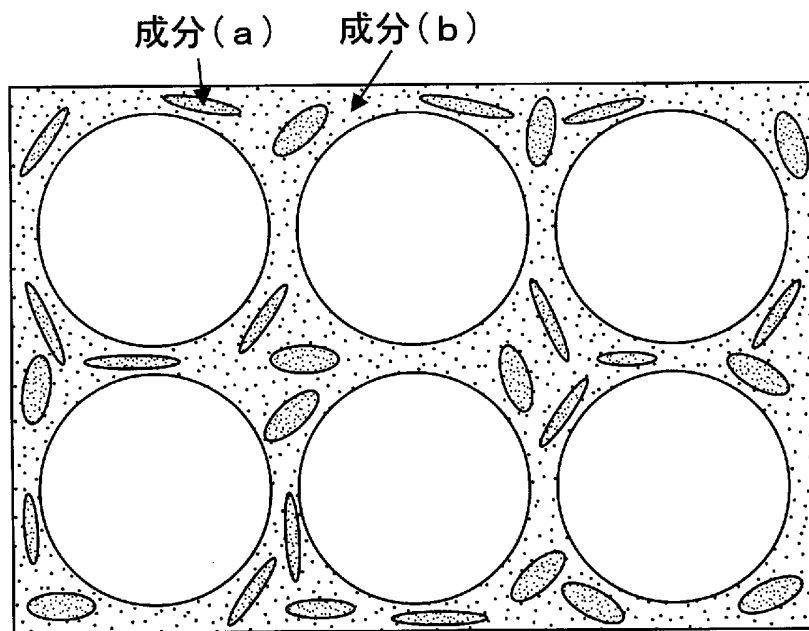
[数2]

$$\log (MT) > -1.33 \log (MFR) + 1.2 \quad \dots \quad (I)$$

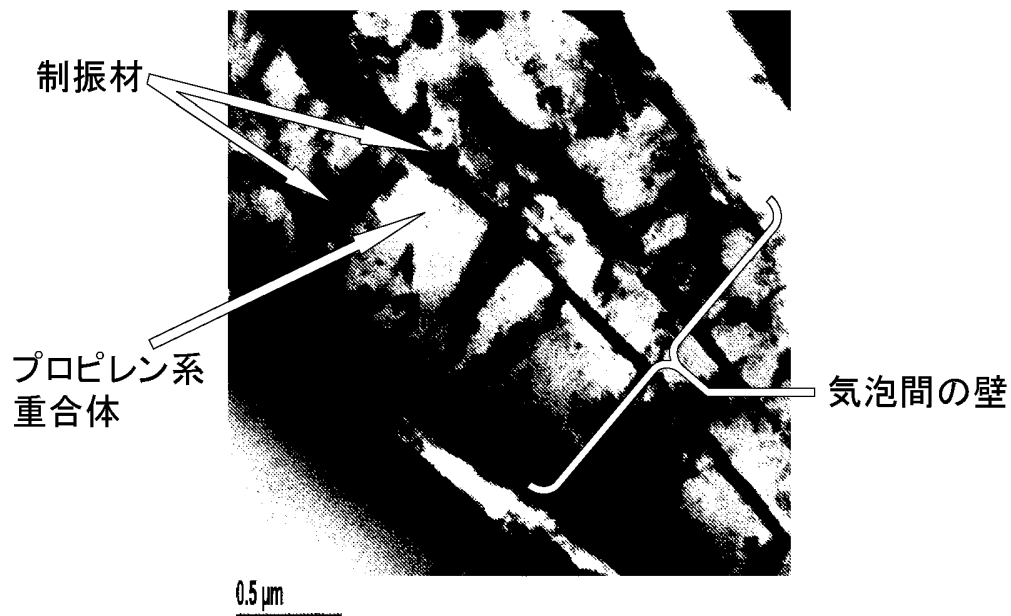
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J9/04</i> (2006.01), <i>C08F10/06</i> (2006.01), <i>C08L23/10</i> (2006.01), <i>C08L23/20</i> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J9/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-105256 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims; examples 1 to 7; Par. No. [0070] (Family: none)	1-11
A	JP 11-5860 A (JSP Corp.), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims; Par. Nos. [0023], [0047] (Family: none)	1-11
A	JP 7-292147 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims; Par. Nos. [0009], [0027] to [0028]; examples 1 to 5; Par. No. [0048] (Family: none)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January, 2006 (20.01.06)		Date of mailing of the international search report 31 January, 2006 (31.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021283

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 2003-94504 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Par. Nos. [0016] to [0026], [0034] (Family: none)	1-11
A	JP 2004-217755 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016], [0028]; examples 1 to 3; Par. No. [0037] (Family: none)	1-11
A	JP 9-25354 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 2001-1384 A (KANEKA Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; examples 1 to 2; Par. Nos. [0035] to [0036] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/04(2006.01), C08F10/06(2006.01), C08L23/10(2006.01), C08L23/20(2006.01)		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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	J P 2 0 0 2 - 1 0 5 2 5 6 A (株式会社グランドポリマー) 2002.04.10, 特許請求の範囲, 実施例1~7, 【0070】 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 1 1 - 5 8 6 0 A (株式会社ジェイエスピー) 1999.01.12, 特許請求の範囲, 【0023】, 【0047】 (ファミリーなし)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 20.01.2006	国際調査報告の発送日 31.01.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9553

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 7-292147 A (積水化学工業株式会社) 1995. 11. 07, 特許請求の範囲, 【0009】, 【0027】～【0028】, 実施例1～5, 【0048】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-94504 A (住友化学工業株式会社) 2003. 04. 03, 【0016】～【0026】, 【0034】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-217755 A (三井化学株式会社) 2004. 08. 05, 特許請求の範囲, 【0013】～【0016】, 【0028】, 実施例1～3, 【0037】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 9-25354 A (旭化成工業株式会社) 1997. 01. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-1384 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 01. 09, 特許請求の範囲, 実施例1～2, 【0035】～【0036】 (ファミリーなし)	1-11