

明 細 書

発明の名称：ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、発泡ブロー成形技術によるポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、中空状の発泡成形体が、自動車の空調ダクト等に好適に使用されている。発泡ブロー成形体は、例えば、押出機により発泡剤と基材樹脂とを熔融混練し、これをダイから押出して形成した発泡パリソンを分割成形型内に配置し、該発泡パリソン内に加圧気体を吹き込んでブロー成形することにより製造される（以下、この成形方法を単に「発泡ブロー成形」ともいう。）。

[0003] 発泡ブロー成形体から構成される空調ダクト等の基材樹脂として、耐熱性と剛性とのバランスに優れていることから、ポリプロピレン系樹脂が用いられることが多い。さらに、ポリプロピレン系樹脂の中でも、熔融張力が大きなポリプロピレン系樹脂（以下、HMS－PPともいう。）を用いることが提案された（特許文献１）。このHMS－PPは、分子鎖中に分岐構造を有し、押出發泡特性に優れているものである。このHMS－PPを用いることにより、低見掛け密度の良好な発泡成形体を得ることができるようになった。

[0004] しかし、前記HMS－PPは高価であり、発泡成形体の製造コストの低減が望まれていた。この問題を解決するために、分岐状ポリプロピレン系樹脂に汎用の直鎖状ポリプロピレン系樹脂を加え、さらに発泡成形体の回収により得られる回収原料を加えた混合樹脂を基材樹脂として使用することが提案された（特許文献２）。この方法により、発泡成形体の製造コストを低減することができるようになった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第99／28111号

特許文献2：特開2004－122488号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、近年、自動車の空調ダクトとして、より複雑な形状のものが求められるようになってきた。

ブロー成形においては、パリソンが分割成型型に挟み込まれる。このとき、パリソンが成形キャビティの周縁部により挟み込まれた部分は、パリソンの対向する内面同士が融着してピンチオフ部が生じる。このピンチオフ部から外側がバリと呼ばれる余剰部分となり、最終的にこのバリが取り除かれることにより成形体を得られる。

発泡成形体の形状が複雑になるとバリの発生量も増える。したがって、コストダウンの観点から、バリの略全量を回収して発泡成形体の原料として再利用することが望まれている。

また、分岐状ポリプロピレン系樹脂の分岐鎖は切れやすいため、該樹脂が押出機で混練されると、その分岐鎖が切れて、樹脂の溶融張力が低下し、押出発泡特性が低下する。実際の発泡成形体の生産においては、バリなどの回収原料は、押出機による混練を繰り返し受けた分岐状ポリプロピレン系樹脂を含むため、押出發泡特性が著しく低下しやすくなる。

[0007] このような押出發泡特性に劣る回収原料を多量に使用して、低見掛け密度の発泡成形体を製造しようとする、押出發泡性及びブロー成形性（以下、両者を併せて発泡ブロー成形性ともいう。）が悪化し、発泡成形体中に過大気泡が発生したり、成形体の内面荒れが発生したり、穴あきが発生したりして、良好な発泡成形体を安定して製造することが困難となる場合があった。

[0008] 本発明は、回収原料を多く使用した場合であっても、低見掛け密度の良好なポリプロピレン系樹脂発泡成形体を安定して製造することができる方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、次に示すポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法が提供される。

[1] 基材樹脂と物理発泡剤とを混練してなる発泡性溶融樹脂をダイから押出して発泡パリソンを形成し、該発泡パリソンをブロー成形してポリプロピレン系樹脂発泡成形体を製造する方法において、

該基材樹脂が、分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)と、直鎖状ポリプロピレン系樹脂(B)と、該発泡成形体の製造過程で回収された回収原料(C)とを含み、ここで、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)の溶融張力(230℃)が100mNを超えると共に、メルトフローレイト(230℃、荷重2.16kg)が0.1~15g/10分であり、

該直鎖状ポリプロピレン系樹脂(B)の溶融張力(230℃)が30mN未満(但し、0を含まず)であると共に、メルトフローレイト(230℃、荷重2.16kg)が5~25g/10分であり、

該回収原料(C)の溶融張力(230℃)が5~50mNであると共に、メルトフローレイト(230℃、荷重2.16kg)が2~50g/10分であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)の融点 $T_m A$ と、該直鎖状ポリプロピレン系樹脂(B)の融点 $T_m B$ との差 $[T_m A - T_m B]$ が-5~5℃であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)の結晶化温度 $T_c A$ と、該直鎖状ポリプロピレン系樹脂(B)の結晶化温度 $T_c B$ との差 $[T_c A - T_c B]$ が0~10℃であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)の該基材樹脂中の配合量が該基材樹脂100重量%に基づき5重量%以上20重量%未満であり、該回収原料(C)の該基材樹脂中の配合量が該基材樹脂100重量%に基づき65重量%を超え90重量%以下であり、

該基材樹脂中の該分岐状ポリプロピレン系樹脂(A)の配合量の該直鎖状

ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の配合量に対する重量比（Ａ：Ｂ）が、８０：２０～４０：６０であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔２〕前記直鎖状ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）のメルトフローレート（２３０℃、荷重２．１６ｋｇ）が１０～２５ｇ／１０分であることを特徴とする前記１に記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔３〕前記回収原料（Ｃ）の溶融張力（２３０℃）が５以上３０ｍＮ未満であることを特徴とする前記１又は２に記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔４〕前記物理発泡剤が、無機系物理発泡剤であることを特徴とする前記１～３のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔５〕前記発泡成形体の見掛け密度が０．１０～０．３５ｇ／ｃｍ^３であることを特徴とする前記１～４のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明の製造方法によれば、基材樹脂として特定の分岐状ポリプロピレン系樹脂に加えて特定の直鎖状ポリプロピレン系樹脂と特定の回収原料を特定量配合することにより、回収原料を多量に配合した場合であっても、低見掛け密度の良好なポリプロピレン系樹脂発泡成形体を安定して製造することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕 〔図１〕図１は、本発明の製造方法に用いられる装置の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

〔００１２〕 以下、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法について詳細に説明する。

本発明においては、ポリプロピレン系樹脂等の原料と物理発泡剤とを混練してなる発泡性溶融樹脂をダイから押出して発泡パリソンを形成し、発泡パ

リソンをブロー成形してポリプロピレン系樹脂発泡成形体（以下、単に発泡成形体ともいう。）が製造される。

[0013] 次に、本発明の発泡成形体の製造方法の一例を、図面を用いて説明する。まず、図1に示すように、押出機（図示せず）内で基材樹脂と物理発泡剤とを混練して得られる発泡性溶融樹脂をダイ2から、ダイ直下に位置する所望形状の分割形式の成型型3、3間に押出して、発泡パリソン1を形成する（押出発泡工程）。次に、軟化状態にある発泡パリソン1の下部をピンチ（図示せず）により閉鎖し、発泡パリソン内に気体を吹き込み、内部の圧力を高めて発泡パリソンを拡張させる（プリブロー工程）。その後、成型型3、3を閉じることにより発泡パリソン1を成型型で挟み込み（型締め工程）、成型型3で挟み込まれた発泡パリソン1の中空部に気体を吹き込んで、発泡パリソン1の外表面を成型型の内面に押し付けて中空状に成形し（ブロー成形工程）、冷却後、成型型からバリ付きの発泡成形体を取り出し、バリを取り除くことにより中空状の発泡成形体を得られる。バリや発泡成形体製品の不良品などの廃物は回収され（原料回収工程）、以下に述べる回収原料（C）として再利用される。

なお、図1に記載の発泡パリソンは発泡体のみで構成されているが、これに非発泡の樹脂層を積層して、多層パリソンとして押出し、多層の成形体を得ることもできる。また、図1には、筒状の発泡パリソンを図示したが、シート状の発泡パリソンであってもよい。

なお、本発明の方法においては、押出機とダイ3との間に、またはダイ内にアキュムレーターを配置することが好ましい。

[0014] 前記発泡パリソンの形成に用いる基材樹脂は、分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）と直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）と回収原料（C）とを特定の割合で配合して得られる（基材樹脂配合工程）。但し、本発明においては、これ以外の成分を基材樹脂に配合することもできる。

[0015] 次に、分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）、直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）、回収原料（C）について説明する。なお、以下の説明において、分

岐状ポリプロピレン系樹脂（A）を樹脂（A）ともいい、直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）を樹脂（B）ともいう。

- [0016] 本発明においてはポリプロピレン系樹脂が用いられる。該ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、プロピレンに由来する構造単位が50重量%以上のプロピレン系共重合体が挙げられる。該共重合体としては、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテン共重合体、プロピレンーエチレンーブテン共重合体などのプロピレンとエチレン又は炭素数4以上の α オレフィンとの共重合体や、プロピレンーアクリル酸共重合体、プロピレンー無水マレイン酸共重合体等が例示される。なお、これらの共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれでもよい。さらに、ポリプロピレン系樹脂には、プロピレン単独重合体中又はプロピレンーエチレンランダム共重合体などのプロピレン共重合体中に、エチレンープロピレンージエン共重合体などのゴム成分が分散している耐衝撃性ポリプロピレンも包含される。

ポリプロピレン系樹脂の融点は、通常130～170℃程度の範囲である。

- [0017] 本発明における基材樹脂を構成する樹脂（A）は、前記ポリプロピレン系樹脂の中において、分子構造中に自由末端長鎖分岐を有するものである。

樹脂（A）の具体例としては、ボレアリス社製の分岐状ホモポリプロピレン（商品名：WB130、WB135、WB140）、サンアロマー社製の分岐状ホモポリプロピレン樹脂（商品名：PF814）等が挙げられる。

- [0018] 分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の230℃における溶融張力は100mN超である。該溶融張力が低すぎると、過大気泡等が発生し、良好な発泡成形体を得られないおそれがある。かかる観点から、樹脂（A）の溶融張力は好ましくは150mN以上、より好ましくは200mN以上である。

一方、その上限は、好ましくは500mN、より好ましくは450mNである。

なお、本発明において、230℃における溶融張力を溶融張力（230℃

）と表し、以下の説明において、溶融張力をMTともいう。

[0019] 樹脂（A）の230℃、荷重2.16kgの条件にて測定されるメルトフローレイトは0.1～15g／10分である。該メルトフローレイトが小さすぎると樹脂（A）を含む樹脂の溶融時の流動性が悪化し、押出成形性が低下するおそれがある。一方、該メルトフローレイトが大きすぎると発泡パリのソンのドロダウンを抑制することが難しくなり、得られる発泡成形体の厚みムラが大きくなり、厚み精度に優れる良好な発泡成形体を得られないおそれがある。かかる観点から、樹脂（A）のメルトフローレイトの下限は、好ましくは0.5g／10分であり、より好ましくは1／10分である。また、その上限は、好ましくは10g／10分であり、より好ましくは5g／10分である。

なお、本発明において、230℃、荷重2.16kgの条件にて測定されるメルトフローレイトをメルトフローレイト（230℃、荷重2.16kg）と表し、以下の説明において、メルトフローレイトをMFRともいう。

[0020] 樹脂（A）は、ホモポリプロピレン、耐衝撃性ポリプロピレン、又はこれらの混合物であることが好ましく、これらの中でもホモポリプロピレンであることがより好ましい。樹脂（A）の融点は、好ましくは155～165℃であり、より好ましくは157～162℃である。

[0021] 樹脂（A）は分岐構造を有するため、樹脂（A）がホモポリプロピレン又は耐衝撃性ポリプロピレンである場合、同じ融点を有する同種の直鎖状のポリプロピレン系樹脂の結晶化温度よりも高い結晶化温度を有する傾向にある。樹脂（A）の結晶化温度は、樹脂（A）の融点よりも15～25℃程度低い温度となる。

[0022] 本発明における樹脂（B）は、前記ポリプロピレン系樹脂の中において、直鎖状の分子鎖を有するものである。

[0023] 樹脂（B）の溶融張力（230℃）は30mN未満（但し、0を含まず）である。直鎖状ポリプロピレン系樹脂が高い溶融張力を有すると、そのメルトフローレイトも小さくなる。したがって、該溶融張力が30mN以上であ

ると、押出時に溶融した基材樹脂が発熱しやすくなるため、過大気泡等が発生しやすくなり、良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、樹脂（B）の溶融張力は好ましくは15 mN以下（0を含まない）であり、より好ましくは10 mN以下（0を含まない）である。

[0024] 樹脂（B）のメルトフローレイト（230℃、荷重2.16 kg）は5～25 g／10分である。該メルトフローレイトが小さすぎると、樹脂（B）を含む基材樹脂の溶融時の流動性が悪化し、ダイ内でのせん断により発熱しやすくなり、押出成形性が低下するおそれがある。

一方、該メルトフローレイトが大きすぎると、発泡パリソンがドロダウンスしやすくなり、得られる発泡成形体の厚みムラが大きくなって、厚み精度に優れる良好な発泡成形体を得られないおそれがある。かかる観点から、その下限は好ましくは10 g／10分であり、より好ましくは12 g／10分である。一方、その上限は、好ましくは20 g／10分である。

なお、該メルトフローレイトが10～25 g／10分であると、低見掛け密度の発泡成形体をより安定して製造することができる。

[0025] 本発明において、樹脂（A）の融点 $T_m A$ と、樹脂（B）の融点 $T_m B$ との差 $[T_m A - T_m B]$ は-5～5℃である。該融点差が上記範囲内であると、回収原料を多く使用した場合であっても、発泡成形体の穴あきや、過大気泡等の発生が抑制される。この理由は、明らかではないが、両者の融点差が小さいことにより両者の相溶性が向上し、押出發泡時における樹脂の伸び、及びブロー成形時における樹脂の伸びが向上するためであると考えられる。したがって、例えば、樹脂（A）がホモポリプロピレンである場合には、樹脂（B）として、樹脂（A）の融点に近い融点を有するホモポリプロピレン及び耐衝撃性ポリプロピレンから選択される1又は2以上の樹脂を用いることが好ましい。

かかる観点から差 $[T_m A - T_m B]$ の下限は、好ましくは-4℃である。一方、その上限は好ましくは4℃である。

[0026] また、樹脂（A）の結晶化温度 $T_c A$ と、樹脂（B）の結晶化温度 $T_c B$ と

の差 $[T_m A - T_m B]$ は $0 \sim 10^\circ\text{C}$ であることを要する。すなわち、樹脂 (B) として、直鎖状ポリプロピレン系樹脂の中でも、融点に対して相対的に結晶化温度が高いものが用いられる。該結晶化温度の差が上記範囲内であると、回収原料を多く使用した場合であっても、発泡パリソンが発泡性及びブロー成形性に優れたものとなり、さらに内面状態が良好な発泡成形体を得られる。その理由は、明らかではないが、樹脂 (B) の結晶化温度が、樹脂 (A) の結晶化温度を超えず、かつ樹脂 (A) の結晶化温度に近いことにより、発泡時の気泡の成長を阻害しないと共に、発泡後の気泡膜の固定化が早く、ブロー成形前又はブロー成形の初期の段階で気泡構造の早期安定化が達成されるためであると考えられる。

かかる観点から、差 $[T_m A - T_m B]$ の上限は好ましくは 9°C である。

[0027] 樹脂 (B) は、ホモポリプロピレン、耐衝撃性ポリプロピレン、又はこれらの混合物であることが好ましく、これらの中でもホモポリプロピレンであることがより好ましい。

[0028] 本発明において、樹脂 (B) は、上記特定の M_T 、 MFR を有するとともに、樹脂 (A) との融点及び結晶化温度の差が特定範囲内にある直鎖状ポリプロピレン系樹脂である。このような樹脂 (B) を樹脂 (A) と回収原料 (C) と共に基材樹脂中に含むことにより、回収原料 (C) を多量に配合した場合であっても、低見掛け密度の良好なポリプロピレン系樹脂発泡成形体を安定して製造することができる。

[0029] 樹脂 (B) の具体例としては、プライムポリマー社製、ホモポリプロピレン (商品名: J105G、J106G) 等が挙げられる。

[0030] 本発明における回収原料 (C) は、ポリプロピレン系発泡成形体の製造過程で回収された樹脂である。即ち、該回収原料 (C) は、本発明の発泡成形体の各種の製造工程において発生する廃物である。廃物の例としては、混練工程や押出工程からの回収樹脂組成物、ブロー成形工程で生じたバリ、発泡成形体製品の不良品が挙げられる。これらの廃物は、回収された後、必要に応じ、粉碎、混練、リペレット化およびそれらの組み合わせから選ばれる適

宜の処理に付することができる。実際の生産においては、回収原料（C）は、再度、ポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造に使用されるため、押出機により繰り返し何度も混錬された樹脂（A）と樹脂（B）を含むこととなる。

[0031] したがって、回収原料（C）は、樹脂（A）と樹脂（B）とが押出機により1回以上混錬されたものを含む。さらに、基材樹脂として、オレフィン系熱可塑性エラストマー等の他の成分を配合した場合、回収原料（C）もオレフィン系熱可塑性エラストマー等を含むものとなる。

[0032] 回収原料（C）の溶融張力（230℃）は5～50mNである。通常、その上限は50mNであるが、発泡成形体製造時の基材樹脂中の樹脂（A）の配合量が少ない場合や、回収原料製造時の押出温度が高い場合などには、30mN未満となることもあり、さらには25mN未満となることもある。

一方、該溶融張力が小さすぎると、過大気泡等の発生を抑制できず、低見掛け密度の良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、その下限は好ましくは10mNである。

[0033] 回収原料（C）のメルトフローレイト（230℃、荷重2.16kg）は2～50g／10分である。該メルトフローレイトが大きすぎると、発泡パリスンのドロダウンが大きくなり、得られる発泡成形体に厚みムラが発生し、良好な発泡成形体を得られないおそれがある。かかる観点から、その上限は、好ましくは40g／10分である。

一方、該メルトフローレイトが小さすぎると、溶融した基材樹脂が発熱し、良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、その下限は好ましくは10g／10分であり、より好ましくは20g／10分である。

[0034] 上述したように、発泡成形体の実際の生産において、回収原料（C）は繰り返し使用されるため、回収原料（C）には、押出機中の混錬による多くの熱履歴が与えられたポリプロピレン系樹脂が含まれることとなる。熱履歴の回数が多くなると、回収原料（C）に含まれるポリプロピレン系樹脂の分岐鎖の切断が進み、回収原料（C）の溶融張力の低下や、メルトフローレイト

の増大が生じる。このような回収原料を用いると、発泡ブロー成形性が低下し、良好な発泡成形体を得ることがより困難なものとなる。

しかし、本発明によれば、基材樹脂として回収原料（C）を、樹脂（A）及び樹脂（B）と組合わせて用いることにより、回収原料（C）として熔融張力が低い回収原料を使用した場合や、メルトフローレイトの高い回収原料を使用した場合であっても、発泡ブロー成形性に優れ、低見掛け密度で良好な発泡成形体を得ることができる。

[0035] 熔融張力は、例えば株式会社東洋精機製作所製のキャピログラフ 1 D 等の測定装置を用いて測定することができる。まず、シリンダー径 9.55 mm、長さ 350 mm のシリンダーに、ノズル径 2.095 mm、長さ 8.0 mm のオリフィスをセットする。シリンダー及びオリフィスの設定温度を 230℃とし、ポリプロピレン系樹脂試料の必要量を該シリンダー内に入れ、4 分間放置して樹脂試料の熔融樹脂を形成する。次に、ピストン速度を 10 mm/分として熔融樹脂をオリフィスから紐状に押出して、この紐状物を直径 4.5 mm の張力検出用プーリーに掛け、4 分で引き取り速度が 0 mm/分から 200 mm/分に達するように一定の増速で引取り速度を増加させながら引取りローラーで紐状物を引取る。この操作により紐状物を破断させ、紐状物が破断する直前の張力の極大値を得る。ここで、引取り速度が 0 mm/分から 200 mm/分に達するまでの時間を 4 分とした理由は、樹脂の熱劣化を抑えるとともに得られる値の再現性を高めるためである。上記操作を異なる試料を使用し、計 10 回の測定を行い、10 回で得られた極大値の最も大きな値から順に 3 つの値と、極大値の最も小さな値から順に 3 つの値を除き、残った中間の 4 つの極大値を相加平均して得られた値を本発明方法における熔融張力（mN）とする。

[0036] 但し、上記した方法で熔融張力の測定を行い、引取り速度が 200 mm/分に達しても紐状物が切れない場合には、引取り速度を 200 mm/分の一定速度にして得られる熔融張力（mN）の値を採用する。詳しくは、上記測定と同様にして、熔融樹脂をオリフィスから紐状に押出して、この紐状物を張力

検出用プーリーに掛け、4分間で0 m／分から200 m／分に達するように一定の増速で引取り速度を増加させる。回転速度が200 m／分に到達してから熔融張力のデータの取り込みを開始し、30秒後にデータの取り込みを終了する。この30秒の間に得られたテンション荷重曲線から得られたテンション最大値（Tmax）とテンション最小値（Tmin）の平均値（Tave）を本発明方法における熔融張力とする。ここで、上記Tmaxとは、上記テンション荷重曲線において、検出されたピーク（山）値の合計値を検出された個数で除した値であり、上記Tminとは、上記テンション荷重曲線において、検出されたディップ（谷）値の合計値を検出された個数で除した値である。尚、上記測定において熔融樹脂をオリフィスから紐状に押出する際には、紐状物に、できるだけ気泡が入らないようにして測定を実施するものとする。

[0037] 本明細書におけるポリプロピレン系樹脂のメルトフローレイト（MFR）は、JIS K 7210-1:2014の試験方法A法により測定されるメルトマスフローレイトを意味し、試験温度230℃、荷重2.16 kgの条件を採用する。

[0038] 本明細書において、融点は、JIS K 7121-1987に基づき、熱流束示差走査熱量測定により求められる融解ピーク温度を意味する。試験片の状態調節として、「（2）一定の熱処理を行った後、融解温度を測定する場合」を採用し、このときの冷却速度として毎分10℃を採用する。融解温度を測定する際の加熱速度として毎分10℃を採用する。なお、融解ピークが2つ以上現れる場合は、最も面積の大きな融解ピークの頂点の温度を融点とする。

[0039] 本明細書において、結晶化温度は、JIS K 7122-1987に基づき、熱流束示差走査熱量測定により求められる結晶化ピーク温度を意味する。冷却速度として毎分10℃を採用する。なお、結晶化発熱ピークが2つ以上現れる場合には、最も面積の大きな結晶化ピークの頂点の温度を結晶化温度とする。

[0040] 次に、本発明において使用する基材樹脂の配合量について説明する。

前記分岐状ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の配合量は、前記基材樹脂１００重量％に基づき５重量％以上２０重量％未満である。該配合量が多すぎると、製造コストが十分に低減されず、本発明の目的を達成できないおそれがある。かかる観点から、該配合量の上限は、基材樹脂中の１５重量％であることが好ましく、より好ましくは１３重量％である。一方、該配合量が少なくなりすぎると、基材樹脂の発泡性が低下して、良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、該配合量の下限は、基材樹脂中の６重量％であることが好ましく、より好ましくは７重量％である。

[0041] 前記回収原料（Ｃ）の配合量は、前記基材樹脂１００重量％に基づき６５重量％を超え９０重量％以下である。該配合量が多すぎると、基材樹脂の発泡性が低下して、低見掛け密度の良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、該配合量の上限は、基材樹脂中の８７重量％であることが好ましく、より好ましくは８５重量％である。該配合量が少なすぎると、製造コストが十分に低減されず、本発明の目的を達成することができないおそれがある。かかる観点から、該配合量の下限は、基材樹脂中の７０重量％であることが好ましく、より好ましくは７５重量％である。

[0042] さらに、本発明においては、分岐状ポリプロピレン系樹脂（Ａ）の配合量の、直鎖状ポリプロピレン系樹脂（Ｂ）の配合量に対する重量比（Ａ：Ｂ）が、８０：２０～４０：６０である。樹脂（Ｂ）の配合量が少なすぎると、製造コストが十分に低減されないおそれがある。該配合量が多すぎると、基材樹脂の発泡性が低下して、良好な発泡成形体を得ることができなくなるおそれがある。かかる観点から、該比（Ａ：Ｂ）は、７５：２５～４５：５５であることが好ましい。

[0043] 本発明においては、本発明の目的効果を阻害しない範囲で、基材樹脂には、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂や、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーを配合することができる。特に、オレフィン系熱可塑性エラス

トマーを添加することにより、低温度の発泡成形体の耐衝撃性を向上させることができる。

[0044] オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリプロピレン系樹脂からなるハードセグメントと、エチレン-プロピレンゴムなどのエチレン系ゴム（ジエン成分等を含んでも良い）からなるソフトセグメントにより構成される混合物、ポリエチレンブロックからなるハードセグメントとエチレン/ α -オレフィン共重合体ブロックからなるソフトセグメントとのブロック共重合体、エチレン/ α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

[0045] 市販品として入手可能なオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）としては、商品名「サーモラン」（三菱化学社製）、商品名「ミラストマー」（三井化学社製）、商品名「住友TPE」（住友化学工業社製）、商品名「インフューズ」（ダウ・ケミカル社製）、商品名「キャタロイ Adflex Q100F」（サンアロマー社）などが挙げられる。

[0046] 基材樹脂中の熱可塑性エラストマーの総配合量は、本発明の目的効果を阻害しない範囲において、上記効果を発揮するために必要な量を適宜添加することができる。その総配合量は、前記基材樹脂100重量%に基づき、5～25重量%となるように配合することが好ましく、より好ましくは10～20重量%であり、さらに好ましくは12～18重量%である。回収原料（C）が熱可塑性エラストマーを含む場合、回収原料（C）に含まれる熱可塑性エラストマーの量と、基材樹脂に新たに配合する熱可塑性エラストマーの量とが、上記総配合量の範囲となるように、新たに配合する熱可塑性エラストマーの配合量を調整すればよい。具体的には、15重量%の熱可塑性エラストマーを含む回収原料（C）を基材樹脂に80重量%配合する場合、基材樹脂中の熱可塑性エラストマーの配合量を15重量%にするには、新たに3重量%の熱可塑性エラストマーを基材樹脂に配合すればよい。

[0047] 本発明においては、基材樹脂を物理発泡剤と共に混練してなる発泡性溶融樹脂をダイから押出して発泡させることにより発泡パリソンが形成される。

該物理発泡剤としては、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン

、ノルマルペンタン、イソペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、塩化メチル、塩化エチル等の塩化炭化水素、1, 1, 1, 2-テトラフロロエタン、1, 1-ジフロロエタン等のフッ化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等の脂肪族エーテル、メチルアルコール、エチルアルコール等の脂肪族アルコール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートなどの有機系物理発泡剤、二酸化炭素、窒素、空気、水等の無機系物理発泡剤、炭酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、アゾジカルボンアミド等の分解型化学発泡剤が挙げられる。これらの発泡剤は、混合して用いることもできる。

[0048] 無機系物理発泡剤を用いて発泡パリソン1を形成すると、該発泡剤が急激に気化し発泡が素早く完了すること、該発泡剤が樹脂中に殆ど或いは全く残存しなくなることにより樹脂が可塑化されることがないので、有機系物理発泡剤を使用して得られたものと比較すると、ブロー成形性に優れた発泡パリソンが得られる。

[0049] 上記観点から、前記した発泡剤の中でも無機系物理発泡剤を用いることが好ましく、二酸化炭素を含む無機系物理発泡剤を用いることがより好ましく、二酸化炭素のみからなる物理発泡剤を用いることがさらに好ましい。

[0050] 本発明方法において、物理発泡剤として二酸化炭素を含む発泡剤を使用する場合、二酸化炭素を物理発泡剤100モル%に対して20～100モル%含有することが好ましく、50～100モル%含有することがより好ましく、70～100モル%含有することがさらに好ましい。二酸化炭素の含有量が上記範囲内であると、気泡径が小さく、かつ独立気泡率が高い発泡成形体を得ることができる。

[0051] 物理発泡剤の添加量は、基材樹脂1kg当り0.05～0.8モルであることが好ましく、0.1～0.5モルであることがより好ましい。

[0052] 前記発泡パリソンを構成する基材樹脂には、気泡調整剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、赤外線反射剤、難燃剤、流動性向上剤、耐候剤、着色剤、熱

安定剤、酸化防止剤、充填剤等の各種添加剤を必要に応じて添加しても良い。

[0053] 次に、本発明方法により得られる発泡成形体の物性について、平均厚み、見掛け密度、独立気泡率の順で説明する。

[0054] (平均厚み)

本発明の発泡成形体の平均厚みは、目的とする発泡成形体の形状により異なるが、通常好ましくは1～10 mmであり、より好ましくは1.2～7 mmであり、さらに好ましくは1.5～5 mmである。平均厚みが上記範囲内であれば、軽量性と機械的強度とのバランスに優れる発泡成形体となる。

[0055] 本発明において、平均厚みは次のようにして測定される。

発泡成形体の長手方向中央部および長手方向両端部付近、さらに中央部と両端部との中間部の計5箇所の長手方向に対する垂直断面に対して行い、各垂直断面の周方向において等間隔に6箇所の垂直断面の厚み方向の厚み（肉厚）の測定を行い、得られた30箇所の厚みの最大値と最小値を除く28箇所の厚みの算術平均値を発泡中空成形体の平均厚みとする。

[0056] (見掛け密度)

本発明による発泡成形体の見掛け密度は、特に制限はないが、好ましくは0.10～0.35 g/cm³である。該見掛け密度が上記範囲内であると、圧縮応力等の機械的強度を維持しつつ、発泡体特有の軽量性、断熱性等に優れる発泡成形体となる。特に本発明方法によれば、0.1～0.35 g/cm³の低見掛け密度の発泡成形体を得ようとする場合にも、安定して発泡成形体を製造することができる。

[0057] 本発明において、見掛け密度の測定は次のように行う。

見掛け密度は、発泡成形体の重量（g）を、発泡成形体の体積（cm³）で割って求められる。発泡成形体を水の入った目盛り線の付いた容器中に沈めて水位の上昇を測定する方法（水没法）により、発泡成形体の体積を求めることができる。

[0058] (独立気泡率)

発泡成形体の独立気泡率は、断熱性や機械的物性等の面から、60%以上であることが好ましく、65%以上であることより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

[0059] 本発明において、独立気泡率の測定は次のように行う。

得られた発泡成形体から試験片を切り出し、ASTM D2856-70（1976年再認定）の（手順C）により V_x を求め、次式により算出する。なお、気泡の潰れた部分は測定の対象から除くこととする。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = (V_x - V_a (\rho_f / \rho_s)) \times 100 / (V_a - V_a (\rho_f / \rho_s))$$

V_x ; 試験片の実容積（独立気泡部分の容積と基材樹脂部分の体積との和）（ cm^3 ）

V_a ; 試験片の外形寸法から求められる試験片の見掛けの体積（ cm^3 ）

ρ_f ; 試験片の見掛け密度（ g / cm^3 ）

ρ_s ; 試験片の基材樹脂の密度（ g / cm^3 ）

[0060] 本発明により得られる発泡成形体は、ダクト、タンク、容器、パレット等に好ましく使用される。

実施例 1

[0061] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0062] 実施例、比較例において、発泡成形体の製造に用いた樹脂を次に示す。各樹脂の物性値は表1に示す。

[0063] (a) 分岐状ポリプロピレン系樹脂

略称「WB140」：ボレアリス社製「ホモポリプロピレン（商品名：WB140）」

[0064] (b) 直鎖状ポリプロピレン系樹脂

(1) 略称「J106G」：株式会社プライムポリマー製ホモポリプロピレン「J106G」

(2) 略称「J105G」：株式会社プライムポリマー製ホモポリプロピレ

ン「J105G」

(3) 略称「J700GP」：株式会社プライムポリマー製ホモポリプロピレン「J700GP」

(4) 略称「J-721GR」：株式会社プライムポリマー製プロピレン-エチレンランダム共重合体「J-721GR」

(5) 略称「J226T」：株式会社プライムポリマー製プロピレン-エチレンランダム共重合体「J226T」

[0065]

[表1]

	溶融張力(23 0℃)	MFR(230℃、2.16k g)		融点T _m	結晶化温度T _c	T _m A—T _m B	T _j A—T _j B
		g/10分					
樹脂 (A)		mN		℃	℃	℃	℃
	WB140	390	1.7	159	129	—	—
樹脂 (B)	J106G (実施例1～4で使用)	3	15	162	121	-3	8
	J105G (実施例5で使用)	4	9	162	119	-3	10
	J700GP (比較例1で使用)	3	9	164	116	-5	13
	J-721GR (比較例2で使用)	6	11	153	124	6	5
	J226T (比較例3、4で使用)	4	20	133	118	26	11

[0066] (c) 熱可塑性エラストマー

(1) 略称「Q100F」：サンアロマー株式会社製オレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)「キャタロイAdflex Q100F」(メルトフローレイト0.6g/10min(230℃、荷重2.16kg)、溶融張力40mN(230℃))

[0067] (d) 回収原料(C)

表2に示す分岐状ポリプロピレン系樹脂と直鎖状ポリプロピレン系樹脂とを表2に示す配合比(重量比)で混合してバージンのポリプロピレン原料とし、該バージンのポリプロピレン原料85重量部に対し、Q100F(TPO)15重量部を配合し、配合した原料を用いて後述する実施例・比較例と同様な条件で発泡成形体1を作製した。

次に、前記発泡成形体1を粉碎し、この粉碎物を押出機に供給して230℃で混練して溶融樹脂とし、該溶融樹脂を押出してリペレット化して回収原料(1)とした。

次に、前記回収原料(1)80重量%と、前記バージンのポリプロピレン原料17重量%、Q100F(TPO)3重量%を配合し、配合した原料を用いて発泡成形体2を作製した。

次に、この発泡成形体2を上記と同様の条件でリペレット化した回収原料(2)80重量%と、前記バージンのポリプロピレン原料17重量%、Q100F(TPO)3重量%を配合し、配合した原料を用いて発泡成形体3を作製した。

次に、この発泡成形体3を上記と同様の条件でリペレット化した回収原料(3)80重量%と、前記バージンのポリプロピレン原料17重量%、Q100F(TPO)3重量%を配合し、配合した原料を用いて発泡成形体4を作製した。

[0068] 発泡成形体4を上記と同様の条件でリペレット化した回収原料(4)を、回収原料(C)として使用した。

表2に、それぞれの回収原料(C)の溶融張力、メルトフローレイトを示

す。

[0069]

[表2]

	固相原料組成										固相原料物性	
	樹脂(A)	樹脂(B)						TPQ	配合重量比 A:B	溶解力 (25℃)	MPa (50℃, 2.16×10 ⁶)	
		W9140	J108G	J108G	J700GP	J-721GR	J228T					
配合量(樹脂(A)、樹脂(B)、TPQの合計が100重量%)												
wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%						
固相原料(C)	固相原料C1 (実施例1、2で使用)	59.5	25.5	~	~	~	15	70:30	17	31		
	固相原料C2 (実施例5で使用)	51	34	~	~	~	15	80:40	14	35		
	固相原料C3 (実施例4で使用)	42.5	42.5	~	~	~	15	50:50	11	38		
	固相原料C4 (実施例5で使用)	59.5	~	25.5	~	~	15	70:30	20	24		
	固相原料C5 (比較例1で使用)	42.5	~	~	42.5	~	15	50:50	17	28		
	固相原料C6 (比較例2で使用)	42.5	~	~	~	42.5	15	50:50	24	31		
	固相原料C7 (比較例5で使用)	59.5	~	~	~	~	25.5	70:30	19	33		
	固相原料C8 (比較例4で使用)	42.5	~	~	~	~	42.5	50:50	12	40		

[0070] 実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 4

表 3 に示す樹脂 (A)、樹脂 (B)、回収原料 (C)、Q 1 0 0 F (T P O) を、表 2 に示す量配合した基材樹脂と、該基材樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 6 重量部のタルク (気泡調整剤) とを内径 6 5 m m の押出機に供給して 2 3 0 °C で混練し、物理発泡剤として表 3 に示す量の二酸化炭素 (C O₂) を押出機の途中から圧入して、さらに混練して発泡性溶融樹脂とした。

[0071] 次いで、発泡性溶融樹脂の温度を、表 3 に示す温度に調整し、押出機の下流側に設けられたアキュムレータに充填した。アキュムレータの先端に取付けた直径 7 5 m m の環状リップから、表 3 に示す平均クリアランス (m m)、吐出速度 (k g / h r) で発泡性樹脂溶融物を大気圧下に筒状に押し出しながら発泡させて、発泡パリソンを形成した。

[0072] 次に、発泡パリソンの下部をピンチした後、発泡パリソン内の中空部にブローエアを供給して発泡パリソンを膨らませつつ、発泡パリソンをダイ直下に設けられた 2 分割式の金型で挟みこんだ。型締め終了後、発泡パリソン内の中空部に、圧力 0. 1 M P a (G) のブローエアを吹き込み、同時に金型に設けた孔よりエアを吸引することにより、発泡パリソンに金型形状を賦形した。冷却後、金型を開いて成形バリ付きの発泡成形体を取り出し、発泡成形体から成形バリを取り除き、長手方向長さ 7 4 0 m m、最大周長 3 7 0 m m の中空状の発泡成形体を得た。実施例、比較例において得られた発泡成形体の物性、評価を表 4 に示す。

[0073]

[表3]

	配合										製造条件			
	基材樹脂										発泡剤:CO ₂ mol/kg	樹脂温度 ℃	吐出速度 kg/h	クリアランス mm
	樹脂(B)						固形原料(C)		TPO	配合重量比 A:B				
	樹脂(A)	J108G	J105G	J700GP	J-721GR	J228T	配合量	種類						
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%				
実施例1	11.9	5.1	-	-	-	-	80	C1	3	70:30	0.18	169	560	0.5
実施例2	11.9	5.1	-	-	-	-	80	C1	3	70:30	0.27	167	600	0.5
実施例3	10.2	8.8	-	-	-	-	80	C2	3	60:40	0.16	168	980	0.5
実施例4	8.5	8.5	-	-	-	-	80	C3	3	50:50	0.14	169	600	0.5
実施例5	11.9	-	5.1	-	-	-	80	C4	3	70:30	0.18	168	550	0.5
比較例1	8.5	-	-	8.8	-	-	80	C5	3	50:50	0.14	168	980	0.5
比較例2	8.5	-	-	-	8.5	-	80	C6	3	50:50	0.18	168	560	0.5
比較例3	11.9	-	-	-	-	5.1	80	C7	3	70:30	0.18	168	550	0.5
比較例4	8.5	-	-	-	-	8.5	80	C8	3	50:50	0.16	168	680	0.5

[0074] [表4]

	発泡成形体物性			評価		
	平均厚み	見掛け密度	独立気泡率	過大気泡	内面状態	成形性(伸び)
	mm	g/cm ³	%	—	—	—
実施例1	2.0	0.23	73	なし	○	○
実施例2	3.1	0.15	68	なし	○	○
実施例3	2.0	0.23	75	なし	○	○
実施例4	1.8	0.26	71	なし	○	○
実施例5	1.8	0.25	76	なし	○	○
比較例1	1.8	0.45	46	なし	×	×
比較例2	1.7	0.60	23	発生	○	×
比較例3	2.9	0.20	68	発生	○	○
比較例4	1.9	0.53	67	発生	○	○

[0075] 表4中、発泡成形体の各種物性測定、評価は、次のように行った。

[0076] (見掛け密度)

発泡成形体の重量 [g] を水没法により求めた発泡成形体の体積 [cm³] で除することにより、発泡成形体の見掛け密度を求めた。

[0077] (平均厚み)

発泡成形体の平均厚みを前記の方法により測定した。

[0078] (独立気泡率)

発泡成形体の長手方向両端部付近及び長手方向中央部付近から試験片をそれぞれ切り出した。各試験片について、ASTM D2856-70 (1976年再認定) の(手順C)によりV_xを測定し、前述の式により各試験片の独立気泡率を算出した。各試験片について算出された独立気泡率の算術平均値を、発泡成形体の独立気泡率とした。

[0079] (過大気泡の発生)

発泡成形体の外表面を目視にて観察し、以下の基準により過大気泡の発生状況を評価した。なお、過大気泡とは、その周囲に存在する他の気泡よりも

著しく大きな気泡を意味する。過大気泡が存在すると、発泡成形体の外観が悪くなり、また、機械的強度も低下する。

なし：発泡成形体の外表面に過大気泡がない。

発生：発泡成形体の外表面に過大気泡が発生していた。

[0080] (内面状態)

得られた発泡成形体の内側の表面を目視にて観察し、以下の基準により内面状態を評価した。発泡成形体の内側表面に気泡の破れが存在すると、発泡成形体の中空部に空気を通気させた際に風切り音が大きくなってしまう。

○：発泡成形体の内側表面に気泡の破れ等がない。

×：発泡成形体の内側表面に気泡の破れ等が観察される。

[0081] (成形性 (伸び))

得られた発泡成形体を目視にて観察し、以下の基準により成形性 (伸び) を評価した。発泡成形体に、肉厚方向に貫通する穴が開いていると、発泡成形体の機械的強度が低下する。また、発泡成形体はダクトとして使用することができないものとなる。

○：発泡樹脂の伸びが良好であり、発泡成形体にその肉厚方向に貫通する穴がない。

×：発泡樹脂の伸びが悪く、発泡成形体にその肉厚方向に貫通する穴が開いている。

符号の説明

- [0082]
- | | |
|---|----------|
| 1 | 発泡パリソン |
| 2 | ダイ |
| 3 | 分割形式の成形型 |

請求の範囲

[請求項1]

基材樹脂と物理発泡剤とを混練してなる発泡性溶融樹脂をダイから押出して発泡パリソンを形成し、該発泡パリソンをブロー成形してポリプロピレン系樹脂発泡成形体を製造する方法において、

該基材樹脂が、分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）と、直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）と、該発泡成形体の製造過程で回収された回収原料（C）とを含み、ここで、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の溶融張力（230℃）が100mNを超えると共に、メルトフローレイト（230℃、荷重2.16kg）が0.1～15g/10分であり、

該直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）の溶融張力（230℃）が30mN未満（但し、0を含まず）であると共に、メルトフローレイト（230℃、荷重2.16kg）が5～25g/10分であり、

該回収原料（C）の溶融張力（230℃）が5～50mNであると共に、メルトフローレイト（230℃、荷重2.16kg）が2～50g/10分であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の融点 $T_m A$ と、該直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）の融点 $T_m B$ との差 $[T_m A - T_m B]$ が-5～5℃であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の結晶化温度 $T_c A$ と、該直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）の結晶化温度 $T_c B$ との差 $[T_c A - T_c B]$ が0～10℃であり、

該分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の該基材樹脂中の配合量が該基材樹脂100重量%に基づき5重量%以上20重量%未満であり、該回収原料（C）の該基材樹脂中の配合量が該基材樹脂100重量%に基づき65重量%を超え90重量%以下であり、

該基材樹脂中の該分岐状ポリプロピレン系樹脂（A）の配合量の該直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）の配合量に対する重量比（A：B

）が、80：20～40：60であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔請求項2〕 前記直鎖状ポリプロピレン系樹脂（B）のメルトフローレート（230℃、荷重2.16kg）が10～25g／10分であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔請求項3〕 前記回収原料（C）の溶融張力（230℃）が5mN以上30mN未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔請求項4〕 前記物理発泡剤が、無機系物理発泡剤であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

〔請求項5〕 前記発泡成形体の見掛け密度が0.10～0.35g／cm³であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡成形体の製造方法。