

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5202942号  
(P5202942)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C08J 9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J 9/12	C E S	
<b>B29C 47/92</b>	<b>(2006.01)</b>	B29C 47/92		
B29K 23/00	(2006.01)	B29K 23:00		
B29K 105/04	(2006.01)	B29K 105:04		

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2007-509312 (P2007-509312)	(73) 特許権者	505130112 株式会社プライムポリマー 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成18年3月22日 (2006.3.22)	(74) 代理人	110000637 特許業務法人樹之下知的財産事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/305740	(72) 発明者	菅原 稔 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(87) 国際公開番号	W02006/101142	(72) 発明者	大槻 安彦 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(87) 国際公開日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(72) 発明者	津乗 良一 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
審査請求日	平成20年12月11日 (2008.12.11)	審査官	内田 靖恵
(31) 優先権主張番号	特願2005-82615 (P2005-82615)		
(32) 優先日	平成17年3月22日 (2005.3.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピレン系樹脂を熔融状態に加熱し、熔融状態のプロピレン系樹脂にせん断応力を付与しながら混練した後、押出用ダイから押出発泡して成形するプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法であって、

前記押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置にあって、下記式(I)で表される圧力勾配(k)が50MPa/m  $k < 80$  MPa/m、及び下記式(II)で表される減圧速度(v)が5MPa/s  $v < 100$  MPa/sとなるようにしてプロピレン系樹脂を押出発泡することを特徴とするプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【数1】

$$\text{圧力勾配}(k) = \frac{M}{(A/\pi)^{(1+2n)}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)Q}{nA} \right\}^n \dots\dots (I)$$

【数2】

$$\text{減圧速度}(v) = \frac{M}{(A/\pi)^{(1+2n)}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)}{n} \right\}^n \left( \frac{Q}{A} \right)^{(n+1)} \dots\dots (II)$$

(式(I)および式(II)中、M及びnは物質定数、Aは押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置における当該断面積(mm<sup>2</sup>)、Qはダイの出口を通過するプロピレン系樹脂の体積流量(mm<sup>3</sup>/s)、をそれぞれ示す)

【請求項2】

請求項1に記載のプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法において、

前記プロピレン系樹脂として下記(A)及び(B)からなるプロピレン系多段重合体を用いることを特徴とするプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

(A) 135、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]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-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

10

(B) 135、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]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-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

【請求項3】

請求項2に記載のプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法において、

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における熔融張力(MT)との関係が、下記式(III)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の製造方法。

【数3】

20

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸音性能に優れたプロピレン系樹脂押出発泡体及びプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法に関する。

【背景技術】

30

【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、吸音性能を備えた構造材料としての用途が期待されている。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。また、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。

40

これに対して、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り、近年にあっては、ポリプロピレン系樹脂の押出発泡体による吸音材料の提供が望まれている。

【0004】

ここで、押出発泡体の吸音性能は、押出発泡体の連続気泡構造と発泡倍率に影響を受ける。すなわち、押出発泡体において発泡体が破泡され、気泡間と繋がっている連続的な空

50

気層が形成されていると、その空気の連続層を介して音波が吸収することになるため吸音性能が向上することが知られており、従って、独立気泡率の低い（独立気泡構造ではない）、連続気泡構造の発泡成形体とすることにより、吸音性能が優れた押出發泡体となる。

また、音波は発泡体内の空気層で吸収されることになるため、空気層の割合を高くする、つまり、発泡倍率を高くすることにより吸音特性が優れることになる。

#### 【0005】

しかしながら、押出發泡体において連続気泡構造を形成させようとする、成形加工時に連続気泡層を通じて気泡内のガスが外部に逃げてしまい、押出發泡体が収縮してしまうことになり、特に、非架橋ポリプロピレン系樹脂は熔融張力が乏しいため、単独で発泡成形した場合には、熔融時にあっ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、押出發泡体の形状の保持能力は低く、十分な発泡倍率を得ることができなかった。

一方、このような問題を克服すべく、樹脂押出發泡体について連続気泡構造を形成させた上で、発泡倍率を向上させる検討が実施されている（例えば、特許文献1～特許文献3参照）。

#### 【0006】

【特許文献1】特開平7-41613号公報

【特許文献2】特開平10-235670号公報

【特許文献3】特開2003-292668号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

一方、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、発泡剤の分解条件を制限したり、得られる発泡体に対してマイクロ波を照射したり、また気泡体に対して機械的変形を加える等の手段により、破泡構造を二次加工により形成させる技術であるが、製造工程の数が多く、また複雑化するという問題があった。

また、前記した特許文献では、プロピレン系樹脂を用いた場合には、連続気泡構造を形成させた上で、高い発泡倍率（例えば、10倍以上）を維持させることが実質的には困難であり、吸音性能に優れたプロピレン系樹脂押出發泡体を提供することができなかった。

#### 【0008】

従って、本発明の目的は、高い連続気泡率と発泡率を両立させることにより、吸音特性に優れたプロピレン系樹脂押出發泡体及びプロピレン系樹脂押出發泡体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

前記した目的を達するために、本発明に関するプロピレン系樹脂押出發泡体は、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って、独立気泡率が40%未満で、発泡倍率が10倍以上であり、かつ、発泡体の断面写真で評価される破泡部の面積の総和が、観察面の総面積の2%以上であるか、或いは、発泡体の断面写真で評価される破泡部の中で、穴の面積が $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$ 以上である破泡部の面積の総和が、観察面の総面積の2%以上であることを特徴とする。

#### 【0010】

この本発明に関するプロピレン系樹脂押出發泡体は、プロピレン系樹脂を押出發泡させてなり、独立気泡率が40%未満であるため、気泡間と繋がっている連続的な空気層が形成される連続気泡構造が好適に形成されるとともに、発泡倍率が10倍以上であるため、発泡体中の空気層の割合が高くなることにより、吸音性能に優れた押出發泡体、あるいは断熱性能に優れた押出發泡体を提供することができる。また、発泡倍率を10倍以上とすることにより、発泡体も軽量となり、取り扱い性も優れることとなる。

#### 【0011】

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

10

20

30

40

50

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発泡体を低コストで提供することが可能となる。

【0012】

本発明に関するプロピレン系樹脂押出発泡体は、発泡体を構成する発泡セルの平均直径が0.005～5.0mm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を構成する発泡セルの平均直径が0.005～5.0mmであるので、通常のプロピレン系樹脂押出発泡体と比較して、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、気泡の壁面における空気粘性摩擦による音の振動エネルギーの粘性散逸が効率よくなされるようになり、吸音特性が良好となる。

10

【0013】

本発明に関する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押出発泡体を、種々の形状で容易に成形することができる。

【0014】

本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法は、プロピレン系樹脂を熔融状態に加熱し、熔融状態のプロピレン系樹脂にせん断応力を付与しながら混練した後、押出用ダイから押出発泡して成形するプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法であって、前記押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置において、下記式（I）で表される圧力勾配（k）が50MPa/m  $k < 800 \text{ MPa/m}$ 、及び下記式（II）で表される減圧速度（v）が5MPa/s  $v < 100 \text{ MPa/s}$ となるようにしてプロピレン系樹脂を押出発泡することを特徴とする。

20

【0015】

【数1】

$$\text{圧力勾配}(k) = \frac{M}{(A/\pi)^{\frac{(1+n)}{2}}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)Q}{nA} \right\}^n \dots \dots (I)$$

30

【0016】

【数2】

$$\text{減圧速度}(v) = \frac{M}{(A/\pi)^{\frac{(1+n)}{2}}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)}{n} \right\}^n \left( \frac{Q}{A} \right)^{(n+1)} \dots \dots (II)$$

40

（式（I）および式（II）中、M及びnは物質定数、Aは押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置における当該断面積（mm<sup>2</sup>）、Qはダイの出口を通過するプロピレン系樹脂の体積流量（mm<sup>3</sup>/s）、をそれぞれ示す）

【0017】

本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体の製造方法は、熔融混練されたプロピレン系樹脂を押出用ダイから押出発泡するにあたり、押出用ダイの出口近傍（例えば、ダイの出口から0～5cm程の位置）の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置での圧力勾配を特定範囲にしているので、押出発泡体が適度な気泡径の大きさとなる気泡核生成密度となり、更には、減圧速度を特定範囲としているので、ダイ出口部でのせ

50

ん断変形により破泡を適度に促進しつつも、気泡成長過程における破泡による発泡倍率の低下が少なくなるため、発泡倍率を高い(10倍以上の)状態に維持したままで、独立気泡率を40%未満として連続気泡構造を形成させたプロピレン系樹脂押出發泡体を、簡便な手段により効率よく得ることができる。

【0018】

なお、物質定数の $M$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ )及び $n$ は、以下のようにして算出される値である。

$M$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ )は、プロピレン系樹脂の粘性の程度を示すパラメータであり、樹脂に固有の値であるせん断速度( )とせん断粘度( $\eta_M$ )の関係について、両者の対数をプロットした結果を図1に示す。この図1に示すように、所定の樹脂温度でのせん断粘度( $\eta_M$ )は、せん断速度( )に依存することとなり、このせん断速度が $10^0 \sim 10^2$  ( $\text{s}^{-1}$ )の範囲については、下記式(IV-1)により近似することができる。物質定数 $M$ はこの式(IV-1)における傾きを示すものである。

10

【0019】

【数3】

$$\eta_M = M \gamma^{n-1} \dots \dots (IV-1)$$

【0020】

20

そして、この式(IV-1)をもとにして、せん断速度( )を $10^0$  ( $\text{s}^{-1}$ )としたときに得られるせん断粘度( $\eta_M$ )の値を $M$ として採用すればよい。なお、本発明に適用される $M$ の値は、プロピレン系樹脂の温度や粘性により決定されるが、通常は $500 \sim 30000$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ )程度である。

【0021】

また、物質定数 $n$ は、プロピレン系樹脂の非ニュートン性を示すパラメータであり、せん断速度( )が $100$  ( $\text{s}^{-1}$ )の場合におけるせん断粘度( $\eta_M$ )を $\eta_M$  ( $=100$ )として、下記式(IV-2)を用いて算出することができる。なお、本発明に適用される $n$ の値は、通常は $0.2 \sim 0.6$ 程度である。

【0022】

30

【数4】

$$n = \frac{1}{2} \log \left\{ \frac{\eta_M(\gamma=100)}{M} \right\} + 1 \dots \dots (IV-2)$$

【0023】

本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体の製造方法は、プロピレン系樹脂として下記(A)及び(B)からなるプロピレン系多段重合体を用いることが好ましい。

(A) 135、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]が $10 \text{ dL/g}$ 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-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

40

(B) 135、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]が $0.5 \sim 3.0 \text{ dL/g}$ 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-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

【0024】

本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体の製造方法は、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を使用原料とする。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

50

することにより、発泡倍率が10倍以上としたプロピレン系樹脂押出發泡体を確実に形成することができることとなる。

【0025】

本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体の製造方法は、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(III)を具備することが好ましい。

【0026】

【数5】

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

10

【0027】

この本発明によれば、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、前記式(III)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。

【0028】

本発明に関するプロピレン系樹脂押出發泡体は、発泡体の断面写真で評価される破泡部(セル壁に現れる気泡部による穴)の面積の総和が、観察面の総面積の2%以上であることが必要である。

20

【0029】

本発明に関するプロピレン系樹脂押出發泡体は、発泡体の断面写真で評価される破泡部の中で、穴の面積が $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^2$ 以上である破泡部の面積の総和が、観察面の総面積の2%以上であることが必要である。

【0030】

この発明によれば、破泡部つまりセル壁の穴は、主にダイの圧力勾配と溶融樹脂の性能により、先天的に生成するものが利用できる。さらに、押出發泡体を加圧または真空吸引することで気泡を破壊したり、針等を用いて外部から穴を開けるなどの方法で、セル壁に穴を開けても同じ効果を得ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】せん断速度( )とせん断粘度(  $\eta_M$  )との関係を示す図である。

【図2】実施例1で得られたプロピレン系樹脂押出發泡体(押出發泡細条集束体)の断面の電子顕微鏡写真である(倍率 75倍)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

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、プロピレン系樹脂を押出發泡させてなるものであり、独立気泡率が40%未満で、発泡倍率が10倍以上とされている。このような構成により、軽量であり、かつ吸音性能に優れた押出發泡体を好適に提供することができる。

40

すなわち、独立気泡率が40%未満であるため、押出發泡体は、破泡状態が適度に形成された連続気泡構造からなり、かつ、発泡倍率を10倍以上とすることにより、発泡体の個々の気泡が吸音特性を備えることになるため、吸音特性に優れた押出發泡体となる。

なお、この独立気泡率は20%以下であることが、また、発泡倍率は20倍以上であることが、それぞれ好ましい。

【0033】

また、この本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体は、発泡体を構成する発泡セルの平均直径が0.005~5.0mmとすれば、押出發泡体中における気泡壁を更に多く形成す

50

ることができるため、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、気泡の壁面における空気の粘性摩擦による音の振動エネルギーの粘性散逸が効率よくなされるようになり、押出発泡体の吸音特性を良好にすることができる。

なお、この発泡セルの平均直径は、0.05～2.0mmであることが好ましい。

#### 【0034】

このような構成を有する本発明の押出発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。

10

#### 【0035】

また、本発明の押出発泡体を得るには、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、発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、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]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-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

20

(B) 135、テトラリン溶媒中で測定した極限粘度[ ]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-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

#### 【0036】

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(独立気泡率が40%未満、発泡倍率が10倍以上、平均セル径が0.005～5.0mm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。

30

なお、粘弾性特性に優れるとは、使用する樹脂材料により異なるが、気泡形成時の高速変形下で大きな変形が発生する一方で、その後における応力緩和が適度に速い樹脂材料を指す。応力緩和が遅い場合には、残留応力により、破泡後の押出発泡体の構造を保てなくなることになる。

#### 【0037】

ここで、成分(A)の極限粘度が10dL/g以下では、熔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、熔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%を越えると、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。

40

#### 【0038】

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、10～18質量%の範囲内であることが特に好ましい。

#### 【0039】

成分(B)の極限粘度が0.5dL/gより小さいと、熔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を越えると、粘度が

50

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%を越えると、熔融張力が低くなり、これも好適な押出成形の実施が困難となる場合がある。

【0040】

成分(B)の極限粘度は、前記したように0.5~3.0 dL/gの範囲内であることが好ましいが、0.8~2.0 dL/gの範囲内であることが好ましく、1.0~1.5 dL/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、82~90質量%の範囲内であることが特に好ましい。

10

【0041】

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 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン以外の $\alpha$ -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。

【0042】

また、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)が100g/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分を越えると、多段重合体の熔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。

【0043】

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における熔融張力(MT)との関係が、下記式(III)を具備することが好ましい。

20

【0044】

【数6】

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

【0045】

ここで、230におけるメルトフローレート(MFR)と、230における熔融張力(MT)との関係が、前記式(III)を具備しない場合にあっては、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。

30

【0046】

なお、プロピレン系多段重合体が前記した式(III)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。

【0047】

また、プロピレン系多段重合体は、熔融状態の動的粘弾性(角周波数 $\omega$ 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10 rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(10)$ と、角周波数が1 rad/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。

40

【0048】

同様に、プロピレン系多段重合体は、熔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0.1 rad/sの場合の貯蔵弾性率 $G'(0.1)$ と、角周波数が0.01 rad/s

50



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、押出発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。

【0049】

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  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて製造することができる。

【0050】

(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

【0051】

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プロマイド、(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あげることができる。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、クロライドまたはプロマイドであり、特に前者が通常である。

【0052】

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、 $-60 \sim 60$ 、好ましくは  $-30 \sim 30$  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  $-60$  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  $60$  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化水素溶媒下において実施することが好ましい。

【0053】

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。

【0054】

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、

10

20

30

40

50

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。

【0055】

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。

【0056】

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。

【0057】

エーテル化合物の使用量は、三塩化チタン1molあたり、一般に0.05~3.0mol、好ましくは0.5~1.5molの範囲とすればよい。エーテル化合物の使用量が0.05mol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3.0mol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。

【0058】

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。

【0059】

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

【0060】

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。

【0061】

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 $\alpha$ -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、10mol ppm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。

【0062】

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 $\alpha$ -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/s、好ましくは0.39~1.18MPa/sの条件下でスラリー重合して製造することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0063】

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~1.47MPa/s、好ましくは0.19~1.18MPa/s、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。

## 【0064】

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のオレフィンを共重合させることが好ましい。

10

## 【0065】

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。

20

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。

## 【0066】

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。

## 【0067】

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分を越えると、押出発泡体の成形不良が生じる場合がある。

30

## 【0068】

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を越えると、押出発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。

## 【0069】

この樹脂組成物は、溶融状態の動的粘弾性(角周波数と貯蔵弾性率 $G'$ 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。

40

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、押出発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。

## 【0070】

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

50

0.01 rad/s の場合の貯蔵弾性率  $G'(0.01)$  との比である  $G'(0.1)/G'(0.01)$  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、押出発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。

#### 【0071】

ここで、押出発泡体が延伸される場合では、緩和時間が 1 ~ 10 s の範囲における成分が、押出発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、角周波数が 1 rad/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、角周波数が 10 rad/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、押出発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。

10

#### 【0072】

また、気泡成長の最終段階での破泡や、押出発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を見出された。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。

20

#### 【0073】

なお、この樹脂組成物を含め、本発明の押出発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、成形する押出発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。

30

#### 【0074】

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っては、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、所望の押出発泡体を成形するようにしてもよい。

#### 【0075】

本発明の押出発泡体は、前記したプロピレン系樹脂を押出発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、管状のダイから押出発泡することができる公知の押出発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。このような押出発泡成形装置としては、例えば、特開 2004 - 237729 号に開示された、2 台の押出機が接続されたタンデム型押出発泡成形装置を使用するようにしてもよい。

40

#### 【0076】

また、本発明のプロピレン系樹脂押出発泡体を製造する場合において、高い発泡倍率とした上で、連続気泡構造を確実に形成するためには、熔融混練されたプロピレン系樹脂を押出用ダイから押出発泡するにあたり、この押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる部分において、下記式 (I) で表される圧力勾配 ( $k$ ) を  $50 \text{ MPa/m} < k < 800 \text{ MPa/m}$ 、及び下記式 (II) で表される減圧速

50

度 (v) を  $5 \text{ MPa/s}$   $v = 100 \text{ MPa/s}$  となるようにすればよい。

【0077】

【数7】

$$\text{圧力勾配}(k) = \frac{M}{(A/\pi)^{\frac{(1+n)}{2}}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)Q}{nA} \right\}^n \dots\dots (I)$$

【0078】

【数8】

$$\text{減圧速度}(v) = \frac{M}{(A/\pi)^{\frac{(1+n)}{2}}} \left\{ \frac{2^{\frac{1}{n}}(1+3n)}{n} \right\}^n \left( \frac{Q}{A} \right)^{(n+1)} \dots\dots (II)$$

(式(I)および式(II)中、M及びnは物質定数、Aは押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置における当該断面積 ( $\text{mm}^2$ )、Qはダイの出口を通過するプロピレン系樹脂の体積流量 ( $\text{mm}^3/\text{s}$ )、をそれぞれ示す)

【0079】

ここで、連続気泡構造を形成することは、換言すれば発泡体に破泡を形成させることになるが、一般に、破泡現象は、次のようなメカニズムで発生すると考えられている。

すなわち、通常の破泡現象は、気泡の成長過程において、発泡ガスの体積分率が増大してくると、隣接した気泡間の熔融状態の樹脂が局所的に薄肉化して変形しやすくなり、更なる気泡の成長にともない局所的な大変形が進行し気泡間が破れる破泡(現象1)、気泡の成長後において、樹脂の粘弾性的性質による残留応力により気泡間の局所的薄肉部が更に進行し気泡間が破れる破泡(現象2)、及び発泡体に外的な変形が加わり、薄く変形しやすい気泡間が選択的に大変形して破れる破泡(現象3)が略同時に起こるものと考えられている。

【0080】

一方、非架橋ポリプロピレン系樹脂を用いた押出發泡成形においては、樹脂の熔融張力が不足しているため、そのような樹脂で構成された気泡が十分成長、壁面を形成して安定状態となる前に、前記したうちの(現象1)のメカニズムによる破泡が発生し、十分な発泡倍率の押出發泡体を得ることができなかった。

また、気泡の成長過程において気泡が破れてしまうと、多数個の気泡が繋がることによりガスの連続相が形成されてしまい、これを通してガスが発泡体の外部に逃げってしまうため、ガスを押出發泡体の内部に閉じこめておくことができず、高い発泡倍率の発泡体を形成することができないのである。

【0081】

このようにして、連続気泡構造の形成(破泡の形成)は、発泡倍率を低下させることによるため、連続気泡構造を備え(独立気泡率が40%未満であり)、発泡倍率を10倍以上とした高発泡倍率の押出發泡体を得るには、押出發泡体における壁面が形成されるまで破泡がなるべく生じないようにして、押出發泡体内のガスが外部に漏れることを防止する必要があり、十分な高発泡率が形成されつつある状態、または形成された後に気泡が破れ、連続相が形成され、この連続相が形成された段階では押出發泡体の骨格(壁面の形成)がある程度なされて形状が安定化しており、ガスが外部に逃げないような状態である必要がある。

更には、押出發泡体に優れた吸音特性を付与するには、破泡構造を形成した連続気泡構造からなることに加え、発泡体内部での十分な吸音効果を発現させるため、発泡倍率を高くする(10倍以上、好ましくは20倍以上)としなければならない。

10

20

30

40

50

## 【0082】

このためには、ダイ出口におけるせん断変形により破泡を適度に促進しつつも、気泡成長過程における破泡による発泡倍率の低下が少なくなるようにダイ出口における圧力勾配を適切な範囲内に設定し、かつ、適度な気泡径の大きさとなる気泡核生成密度となるようにダイ出口における減圧速度を適切な範囲に設定すればよいのである。

すなわち、ダイ出口における圧力勾配と減圧速度の適切な範囲を規定することにより（圧力勾配（ $k$ ）について、 $50\text{MPa/m} < k < 800\text{MPa/m}$ 、減圧速度（ $v$ ）について、 $5\text{MPa/s} < v < 100\text{MPa/s}$ ）、連続気泡構造と十分な発泡倍率を併せ持ち、吸音特性に優れたポリプロピレン発泡体を簡便な手段により得ることができることになる。

10

## 【0083】

これに対して、圧力勾配（ $k$ ）が $50\text{MPa/m}$ より小さいと、ダイ内部での破泡の発生が顕著となり、発泡倍率が10倍以上といった、十分な発泡倍率の押出發泡体を得ることができない場合がある。一方、圧力勾配（ $k$ ）が $800\text{MPa/m}$ を超えると、連続気泡構造の形成が困難となる。圧力勾配（ $k$ ）は、 $100\text{MPa/m} < k < 500\text{MPa/m}$ の範囲内とすることが特に好ましい。

## 【0084】

また、減圧速度（ $v$ ）が $5\text{MPa/s}$ より小さいと、ダイ内部での破泡の発生が顕著となり、発泡倍率が10倍以上といった、十分な発泡倍率の押出發泡体を得ることができない場合がある。一方、減圧速度（ $v$ ）が $100\text{MPa/s}$ を超えると、連続気泡構造の形成が困難となり、吸音特性が更に低下することになる。減圧速度配（ $v$ ）は、 $20\text{MPa/s} < v < 60\text{MPa/s}$ の範囲内とすることが特に好ましい。

20

## 【0085】

ここで、前記した式（I）および式（II）にあつては、プロピレン系樹脂の物質定数である $M$ （前記したように、材料の粘性の程度を示すパラメータであり、材料の粘度や温度によって変化する）は $500 \sim 30000$ （ $\text{Pa} \cdot \text{S}^n$ ）程度、また $n$ （同様に、材料の非ニュートン性を示すパラメータ）は $0.2 \sim 0.6$ 程度であるので、前記した圧力勾配（ $k$ ）について、 $50\text{MPa/m} < k < 800\text{MPa/m}$ 、また減圧速度（ $v$ ）について、 $5\text{MPa/s} < v < 100\text{MPa/s}$ となるようにするためには、押出用ダイ出口部における流れ方向と垂直な流路の断面積が最小となる位置における当該断面積 $A$ を $0.1 \sim 4.0\text{mm}^2$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.0\text{mm}^2$ として、一つのダイ出口部を通過するプロピレン系樹脂の体積流量 $Q$ （内管ダイ一つ当たり）を $5 \sim 300\text{mm}^3/\text{s}$ 、好ましくは $10 \sim 150\text{mm}^3/\text{s}$ となるようにすればよい。

30

## 【0086】

なお、本発明の製造方法にあつては、押出用ダイ出口近傍における樹脂流路径が一定でないことを考慮した（例えば、押出用ダイの出口近傍において、樹脂流路の径が小さくなる、すなわち、押出用ダイの出口近傍の樹脂流路における、流れ方向と垂直方向の断面積が最小となる位置が生じることを考慮した）ものであり、押出用ダイの出口近傍において、樹脂流路の径が略一定であり、断面積も略一定である場合には、式（I）及び式（II）における断面積 $A$ としては、かかる一定となる断面積を採用すればよい。

40

## 【0087】

また、押出發泡体を製造するにあつては、例えば、複数の管状ダイが集まって構成される管状ダイ集合体から多数の細条を押出發泡したり、また、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押出發泡体を、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、特開昭53-1262号公報等によっても公知である。

50

## 【0088】

このような押出発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、押出用ダイの出口における圧力損失が3MPa/sから50MPa/s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。

なお、このように、複数の管状ダイを集めて構成された管状ダイ集合体等を使用する場合にあっては、管状ダイ等の一つ一つの孔の圧力勾配(k)及び減圧速度(v)が、前記した式(I)及び式(II)の要件を具備するようにすればよい。

10

## 【0089】

また、押出発泡体を製造するにあたり、押出発泡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。

## 【0090】

なお、前記した物理発泡にあっては、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することが好ましい。

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、7.4MPa/sである。また、超臨界状態の炭酸ガスや窒素ガスは、樹脂材料に対して4~15質量%程度注入するようにすればよく、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。

20

## 【0091】

押出発泡体の形状は、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、凸状、凹状等の公知の形状を採用することができる。

30

## 【0092】

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発泡体によれば、前記したように、気泡間と繋がっている連続的な空気層が形成される連続気泡構造が好適に形成されているとともに、発泡倍率が10倍以上であるため、発泡体中の空気層の割合が高くなることにより、吸音性能に優れた押出発泡体を提供することができる。

更には、発泡倍率を10倍以上とすることにより、発泡体も軽量となり、取り扱い性も優れることとなる。

## 【0093】

また、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発泡体も、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発泡体を低コストで提供することが可能となる。

40

## 【0094】

本発明の押出発泡体は、このようにして吸音性能に優れるので、自動車分野の構造材料(天井、フロア、ドアなどの内装の構成部材)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。

## 【0095】

50

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】

【0096】

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。

[1] 試験例 1

10

以下に述べる製造例、実施例における物性値等は、次の方法で測定した。

【0097】

[製造例、実施例における物性値等]

(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。

【0098】

(2) 極限粘度 [ ] :

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

20

【0099】

【数9】

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

[ ]<sub>total</sub> : プロピレン重合体全体の極限粘度 (dL/g)

[ ]<sub>1</sub> : 成分1の極限粘度 (dL/g)

W<sub>1</sub> : 成分1の質量分率 (質量%)

W<sub>2</sub> : 成分2の質量分率 (質量%)

30

【0100】

(3) メルトフローレート (MFR) :

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

【0101】

(4) 溶融張力:

キャピログラフ1C(東洋精機(株)製)を使用し、測定温度230、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。

40

【0102】

(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

歪み : 30%

周波数 : 100rad/s ~ 0.01rad/s

【0103】

[製造例1]

50



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）20 g を加えた。これを攪拌しながら 20 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 1 g あたり 0.8 g のプロピレンが重合した予備触媒成分を得た。

【 0 1 0 4 】

( 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、全圧 0.78 MPa/s 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 151 g 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 14.1 dL/g であった。その後、内温を 40 以下に降温させ、攪拌を緩め、脱圧した。

【 0 1 0 5 】

( iii ) プロピレンの重合（ 2 段階目）：

脱圧後、再び内温を 60 として、水素を 0.15 MPa/s 加えて攪拌しながらプロピレンを導入した。全圧 0.78 MPa/s でプロピレンを連続的に供給しながら、60 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 1.16 dL/g であった。

【 0 1 0 6 】

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 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 3.1 kg を得た。

【 0 1 0 7 】

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 1.08 dL/g と求められた。

【 0 1 0 8 】

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 600 ppm、中和剤としてステアリン酸カルシウムを 500 ppm 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、20 mm）で温度を 230 として熔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。

【 0 1 0 9 】

（プロピレン系多段重合体の物性及び樹脂特性）

10

20

30

40

【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

10

## 【 0 1 1 0 】

## [ 実施例 1 ]

プロピレン系樹脂押出発泡体（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を成形材料として、特開 2004-237729 号公報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 50 mm の単軸押出機と、スクリュ径が 35 mm 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。断面積は全てほぼ同一）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。

20

なお、発泡は、50 mm 単軸押出機にて、CO<sub>2</sub> 超臨界流体を注入することにより行った。

## 【 0 1 1 1 】

すなわち、50 mm 単軸押出機により、成形材料を溶融させながら、CO<sub>2</sub> 超臨界流体を注入して、当該流体を溶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、

30

接続された 35 mm 単軸押出機から、35 mm 単軸押出機におけるダイ出口の樹脂温度が 185 °C となるようにして押し出し、押出発泡体を成形した。製造条件の詳細を下記に示した。

なお、35 mm 単軸押出機のダイ出口における樹脂温度は、例えば、熱電対温度計により測定した値を採用すればよく、この樹脂温度が、発泡しながら押し出された溶融樹脂の温度と考えることができる。

なお、この条件により、式 (I) で算出される圧力勾配は 450 MPa / m、式 (II) で算出される減圧速度は 60 MPa / s であった。

## 【 0 1 1 2 】

## ( 製造条件 )

CO<sub>2</sub> 超臨界流体 : 7 質量%

押出量 : 8 kg / hr

ダイ出口上流部樹脂圧力 : 6 MPa / s

ダイ出口における円管ダイ 1 個あたりの流量 : 100 mm<sup>3</sup> / s

1 つのダイ出口の直径 : 1 mm

流路の断面積 : 0.79 mm<sup>2</sup>

ダイ出口での押出温度 : 185 °C

40

## 【 0 1 1 3 】

## [ 実施例 2 ]

実施例 1 に示した方法において、製造条件を下記の条件に変更した以外は、実施例 1 に

50

示した方法と同様な方法を用いて、押出發泡された細条が多数集束された板状の押出發泡細条集束体であるプロピレン系樹脂押出發泡体を製造した。

なお、この条件により、式(Ⅰ)で算出される圧力勾配は $600\text{MPa/m}$ 、式(Ⅱ)で算出される減圧速度は $79\text{MPa/s}$ であった。

【0114】

(製造条件)

$\text{CO}_2$  超臨界流体 : 7質量%

押出量 :  $8\text{kg/hr}$

ダイ出口上流部樹脂圧力 :  $8\text{MPa/s}$

ダイ出口における円管ダイ1個あたりの流量 :  $66\text{mm}^3/\text{s}$

1つのダイ出口の直径 :  $0.8\text{mm}$

流路の断面積 :  $0.50\text{mm}^2$

ダイ出口での押出温度 :  $185$

10

【0115】

[比較例1]

実施例1に示した方法において、製造条件を下記の条件に変更した以外は、実施例1に示した方法と同様な方法を用いて、押出發泡された細条が多数集束された板状の押出發泡細条集束体であるプロピレン系樹脂押出發泡体を製造した。

なお、この条件により、式(Ⅰ)で算出される圧力勾配は $730\text{MPa/m}$ 、式(Ⅱ)で算出される減圧速度は $150\text{MPa/s}$ であった。

20

【0116】

(製造条件)

$\text{CO}_2$  超臨界流体 : 7質量%

押出量 :  $8\text{kg/hr}$

ダイ出口上流部樹脂圧力 :  $9\text{MPa/s}$

ダイ出口における円管ダイ1個あたりの流量 :  $100\text{mm}^3/\text{s}$

1つのダイ出口の直径 :  $0.8\text{mm}$

流路の断面積 :  $0.50\text{mm}^2$

ダイ出口での押出温度 :  $185$

30

【0117】

[比較例2]

実施例1に示した方法において、製造条件を下記の条件に変更した以外は、実施例1に示した方法と同様な方法を用いて、押出發泡された細条が多数集束された板状の押出發泡細条集束体であるプロピレン系樹脂押出發泡体を製造した。

なお、この条件により、式(Ⅰ)で算出される圧力勾配は $830\text{MPa/m}$ 、式(Ⅱ)で算出される減圧速度は $46\text{MPa/s}$ であった。

【0118】

(製造条件)

$\text{CO}_2$  超臨界流体 : 7質量%

押出量 :  $8\text{kg/hr}$

ダイ出口上流部樹脂圧力 :  $10\text{MPa/s}$

ダイ出口における円管ダイ1個あたりの流量 :  $11\text{mm}^3/\text{s}$

1つのダイ出口の直径 :  $0.5\text{mm}$

流路の断面積 :  $0.20\text{mm}^2$

ダイ出口での押出温度 :  $185$

40

【0119】

そして、このようにして得られた実施例1, 2及び比較例1, 2の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結果を表2に示す。

【0120】

50

(測定条件)

発泡倍率 : 得られた押出發泡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。

独立気泡率 : ASTM D 2856 に準拠して測定した。

平均セル径 : ASTM D 3576 - 3577 に準拠して測定した。

【0121】

(測定結果)

【表2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
物質定数 $M(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$ (185°Cでの値)	6000	←	←	←
物質定数 $n$	0.4	←	←	←
CO <sub>2</sub> 超臨界流体(質量%)	7	7	7	7
ダイ出口上流部の樹脂圧力(MPa)	6	8	9	10
ダイ出口における流量(mm <sup>3</sup> /s)(注1)	100	66	100	11
ダイ出口の直径(注1)	1	0.8	0.8	0.5
流路の断面積(mm <sup>2</sup> )(注1)	0.79	0.50	0.50	0.20
ダイ出口における樹脂温度(°C)	185	185	185	185
圧力勾配(MPa/m)(注2)	450	600	730	830
減圧速度(MPa/s)(注3)	60	79	150	46
発泡倍率(倍)	24	26	30	32
独立気泡率(%)	10	15	65	60
発泡セルの平均セル径( $\mu\text{m}$ )	720	300	170	150

10

20

30

(注1) 円管ダイ1つあたりの値

(注2) 式(I)による計算値

(注3) 式(II)による計算値

【0122】

表2の結果より、式(I)で表される圧力勾配( $k$ )が50MPa/m  $k$  800MPa/m、式(II)で表される減圧速度( $v$ )が5MPa/s  $v$  100MPa/sとした実施例1及び実施例2で得られたプロピレン系樹脂押出發泡体は、発泡倍率は10倍以上、独立気泡率は40%未満、また、平均セル径も0.005~5.0mmの範囲内であった。

一方、式(II)で表される減圧速度( $v$ )が100MPa/sを超える(150MPa/s)比較例1及び式(I)で表される圧力勾配( $k$ )が800MPa/mを超える(830MPa/m)比較例2は、独立気泡率が高く、連続気泡構造が形成されていないものであった。

40

【0123】

また、図2は、実施例1で得られたプロピレン系樹脂押出發泡体の断面の電子顕微鏡写真である(倍率 75倍)。

図2より、実施例1で得られたプロピレン系樹脂押出發泡体は、平均セル径が0.005~5.0mmの発泡セルが無数に並んだ連続気泡構造が形成されていることが確認できる。

【0124】

50

そして、実施例 1 及び実施例 2 のプロピレン系樹脂押出発泡体について、常法を用いて吸音性能及び制振性能を評価したところ、良好な結果を得ることができた。

【 0 1 2 5 】

[ 2 ] 試験例 2

試験例 2 として、製造例 1 に示したプロピレン系多段重合体を成形材料として成形した独立発泡体および連続発泡体に対して、吸音特性の評価を行った。

以下、実施例 3 ~ 6 および比較例 3 ~ 4 について、次項の測定条件で測定を行うとともに、吸音特性を評価した結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 6 】

( 測定条件 )

[ 比較例 3 ]

発泡倍率 : 1 倍

セル径 : 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 0 %

10

【 0 1 2 7 】

[ 比較例 4 ]

発泡倍率 : 3 0 倍

セル径 : 1 0 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 0 %

【 0 1 2 8 】

[ 実施例 3 ]

発泡倍率 : 3 0 倍

セル径 : 1 0 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 2 %

20

【 0 1 2 9 】

[ 実施例 4 ]

発泡倍率 : 3 0 倍

セル径 : 1 0 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 5 %

【 0 1 3 0 】

[ 実施例 5 ]

発泡倍率 : 3 0 倍

セル径 : 1 0 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 8 %

30

【 0 1 3 1 】

[ 実施例 6 ]

発泡倍率 : 3 0 倍

セル径 : 1 0 0  $\mu$  m

破泡部総面積の割合 : 1 0 %

【 0 1 3 2 】

上記の条件で、吸音率の測定を行った。また、吸音率の測定では、吸音率計測システム 9 3 0 2 型 ( リオン株式会社 ) を用い、I S O 1 0 5 3 4 - 2 に準拠し、垂直入射吸音率を評価した。

40

【 0 1 3 3 】

( 測定結果 )

【表 3】

	発泡倍率 (倍)	セル径 ( $\mu\text{m}$ )	セル穴壁 総面積の 割合 (%)	吸音特性 (%)		
				500(Hz)	1000(Hz)	2000(Hz)
比較例 3	1	0	0	10	6	3
比較例 4	30	100	0	18	22	29
実施例 3	30	100	2	20	32	40
実施例 4	30	100	5	24	45	49
実施例 5	30	100	8	25	50	55
実施例 6	30	100	10	26	55	59

10

## 【0134】

表 3 の結果より、破泡部つまりセル壁の穴の総面積の割合を 2% 以上とし、連通状態を形成することによって、吸音特性が向上することを確認した。

また、電子顕微鏡 VE-7800 ( (株) KEYENCE 社 ) で写した電子顕微鏡写真を図 2 に示す。

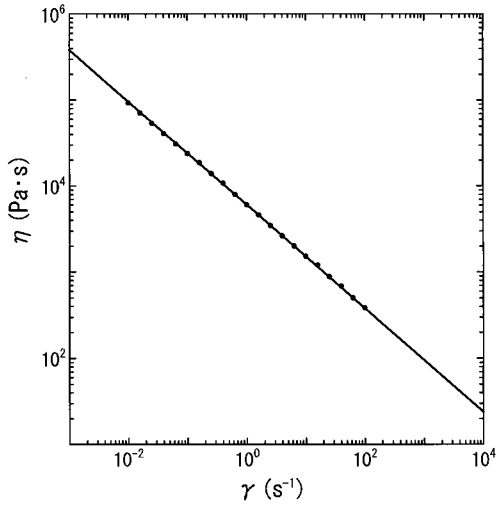
20

## 【産業上の利用可能性】

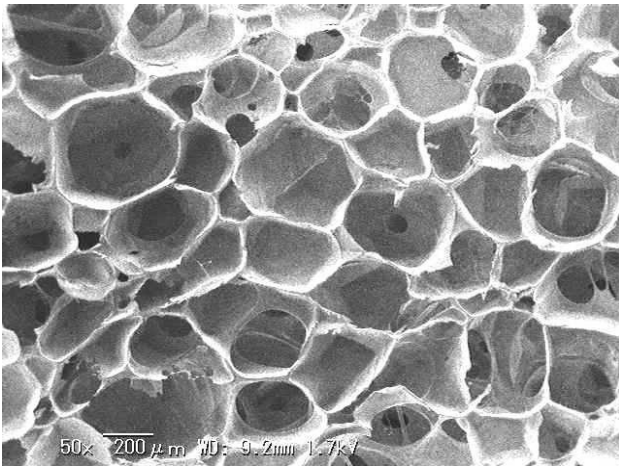
## 【0135】

本発明のプロピレン系樹脂押出發泡体及びプロピレン系樹脂押出發泡体の製造方法は、吸音性能に優れるので、例えば、建築や土木分野、自動車分野において吸音性能を必要とされる構造材料 (例えば、建材や、自動車の天井、フロア、ドアなどの内装の構成部材) 及びその製造方法について有利に使用できる。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2004-500998(JP,A)  
特開2002-348396(JP,A)  
特開2003-165858(JP,A)  
特開2001-001384(JP,A)  
特開平09-057811(JP,A)  
特表2002-511917(JP,A)  
特表2002-501443(JP,A)  
特開2002-178393(JP,A)  
特開2000-043076(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/04-9/14

B29C 47/92

B29C 67/20